



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**



**“JULIO DE MESQUITA FILHO”**

**Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais**

**Naiara Letícia Marana**

**Estudo computacional do Óxido de Zinco puro e dopado com metais de transição: *bulk*,  
superfícies, interfaces e nanotubos**

**Bauru**

**2017**

**Naiara Letícia Marana**

**Estudo computacional do Óxido de Zinco puro e dopado com metais de transição: *bulk*,  
superfícies, interfaces e nanotubos**

Defesa de Tese para obtenção do título de Doutor à  
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita  
Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Tecnologia de Materiais, área de concentração  
Química de Materiais sob a orientação do Prof. Dr.  
Julio Ricardo Sambrano.

**Bauru**

**2017**

Marana, Naiara Leticia.

Estudo computacional do Óxido de Zinco puro e dopado com metais de transição: bulk, superfícies, interfaces e nanotubos/ Naiara Leticia Marana, 2017  
194 f. : il.

Orientador: Julio Ricardo Sambrano

Tese (Doutorado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2017

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE NAIARA LETÍCIA MARANA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.**

Aos 25 dias do mês de abril do ano de 2017, às 14:30 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-Graduação da Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. JULIO RICARDO SAMBRANO - Orientador(a) do(a) Departamento de Matemática / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. MIGUEL ANGEL SAN-MIGUEL BARRERA do(a) Instituto de Química / Universidade Estadual de Campinas, Prof. Dr. ROGÉRIO CUSTÓDIO do(a) Departamento de Físico-Química / UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, Profa. Dra. IEDA MARIA GARCIA DOS SANTOS do(a) Departamento de Química / UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA, Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de NAIARA LETÍCIA MARANA, intitulada "Estudo computacional do Óxido de Zinco puro e dopado com metais de transição: bulk, superfícies, interfaces e nanotubos". Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. JULIO RICARDO SAMBRANO 

Prof. Dr. MIGUEL ANGEL SAN-MIGUEL BARRERA 

Prof. Dr. ROGÉRIO CUSTÓDIO 

Profa. Dra. IEDA MARIA GARCIA DOS SANTOS 

Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI 

**Dedico este trabalho às pessoas mais importantes da minha vida e que, sem elas, nada disso seria possível: Lucélia e Nilton.**

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente aos meus queridos pais, Lucélia Aparecida Ventura Marana e Nilton José Marana, pelo amor, apoio, dedicação incondicional, e por me mostrarem qual é a verdadeira riqueza.

À minha querida irmã, Marina, por todo amor, amizade e cumplicidade.

Ao Prof. Dr. Julio Ricardo Sambrano pela orientação, não só durante o período do doutorado, mas por todos os conselhos e auxílios desde o início de minha jornada científica.

Ao meu noivo, Jean Lucca de Sousa, pelo apoio, companheirismo, compreensão e todo o amor, que foi essencial para a finalização do presente trabalho.

Aos meus colegas do Grupo de Modelagem e Simulação Molecular: Thiago Marinho, Guilherme da Silva, Jefferson e Prof.<sup>a</sup> Prescila.

Aos Professores Dr. Felipe de Almeida La Porta e Dr. Anderson dos Reis Albuquerque, pela ajuda e sugestões nos artigos publicados.

À Prof. Silvia Maria Casassa, pela ajuda com os cálculos de análise topológica, orientação durante o doutorado sanduíche e colaboração em artigos.

Aos membros da banca de defesa: Profa. Dra. Ieda Maria Garcia dos Santos, Prof. Dr. Luis Vicente de Andrade Scalvi, Prof. Dr. Miguel Angel San-Miguel Barrera e Prof. Dr. Rogério Custódio.

As seguintes agências de fomento pelos auxílios concedidos CNPq (46126-4), CAPES PROCAD (88881068492/2014-01), e FAPESP (2013/07296-2 e 2016/07476-9).

À FAPESP pelas bolsas concedidas (Processos 2013/19713-7 e 2016/07954-8).

Muito Obrigada!

*Mariana Lucélia Marana*

**“Lembre-se que as pessoas podem tirar tudo de você, menos o seu conhecimento.”**

**ALBERT EINSTEIN**

MARANA, N. L. Estudo computacional do Óxido de Zinco puro e dopado com metais de transição: *bulk*, superfícies, interfaces e nanotubos. 2017. 193f. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2017.

**RESUMO:** A química computacional tem se mostrado uma ferramenta muito útil no meio científico e tem sido cada vez mais utilizada na pesquisa de novos materiais. Dentre os muitos sistemas estudados com o auxílio da química computacional, destaca-se o óxido de zinco (ZnO), muito utilizado em diversos dispositivos eletrônicos tais como, sensores, células solares, diodos de emissão de luz UV e diodos a laser. À temperatura e pressão ambientes, a estrutura cristalina mais estável do ZnO é hexagonal do tipo wurtzita, na qual os átomos de zinco estão coordenados a quatro átomos de oxigênio. Devido a coordenação tetraédrica e falta de centro de simetria dessa estrutura, o ZnO apresenta propriedades piezoelétricas podendo ser aplicado em sensores piezoelétricos, por exemplo. Atualmente, existem muitos trabalhos científicos relacionados com o ZnO, porém o número de trabalhos teóricos em relação aos trabalhos experimentais ainda é pequeno. Neste sentido, este projeto teve como objetivo a análise das propriedades do ZnO em três morfologias diferentes, *bulk*, superfícies e nanotubos, aplicando as principais técnicas de modelagem computacional aplicada ao estado sólido tais como escolha do funcional de densidade e funções de base, otimização da geometria, dopagem por substituição de átomos, cálculo de constantes elásticas e piezoelétricas, simulação de pressão hidrostática aplicada a célula unitária, secção do *bulk* para gerar superfícies, substituição de átomos para formar interfaces, nanotubos e adsorção de moléculas nos nanotubos. Os cálculos foram realizados aplicando-se a Teoria do Funcional de Densidade, com o auxílio do programa CRYSTAL14, utilizando o funcional híbrido B3LYP, com o conjunto de funções de base *all-electron*. A metodologia aplicada conserva a periodicidade dos sistemas cristalinos (1D para nanotubos, 2D para superfícies ou 3D para *bulk*), em que os blocos de construção são compostos por células unitárias e podem ser replicados pelo operador de simetria. As análises topológicas foram realizadas aplicando-se a Teoria Quântica de átomos em Moléculas de Bader. Após a escolha do nível de teoria, as propriedades estruturais, eletrônicas, vibracionais, topológicas e constantes elásticas e piezoelétricas foram analisadas para o *bulk*. Partindo da estrutura otimizada, os átomos de zinco foram substituídos por  $Mn^{2+}$  e  $Al^{3+}$ , simulando sistemas dopados. Paralelamente, foi realizado o estudo do comportamento das constantes elásticas e piezoelétricas em função da variação de pressão hidrostática, que mostrou a resposta piezoelétrica do ZnO aumenta em função da pressão. Após o estudo do *bulk*, as superfícies (10 $\bar{1}0$ ), (11 $\bar{2}0$ ) e (0001) foram analisadas e estudadas através de sua energia superficial, propriedades estruturais, eletrônicas e topológicas. A partir da monocamada da superfície (0001), os nanotubos *armchair*, *zigzag* e *quiral* foram gerados e estudados de acordo com sua obtenção, estabilidade e diferentes propriedades. A adsorção de moléculas de  $NH_3$  à parede dos nanotubos *armchair* e *zigzag* foi estudada onde foram investigadas as alterações nas propriedades decorrentes da adsorção, mostrando que os nanotubos de ZnO são possíveis de serem aplicados em sensores de gás amônia. Por fim, o estudo de sistemas com interface ZnO/GaN foram estudadas para as superfícies (10 $\bar{1}0$ ) e (11 $\bar{2}0$ ) e nanotubos *armchair* e *zigzag*. Ao final, concluiu-se que os sistemas de interface podem ser aplicados em LEDs, por exemplo, pois o controle de espessura e material pertencente à camada externa da interface leva a diferentes emissões no espectro eletromagnético, indo do UVA ao Verde. Com este estudo, pretendeu-se investigar o máximo das três morfologias do ZnO na fase wurtzita e sugerir algumas possíveis aplicações.

**Palavras-chave:** ZnO, DFT, dopagem, nanotubo, interfaces, superfícies



MARANA, N. L. Computational study of pure Zinc Oxide and doped with transition metals: bulk, surfaces, interfaces and nanotube. 2017. 193p. Thesis (Doctor in Material Science) - UNESP, Bauru, 2017.

**ABSTRACT:** Computational chemistry has proved to be a very useful tool in the scientific field and has been increasingly used in the research of new materials. Among the many systems studied with the aid of computational chemistry, we highlight zinc oxide (ZnO), widely used in many electronic devices such as sensors, solar cells, UV light emitting diodes and laser diodes. At room temperature and pressure, the most stable crystalline structure of ZnO is hexagonal of the wurtzite type, in which the zinc atoms are coordinated to four oxygen atoms. Due to the tetrahedral coordination and lack of center of symmetry of this structure, the ZnO presents piezoelectric properties and can be applied in piezoelectric sensors, for example. Currently, there are many papers related to ZnO, however the number of theoretical articles in relation to the experimental works are still small. In this sense, this project aimed the analysis of ZnO properties in three different morphologies, bulk, surfaces and nanotubes, applying the main techniques of computational modeling to solid state such as the choice of density functional and basic functions, optimization of geometry, doping by atom replacement, calculation of elastic and piezoelectric constants, hydrostatic pressure simulation applied to unit cell, bulk section to generate surfaces, replacement of atoms to form interfaces, nanotubes and adsorption of molecules in nanotubes. The calculations were performed applying the Density Functional Theory, with the help of the CRYSTAL14 program, using the hybrid function B3LYP, with the set of all-electron base functions. The applied methodology preserves the periodicity of the crystalline systems (1D for nanotubes, 2D for surfaces or 3D for bulk), in which the building blocks are composed of unit cells and can be replicated by the symmetry operator. The topological reviews were performed applying the Quantum Theory of atoms in Bader's Molecules. After choosing the level of theory, the structural, electronic, vibrational, topological and elastic and piezoelectric constants were analyzed for bulk. From the optimized structure, the zinc atoms were replaced by  $Mn^{2+}$  and  $Al^{3+}$ , simulating doped systems. In parallel, a study of the behavior of the elastic and piezoelectric constants was conducted due to the hydrostatic pressure variation, which showed that the piezoelectric response of ZnO increases according to the pressure. After the bulk study, the surfaces  $(10\bar{1}0)$ ,  $(11\bar{2}0)$  and  $(0001)$  were analyzed and studied through their surface energy, structural, electronic and topological properties. From the surface monolayer  $(0001)$ , the armchair, zigzag and chiral nanotubes were generated and studied according to their obtainment, stability and different properties. The adsorption of  $NH_3$  molecules to the wall of the armchair and zigzag nanotubes was studied and an investigation of the changes in the adsorption properties was carried out, showing that ZnO nanotubes are possible to be applied in ammonia gas sensors. Finally, the study of systems with ZnO/GaN interface was conducted for the surfaces  $(10\bar{1}0)$  and  $(11\bar{2}0)$ , and armchair and zigzag nanotubes. At the end, it was concluded that the interface systems can be applied in LEDs, for example, because the control of thickness and material belonging to the outer layer of the interface leads to different emissions in the electromagnetic spectrum, going from UVA to green. This study aimed to investigate the maximum of three ZnO morphologies in the wurtzite phase and to suggest some possible applications.

**Keywords:** ZnO, DFT, doping, nanotube, interface, surface

## Lista de Figuras

Figura 1: Células primitivas do ZnO: (a) wurtzita, (b) blenda e (c) <i>rocksalt</i> .....	24
Figura 2: Redes de Bravais .....	40
Figura 3: Zona de Brillouin para a estrutura wurtzita do ZnO .....	42
Figura 4: Representação da formação de bandas em sólidos .....	42
Figura 5: Esquema representativo de materiais condutores ( $T = 0K$ ) em função das bandas de energia, em que BV refere-se à Banda de Valência e, BC à banda de condução. A parte sombreada refere-se à região ocupada por elétrons.....	45
Figura 6: Dois tipos de semicondutores ( $T = 0K$ ): a) intrínseco e b) impureza .....	45
Figura 7: (a) Densidade de estados (DOS) projetada sobre os átomos de zinco e oxigênio e (b) estrutura de bandas .....	46
Figura 8: Ilustração dos vetores e componentes cartesianas juntamente com sua matriz. ....	49
Figura 9: Deformação da célula hexagonal do ZnO, quando a tensão $\epsilon$ é aplicada. ....	50
Figura 10: Constantes elásticas representadas pela matriz de deformação e a deformação sofrida pela aplicação da força. (a) $C_{11}$ – eixo $x$ , (b) $C_{33}$ – eixo $z$ , (c) $C_{44}$ – $yz$ , (d) $C_{12}$ – $xy$ e (e) $C_{13}$ – $xz$ .....	51
Figura 11: Resumo dos pontos críticos analisados e propriedades do ponto crítico da ligação. ....	56
Figura 12: Fluxograma das etapas realizadas no presente trabalho.....	59
Figura 13: Estrutura cristalina do ZnO-wurtzita.....	60
Figura 14: Superfícies estudadas da estrutura hexagonal wurtzita do ZnO. ....	62
Figura 15: Quiralidades dos nanotubos (a) <i>armchair</i> , (b) quiral e (c) <i>zigzag</i> . ....	64
Figura 16: Representação da obtenção de nanotubo a partir da superfície. ....	65
Figura 17: Estrutura otimizado do <i>bulk</i> de ZnO. ....	75
Figura 18: Estrutura de bandas e Densidade de Estados (DOS) para a estrutura wurtzita aplicando-se o funcional B3LYP.....	76

Figura 19: Espectros (a) Infravermelho e (b) Raman do ZnO <i>bulk</i> .....	77
Figura 20: Representação da supercélula de ZnO dopada (a) 1,56%at e (b) 6,25%at. ....	78
Figura 21: (a) Estruturas de bandas e (b) DOS do ZnO:6,25at%Mn. ....	78
Figura 22: (a) Estruturas de bandas e (b) DOS do ZnO:1,56at%Al. ....	79
Figura 23: (a) Parâmetros de rede e $E_{gap}$ , (b) constantes elásticas e (c) constantes piezoelétricas em função da pressão.....	82
Figura 24: Diferença da densidade eletrônica de carga do cristal menos a sobreposição atômica, (a) 0 GPa, (b) 7,5 GPa e (c) 12,5 GPa. Linhas contínuas, ponto-traço e traço representam valores positivos, zero e negativos. A escala logarítmica utilizada foi de -0.1 a 0.1. ....	86
Figura 25: Estruturas de bandas do ZnO sob pressão (a) 0,0 GPa, (b) 2,5 GPa, (c) 5,0 GPa, (d) 7,5GPa, (e) 10,0 GPa e (f) 12,5 GPa. ....	87
Figura 26: DOS do ZnO sob pressão (a) 0,0 GPa, (b) 2,5 GPa, (c) 5,0 GPa, (d) 7,5GPa, (e) 10,0 GPa e (f) 12,5 GPa.....	89
Figura 27: Espectros de (a) Infravermelho e (b) Raman do ZnO sob pressão. ....	91
Figura 28: Superfícies de ZnO estudadas. ....	95
Figura 29: Estrutura de bandas e DOS para as superfícies (a) e (b) (1010); (c) e (d) (1120); (e) e (f) (0001).....	97
Figura 30: (a) Morfologias do ZnO calculada pelo método de Wulff (b) comparação da morfologia obtida com cristal de ZnO.....	99
Figura 31: Nanotubos de camada simples de ZnO. ....	105
Figura 32: Energia <i>strain</i> , de formação e <i>band gap</i> em função do diâmetro para SWZnONT (a) <i>armchair</i> , (b) <i>zigzag</i> e (c) quiral. ....	107
Figura 33: Laplaciano da densidade eletrônica no plano contendo átomos de oxigênio para (a) superfície de monocamada (0001), (b) (24,24), (c) (4,4), (d) (24,0) e (e) (4,0). A escala logarítmica adotada está entre -8,0 e 8,0 u.a. A linha contínua em vermelha e pontilhada em azul indicam os níveis positivos e negativos, respectivamente. ....	110
Figura 34: Estruturas de bandas para (a) <i>bulk</i> , (b) superfície de monocamada (0001), e para os SWZnONTs (c) (20,20), (d) (15,0) e (e) (8,5).....	111

Figura 35: Densidades de estados para (a) <i>bulk</i> , (b) superfície de monocamada (0001), e para os SWZnONTs (c) (20,20), (d) (15,0) e (e) (8,5). .....	113
Figura 36: Mapa de densidade de carga para os SWZnONTs (a) (20, 20), (b) 15, 0) e (c) (8,5). .....	115
Figura 37: Mapa de potencial eletrostático para os SWZnONTs (a) (20, 20), (b) 15, 0) e (c) (8,5).....	115
Figura 38: Espectros vibracionais para o nanotubo (12, 12): (a) Infravermelho e (b) Raman. ....	116
Figura 39: Espectros vibracionais para o nanotubo (12, 0): (a) Infravermelho e (b) Raman. ....	117
Figura 40: Espectros vibracionais para o nanotubo (8,5): (a) Infravermelho e (b) Raman. ....	117
Figura 41: Espectros vibracionais para superfície de monocamada (0001): (a) Infravermelho e (b) Raman. ....	118
Figura 42: Adsorção de NH <sub>3</sub> em diferentes sítios e recobrimento para os nanotubos <i>armchair</i> (a) (1) Modelo A – Zn <sub>AX</sub> -NH <sub>3</sub> , (2) Modelo B – Zn <sub>Eq</sub> -NH <sub>3</sub> , (3) Modelo C – O-HNH <sub>2</sub> , (4) Modelo D – O-HNH <sub>2</sub> , adsorção simultânea (b) (5) ambos Zn <sub>Eq</sub> , (6) Zn <sub>Eq</sub> e Zn <sub>AX</sub> , e (7) ambos Zn <sub>AX</sub> , e <i>zigzag</i> (c) (8) Modelo E – Zn-NH <sub>3</sub> , (9) Modelo F – O-NH <sub>2</sub> e (10) Modelo G – O-HNH <sub>2</sub> . ....	119
Figura 43: Deformação do nanotubo <i>armchair</i> após a adsorção de NH <sub>3</sub> (a) 1, (b) 2 (c) 4, (d) 5 e (e) 10 moléculas de NH <sub>3</sub> .....	120
Figura 44: Deformação do nanotubo <i>zigzag</i> após a adsorção de NH <sub>3</sub> (a) 1, (b) 2 (c) 4, (d) 5 e (e) 10 moléculas de NH <sub>3</sub> .....	121
Figura 45: Estruturas de bandas para os nanotubos <i>armchair</i> (a) (10, 10) puro, (b) 10NH <sub>3</sub> @ZnONT, e <i>zigzag</i> (c) (20, 0) puro e (d) 10NH <sub>3</sub> @ZnONT. ....	125
Figura 46: Densidade de estados para os nanotubos <i>armchair</i> (a) (10, 10) puro, (b) 10NH <sub>3</sub> @ZnONT, e <i>zigzag</i> (c) (20, 0) puro e (d) 10NH <sub>3</sub> @ZnONT. ....	126
Figura 47: Espectros de Infravermelho da adsorção de moléculas de NH <sub>3</sub> ao ZnONT (10, 10): (a) baixa frequência, (b) alta frequência e (c) vibração da ligação Zn-N.....	128
Figura 48: Espectros de Infravermelho da adsorção de moléculas de NH <sub>3</sub> ao ZnONT (20, 0): (a) baixa frequência, (b) alta frequência e (c) vibração da ligação Zn-N.....	129

Figura 49: Plano selecionado (em amarelo) para a análise topológica de $\text{NH}_3@ZnONT$ . ....	130
Figure 50: $10\text{NH}_3@ZnONT$ (10, 10) (a) densidade eletrônica e (b) Laplaciano da densidade eletrônica no plano contendo os átomos N-Zn-O. As linhas contínuas vermelhas e tracejadas azuis indicam os níveis positivos e negativos, respectivamente. ....	133
Figure 51: $10\text{NH}_3@ZnONT$ (20, 0) (a) densidade eletrônica e (b) Laplaciano da densidade eletrônica no plano contendo os átomos N-Zn-O. As linhas contínuas vermelhas e tracejadas azuis indicam os níveis positivos e negativos, respectivamente. ....	133
Figura 52: Tipos de interface (a) tipo I e (b) tipo II. ....	137
Figura 53: Representação esquemática do alinhamento de bandas previsto para a interface ZnO/GaN tipo-II do <i>bulk</i> . ....	138
Figura 54: Estruturas de bandas (a) ZnO e (b) GaN <i>bulk</i> . ....	139
Figura 55: Densidade de estados (a) ZnO e (b) GaN <i>bulk</i> . ....	139
Figura 56: Esquema de substituição de ZnO por GaN e GaN por ZnO para formar os modelos de interfaces para as superfícies (1010) e (1120). Os números indicam a quantidade de camadas de cada material. ....	140
Figura 57: Representação esquemática do alinhamento de bandas previsto para a interface ZnO/GaN das superfícies (a) (1010) e (b) (1120). ....	143
Figura 58: Estruturas de bandas para a superfície (1010) (a) $(ZnO)_{24}$ , (b) $(GaN)_4/(ZnO)_{16}/(GaN)_4$ , (c) $(GaN)_6/(ZnO)_{12}/(GaN)_6$ , (d) $(GaN)_8/(ZnO)_8/(GaN)_8$ , (e) $(GaN)_{10}/(ZnO)_4/(GaN)_{10}$ , (f) $(GaN)_{24}$ , (g) $(ZnO)_4/(GaN)_{16}/(GaN)_4$ , (h) $(ZnO)_6/(GaN)_{12}/(ZnO)_6$ , (i) $(ZnO)_8/(GaN)_8/(ZnO)_8$ e (j) $(ZnO)_{10}/(GaN)_4/(ZnO)_{10}$ . ....	145
Figura 59: Estruturas de bandas para a superfície (1120) (a) $(ZnO)_{24}$ , (b) $(GaN)_4/(ZnO)_{16}/(GaN)_4$ , (c) $(GaN)_6/(ZnO)_{12}/(GaN)_6$ , (d) $(GaN)_8/(ZnO)_8/(GaN)_8$ , (e) $(GaN)_{10}/(ZnO)_4/(GaN)_{10}$ , (f) $(GaN)_{24}$ , (g) $(ZnO)_4/(GaN)_{16}/(GaN)_4$ , (h) $(ZnO)_6/(GaN)_{12}/(ZnO)_6$ , (i) $(ZnO)_8/(GaN)_8/(ZnO)_8$ e (j) $(ZnO)_{10}/(GaN)_4/(ZnO)_{10}$ . ....	147
Figura 60: DOS para a superfície (1010) (a) $(ZnO)_{24}$ , (b) $(GaN)_4/(ZnO)_{16}/(GaN)_4$ , (c) $(GaN)_6/(ZnO)_{12}/(GaN)_6$ , (d) $(GaN)_8/(ZnO)_8/(GaN)_8$ , (e) $(GaN)_{10}/(ZnO)_4/(GaN)_{10}$ , (f) $(GaN)_{24}$ , (g) $(ZnO)_4/(GaN)_{16}/(GaN)_4$ , (h) $(ZnO)_6/(GaN)_{12}/(ZnO)_6$ , (i) $(ZnO)_8/(GaN)_8/(ZnO)_8$ e (j) $(ZnO)_{10}/(GaN)_4/(ZnO)_{10}$ . ....	148

Figura 61: DOS para a superfície (1120) (a) $(\text{ZnO})_{24}$ , (b) $(\text{GaN})_4/(\text{ZnO})_{16}/(\text{GaN})_4$ , (c) $(\text{GaN})_6/(\text{ZnO})_{12}/(\text{GaN})_6$ , (d) $(\text{GaN})_8/(\text{ZnO})_8/(\text{GaN})_8$ , (e) $(\text{GaN})_{10}/(\text{ZnO})_4/(\text{GaN})_{10}$ , (f) $(\text{GaN})_{24}$ , (g) $(\text{ZnO})_4/(\text{GaN})_{16}/(\text{GaN})_4$ , (h) $(\text{ZnO})_6/(\text{GaN})_{12}/(\text{ZnO})_6$ , (i) $(\text{ZnO})_8/(\text{GaN})_8/(\text{ZnO})_8$ e (j) $(\text{ZnO})_{10}/(\text{GaN})_4/(\text{ZnO})_{10}$ .	150
Figura 62: Esquema representativo da relação entre a quantidade de camadas da interface ZnO/GaN e a emissão no espectro eletromagnético (a) (1010) e (b) (1120).	152
Figura 63: Mapas do Laplaciano aplicado a densidade eletrônica ( $\nabla^2\rho$ ) com suas respectivas trajetórias e pontos críticos das ligações (a) ZnO – (1010), (b) GaN – (1010), (c) $(\text{GaN})_6/(\text{ZnO})_{12}/(\text{GaN})_6$ – (1010), (d) $(\text{ZnO})_6/(\text{GaN})_{12}/(\text{ZnO})_6$ – (1010), (e) ZnO – (1120), (f) GaN – (1120), (g) $(\text{GaN})_6/(\text{ZnO})_{12}/(\text{GaN})_6$ – (1120) e (h) $(\text{ZnO})_6/(\text{GaN})_{12}/(\text{ZnO})_6$ – (1120).	156
Figura 64: Nanotubos ZnO e GaN de dupla-camada puros e de interface.	157
Figura 65: Estruturas de Bandas dos nanotubos <i>armchair</i> (a) DWZnONT, (b) DWGaNT, (c) ZnOGaNT e (d) GaNZnONT.	160
Figura 66: Estruturas de Bandas dos nanotubos <i>zigzag</i> (a) DWZnONT, (b) DWGaNT, (c) ZnOGaNT e (d) GaNZnONT.	161
Figura 67: Representação esquemática do alinhamento de bandas previsto para a interface ZnO/GaN para (a) superfície (0001), (b) nanotubo <i>armchair</i> e (c) nanotubo <i>zigzag</i> de dupla camada.	162
Figura 68: Densidade de estados para os nanotubos de interface (a) <i>armchair</i> e (b) <i>zigzag</i> .	163
Figura 69: Mapas do Laplaciano aplicado a densidade eletrônica ( $\nabla^2\rho$ ) com suas respectivas trajetórias e pontos críticos das ligações (a) <i>armchair</i> ZnO, (b) <i>armchair</i> GaN, (c) <i>armchair</i> ZnOGaNT, (d) <i>armchair</i> GaNZnONT, (e) <i>zigzag</i> ZnO, (f) <i>zigzag</i> GaN, (g) <i>zigzag</i> ZnOGaNT e (h) <i>zigzag</i> GaNZnONT.	166

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Parâmetros de rede ( $\text{\AA}$ ), constantes elásticas ( $C_{ij}$ ), constantes piezoelétrica ( $e_{ij}$ ) e $E_{gap}$ (eV) .....	69
Tabela 2: Parâmetros de rede ( $\text{\AA}$ ), parâmetro interno $u$ , volume ( $\text{\AA}^3$ ), constantes elásticas ( $C_{ij}$ , GPa), <i>bulk modulus</i> ( $B$ , GPa), e <i>band gap energy</i> ( $E_{gap}$ , eV) do ZnO em função da pressão ( $P$ , GPa) para a contribuição total e <i>clamped-ion</i> . .....	81
Tabela 3: Constantes piezoelétricas direta ( $e$ ) e inversa ( $d$ ) em função da pressão, para as contribuições total e <i>clamped-ion</i> . .....	84
Tabela 4: Distância de ligação (Zn-O, $\text{\AA}$ ), variação da distância de ligação ( $\% \Delta d$ ) a 0 GPa, distância de cada átomo com relação ao PC ( $\text{\AA}$ ), densidade eletrônica de carga ( $\rho(r)$ ), Laplaciano, razão $ V /G$ , grau de ligação $H/\rho(r)$ , todos em unidade atômica. As cargas de Bader ( $e_B$ ) e Hirshfeld ( $e_H$ ) (em valores absolutos) foram calculadas para os átomos de Zn e O, variação das cargas ( $\% \Delta$ ) a 0GPa. ....	86
Tabela 5: Modos ativos ( $\text{cm}^{-1}$ ) no Infravermelho e Raman para o ZnO a 0,0GPa. ....	90
Tabela 6: $E_{gap}$ (eV) e energia de superfície, $E_{sup}$ , ( $\text{J/m}^2$ ) para as superfícies do ZnO (1010), (1120) e (0001). ....	96
Tabela 7: Análise topológica da densidade eletrônica ( $\rho(r)$ ), Laplaciano ( $\nabla^2 \rho$ ), razão $ V /G$ , grau da ligação ( $H/\rho(r)$ ) e cargas de Bader para as superfícies, todos em unidade atômica. As distâncias de ligação dos átomos com relação ao PC estão descritas em $\text{\AA}$ . ....	98
Tabela 8: Número de átomos no nanotubo ( $n_{NT}$ ), diâmetro do nanotubo ( $D$ ; $\text{\AA}$ ), comprimento do nanotubo ( $L$ ; $\text{\AA}$ ), distância da ligação Zn-O ( $\text{\AA}$ ), sobreposição populacional ( $m e $ ), ângulo da ligação Zn-O-Zn ( $\theta$ , graus), cargas de Mulliken ( $Q$ ), <i>band gap energy</i> ( $E_{gap}$ ; eV), energia <i>strain</i> ( $E_{strain}$ ; eV/atom), e energia de formação ( $E_{form}$ ; eV/atom). ....	106
Tabela 9: Análise topológica da densidade eletrônica ( $\rho(r)$ ), Laplaciano ( $\nabla^2 \rho$ ), razão $V/G$ , grau da ligação ( $H/\rho(r)$ ) e cargas de Bader ( $Q$ ), todos em unidade atômica. As distâncias de ligação (Zn-O) e do PC com relação ao átomo estão descritas em $\text{\AA}$ . ....	109
Tabela 10: Distância de ligação Zn-O, N-H, e Zn-N ( $d$ , em $\text{\AA}$ ), ângulos de ligação Zn-Ô-Zn e H-N-H ( $\alpha$ , em graus) energia de distorção ( $E_{dist}$ ) e energia de adsorção ( $E_{ads}$ ) em kJ/mol, e $E_{gap}$ (eV) de $n\text{NH}_3@ZnONT$ , em que $n$ representa a quantidade de linhas de $\text{NH}_3$ adsorvidas (@)	

no nanotubo de ZnO (ZnONT). O subíndice $s$ refere-se aos átomos pertencentes ao sítio de adsorção.....	122
Tabela 11: Energias de adsorção e entalpia a 0 e 298 K, em kJ/mol.....	124
Tabela 12: Propriedades topológicas do ponto crítico da ligação para o nanotubo <i>armchair</i> puro e com moléculas de NH <sub>3</sub> (densidade de carga eletrônica ( $\rho(r)$ ), Laplaciano ( $\nabla^2\rho$ ), razão $ V /G$ , grau da ligação $H/\rho(r)$ , elipiticidade $\epsilon$ ), cargas de Bader (Q, unidade atômica) e volumes atômicos (V, unidade atômica). Subíndice $f$ refere-se ao nanotubo e moléculas de NH <sub>3</sub> isolados; $t$ , $cov$ e ligação- $H$ referem-se ao tipo de ligação: transitória, covalente e ligação de hidrogênio, respectivamente. ....	131
Tabela 13: Propriedades topológicas do ponto crítico da ligação para o nanotubo <i>zigzag</i> puro e com moléculas de NH <sub>3</sub> (densidade de carga eletrônica ( $\rho(r)$ ), Laplaciano ( $\nabla^2\rho$ ), razão $ V /G$ , grau da ligação $H/\rho(r)$ , elipiticidade $\epsilon$ ), cargas de Bader (Q, unidade atômica) e volumes atômicos (V, unidade atômica). Subíndice $f$ refere-se ao nanotubo e moléculas de NH <sub>3</sub> isolados; $t$ , $cov$ e ligação- $H$ referem-se ao tipo de ligação: transitória, covalente e ligação de hidrogênio, respectivamente.....	132
Tabela 14: Energia de superfície e $E_{gap}$ direto e indireto para as superfícies (1010) e (1120). Os subíndices indicam a quantidade de camadas de ZnO e GaN.....	142
Tabela 15: Análise topológica da densidade eletrônica ( $\rho(r)$ ), Laplaciano ( $\nabla^2\rho$ ), razão $ V /G$ , grau da ligação ( $H/\rho(r)$ ), elipiticidade ( $\epsilon$ ) e cargas de Bader para a superfície (1010), todos em unidade atômica. As distâncias do ponto crítico da ligação ao átomo estão descritas em Å. ....	153
Tabela 16: Análise topológica da densidade eletrônica ( $\rho(r)$ ), Laplaciano ( $\nabla^2\rho$ ), razão $ V /G$ , grau da ligação ( $H/\rho(r)$ ) elipiticidade ( $\epsilon$ ) e cargas de Bader para a superfície (1120), todos em unidade atômica. As distâncias do ponto crítico da ligação ao átomo estão descritas em Å. ....	154
Tabela 17: Diâmetro (d, Å), distância (Å) e ângulo ( $\alpha$ , grau) de ligação, $E_{strain}$ (eV/átomo) e $E_{gap}$ (eV) para os nanotubos <i>armchair</i> dupla-camada puros e de interface. Os átomos numerados como 1 e 2 referem-se aos átomos da camada interna, 3 e 4 aos átomos da camada externa. ....	158
Tabela 18: Diâmetro (d, Å), distância (Å) e ângulo ( $\alpha$ , grau) de ligação, $E_s$ (eV/átomo) e $E_{gap}$ (eV) para os nanotubos <i>zigzag</i> dupla-camada puros e de interface. Os átomos numerados como 1 e 2 referem-se aos átomos da camada interna, 3 e 4 aos átomos da camada externa. ....	159



Tabela 19: Análise topológica da densidade eletrônica ( $\rho(r)$ ), Laplaciano ( $\nabla^2\rho$ ), razão  $|V|/G$ , grau da ligação ( $H/\rho(r)$ ) e cargas de Bader para os nanotubos, todos em unidade atômica. As distâncias de ligação do átomo com relação ao PC estão descritas em Å..... 164

## Lista de Abreviaturas e Siglas

- B3LYP:** Funcional híbrido (Becke, 3 parâmetros; Lee-Yang-Parr)
- BC:** Banda de condução
- Bulk:** Seio da matéria condensada, onde não há efeitos de borda
- BS1:** funções de base 1
- BS2:** funções de base 2
- BV:** Banda de valência
- BZ:** *Brillouin Zone* (Zona de Brillouin)
- BSSE:** *Basis-set superposition error* (erro de sobreposição de funções de base)
- CGTO:** *Contracted GTO* (GTO contraída)
- DFT:** *Density Functional Theory* (Teoria do Funcional da Densidade)
- DOS:** Densidades de estados (*density of states*)
- DZVP:** *Double zeta valence with polarization*
- E<sub>gap</sub>:** *band gap energy*
- E<sub>form</sub>:** energia de formação
- E<sub>strain</sub>:** energia de deformação (*strain energy*)
- GaN:** Nitreto de Gálio
- GGA:** *Generalized Gradient Approximation* (Aproximação do Gradiente Generalizado)
- GTO:** *Gaussian-Type Orbitals* (Orbitais do tipo Gaussiana)
- HF:** Hartree-Fock
- HK:** Hohenberg e Kohn
- IV:** Infravermelho
- KS:** Kohn e Sham
- LCAO:** *Linear Combination of Atomic Orbitals* (Combinação Linear de Orbitais Atômicos)
- LDA:** *Local Density Approximation* (Aproximação da Densidade Local)
- LO:** Modo vibracional longitudinal óptico
- LSDA:** *Local Spin-Density Approximation* (Aproximação Spin-Densidade Local)
- NT:** nanotubo
- OA:** Orbitais atômicos
- PBE:** Funcional GGA (*Perdew-Becke-Ernzerhof*)
- PC:** Ponto crítico
- QTAIM:** Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (*quantum theory of atoms in molecules*)
- SCF:** *Self consistent field* (Campo auto-consistente)

**STO:** *Slater-Type Orbitals* (Orbitais do tipo Slater)

**SWZnONT:** nanotubos de ZnO de camada simples (*single-walled ZnO nanotube*)

**TO:** Modo vibracional transversal óptico

**TZVP:** *Triple zeta valence polarization*

**ZnO:** Óxido de Zinco

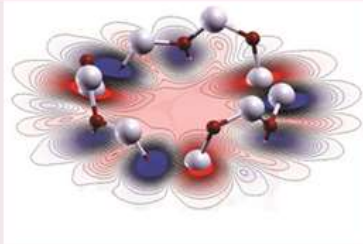
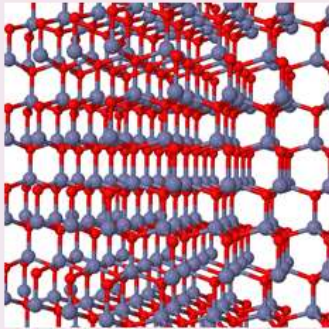
# SUMÁRIO

Capítulo 1: Introdução e Objetivos.....	23
1.    Introdução .....	24
2.    Objetivos Gerais e Específicos .....	27
Capítulo 2: Fundamentação Teórica.....	28
1.    Química Computacional .....	29
2.    Fundamentos da Química do Estado Sólido .....	39
2.1 Estruturas Cristalinas .....	39
2.2 Rede recíproca e Zona de Brillouin .....	41
2.3 Teoria de bandas .....	42
2.4 Densidades de Estados .....	45
3.    Constantes Elásticas .....	47
4.    Constantes Piezoelétricas.....	51
5.    Teoria Quântica de átomos em moléculas .....	53
Capítulo 3: Modelo e Método.....	57
1.    Delineamento do trabalho .....	58
2.    ZnO bulk .....	59
3.    Superfícies .....	61
4.    Nanotubos .....	64
5.    Método, escolha do Funcional de densidade e funções de base .....	68
Capítulo 4-6: Resultados e Discussão .....	71
Capítulo 4: ZnO <i>bulk</i> .....	72
1.    Introdução .....	73
2.    Propriedades estruturais, eletrônicas, vibracionais e topológicas .....	74
3.    ZnO bulk dopado com Mn <sup>2+</sup> e Al <sup>3+</sup> .....	77

4. Constantes Elásticas e Piezoelétricas em função da variação de Pressão .....	80
Conclusões .....	91
Capítulo 5: Superfícies .....	93
1. Introdução .....	94
2. Estudo das propriedades estruturais e eletrônicas das superfícies .....	95
Conclusões .....	101
Capítulo 6: Nanotubos de camada simples de ZnO .....	102
1. Introdução .....	103
2. Propriedades estruturais, eletrônicas, vibracionais e topológicas .....	104
3. Adsorção de moléculas NH <sub>3</sub> nos nanotubos armchair (10, 10) e zigzag (20, 0) .....	118
Conclusões .....	134
Capítulo 7: Interface ZnO/GaN .....	135
1. Introdução .....	136
2. Bulk - alinhamento de bandas .....	138
3. Superfícies (1010) e (1120) .....	139
4. Nanotubos de dupla-camada .....	157
Conclusões .....	166
Capítulo 8: Considerações Finais .....	168
Bibliografia .....	171
Apêndice A: Funções de Base .....	185
Zinco: 86-411d31G .....	185
Zinco: TZVP .....	186
Oxigênio: 8-411d1 .....	187
Oxigênio: 6-2111d1G .....	187
Oxigênio: TZVP .....	188
Nitrogênio: 6-21G* .....	189

Nitrogênio: TZVP.....	189
Hidrogênio: 5-11G* .....	190
Hidrogênio: TZVP .....	190
Enxofre: TZVP .....	191
Gálio: 86-4111d41G .....	192
Anexo I: Produção Científica no período 2013-2017.....	193
Artigos publicados .....	193
Participação em congressos e reuniões científicas .....	194

# Capítulo 1: Introdução e Objetivos



$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V\psi = E\psi$$

*Neste capítulo são abordadas as diversas aplicações e propriedades do óxido de zinco (ZnO), suas estruturas, superfícies e nanotubos, bem como as propriedades que podem ser estudadas através de programas de química quântica computacional. Ao final, os objetivos gerais e específicos deste trabalho são apresentados.*

## 1. Introdução

A química computacional tem se mostrado uma ferramenta muito útil no meio científico e tem sido cada vez mais utilizada na pesquisa de novos materiais (Alecú *et al.*, 2010; Andrés *et al.*, 2015; Chen *et al.*, 2015; Kuang *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2015; Maul *et al.*, 2016; Zhang, G. H. *et al.*, 2016), auxiliando no desenvolvimento e compreensão de suas propriedades, além de ser possível antecipar e, em muitos casos, podem ajudar a prever fenômenos não observados inicialmente ou até mesmo aqueles que não podem ser obtidos por técnicas experimentais, com o objetivo de obter um material com características mais apropriadas para uma aplicação específica.

Dentre os muitos materiais estudados com o auxílio da química computacional, o óxido de zinco (ZnO), um semicondutor tipo-*n* com *gap* direto de 3,37 eV à temperatura ambiente (Chen *et al.*, 1998), é um dos materiais óxidos mais aplicados no ramo da tecnologia devido ao interesse em suas propriedades estruturais, eletrônicas, eletro-ópticas, alta mobilidade de elétrons, condutividade térmica e piezoeletricidade, o que torna possível a sua aplicação em uma série de dispositivos eletrônicos, tais como células fotovoltaicas, células solares, diodos emissores de luz, fotodiodos, sensores, transdutores, transistores, sensores químicos, fotocatalisadores, entre outros (Ozğur *et al.*, 2010).

À temperatura e pressão ambiente, a estrutura mais estável do ZnO é hexagonal do tipo wurtzita (Figura 1a) em que cada ânion é rodeado por quatro cátions, formando um tetraedro com uma coordenação do tipo  $sp^3$ . No entanto, duas estruturas cúbicas de ZnO podem ser obtidas sob condições específicas, seja por crescimento de cristais em substratos cúbicos (blenda – Figura 1b), seja por altas pressões (*rocksalt* – Figura 1c) (Ozğur *et al.*, 2010).

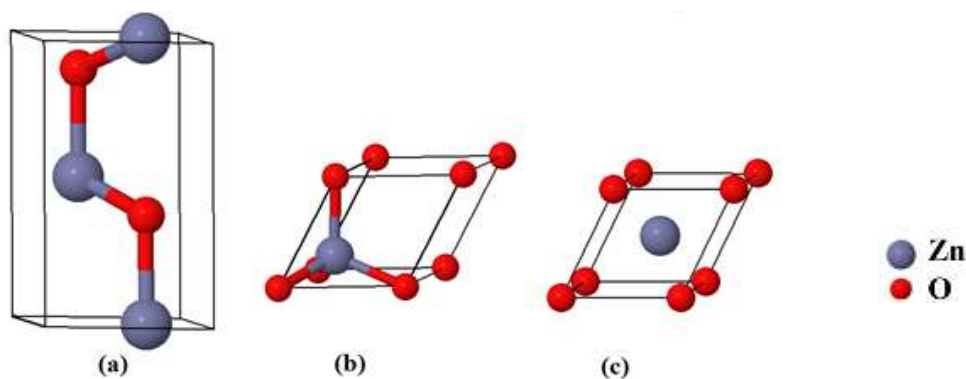


Figura 1: Células primitivas do ZnO: (a) wurtzita, (b) blenda e (c) *rocksalt*



A falta de um centro de simetria da estrutura wurtzita resulta em fortes propriedades piezoelétricas e, por consequência, o ZnO tem sido utilizado em atuadores mecânicos e sensores piezoelétricos. Hill e co-autores (Hill, 2000), se utilizaram dessas propriedades e fizeram um estudo detalhado do ZnO em que analisaram as constantes piezoelétricas em diversas temperaturas.

Devido à excitação em 60 meV, o ZnO é considerado como um material potencialmente atrativo para uso em dispositivos emissores de luz (LED) que emitem na região ultravioleta (UV). Há poucos relatos de estudos e aplicações do ZnO *tipo-p*, e já se sabe que LEDs do *tipo-np* não são possíveis de serem desenvolvidos. No entanto, mesmo LEDs do *tipo-np* não sendo possíveis, há estudos realizados entre o ZnO *tipo-n* e outros materiais do *tipo-p*, chamados de heteroestruturas, como silício, nitreto de gálio (GaN), nitreto de gálio e alumínio (AlGaN), entre outros. As propriedades das heteroestruturas são analisadas de acordo com seu crescimento e morfologia, intensidade da eletroluminescência, concentração de elétrons, entre outras. Um dos estudos realizados por Özgür e colaboradores (Ozgur *et al.*, 2005) mostra que, quando a eletroluminescência do ZnO é medida sob polarização, esta se mostra fraca, enquanto que, quando realizados os mesmos testes com heteroestruturas, estas apresentaram excelentes resultados o que levou os pesquisadores a propor o uso destes materiais em fotodetectores na região UV (Coskun *et al.*, 2004).

Kaspar e coautores (Kaspar *et al.*, 2011) estudaram os valores dos deslocamentos das bandas de condução e valência em materiais policristalinos de ZnO (*zinc blend*) em Sn:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ITO) e ZnO(001) em CdTe (001). Os resultados experimentais mostraram que para o ZnO/ITO houve uma diminuição no valor da banda de condução de 0,6 eV e para o ZnO/CdTe, o valor do deslocamento foi de 0,25 eV, indicando que este material possui uma elétron-injeção favorável para utilização em dispositivos fotovoltaicos.

Dentre várias modificações que podem ser realizadas nos materiais a fim de alterar suas propriedades possibilitando novas aplicações, a dopagem é uma das mais utilizadas. Em especial, a estrutura do ZnO possibilita a incorporação de impurezas, o que torna possível a dopagem com diferentes metais, como ferro, cobre e alumínio, porém, o manganês é o dopante mais usual devido a redução no *band gap* (Duan, 2008; Feng, 2004; Hakeen, 2009, Straumal, 2012, Demchenko, 2011). Apesar da estrutura do ZnO facilitar dopagens, o controle e direcionamento do crescimento é imprescindível para se obter um bom material com as propriedades desejadas. Um exemplo disso foi dado por Dantas e coautores (2008), que realizaram a síntese do Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O pela técnica de precipitação de íons metálicos (*metal-ions*

*precipitation*) em solução aquosa, e confirmaram que nanocristais de ZnO-wurtzita são formados e foi confirmado a incorporação de íons  $Mn^{2+}$  à rede de ZnO, sem levar à modificações estruturais.

Além dos estudos realizados com o ZnO na forma de *bulk*, suas superfícies (0001), (000 $\bar{1}$ ), (10 $\bar{1}$ 0) e (11 $\bar{2}$ 0), também são alvos de inúmeras pesquisas, seja do ponto de vista experimental, como filmes finos amorfos e orientados (Straumal *et al.*, 2012; Suzuki *et al.*, 2014), seja do ponto de vista teórico (Girard *et al.*, 1997; Hong *et al.*, 2001; Ozawa e Edamoto, 2002; D'amico *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2013). Além disso, tais superfícies tem demonstrado diferentes aplicações dependendo de suas propriedades como energia do *band gap*, energias superficiais, polaridade e etc.

Com o aumento das pesquisas em nanotecnologia, e aperfeiçoamento de técnicas de síntese e instrumentação de análise, diversos estudos surgiram tanto de síntese, como de aplicação do ZnO em diferentes nanoestruturas: nanopartículas, nanobastões, nanofios, nanotubos, nanodiscos, nanoesferas, entre outros (Kong *et al.*, 2004; Goldberger *et al.*, 2005; Greene *et al.*, 2005; Song *et al.*, 2005; Lacivita *et al.*, 2013; Ben Dkhil *et al.*, 2016; Barhoum *et al.*, 2017). No entanto, desde que Iijima (Iijima, 1991; Iijima e Ichihashi, 1993) sintetizou o nanotubo de carbono, várias pesquisas surgiram com o intuito de aprimoramento e aplicação destes nanotubos, assim como o estudo de nanotubos de outros materiais, como, por exemplo, nanotubos de óxidos. Li e co-autores (Li *et al.*, 2013), estudaram a fabricação de nanotubos de TiO<sub>2</sub> com uma camada interna de ZnO para aplicação em ânodos de baterias de lítio, o que resultou no aumento da capacidade de difusão de íons. Kim e coautores (Kim *et al.*, 2013) realizaram o crescimento controlado de nanotubos de ZnO-wurtzita ao longo da direção [0001] e superfície polar (0001), em que observaram que os nanotubos gerados apresentaram paredes muito finas, em torno de 10 a 20 nm, além do aumento em relação ao *band gap*, o que sugere ser possível o controle de propriedades elétricas e ópticas para serem utilizados em diversos dispositivos, devido ao excelente resultado de fabricação destes nanotubos de alta simetria e morfologia. Já Liu (Liu *et al.*, 2013) realizaram a síntese de nanotubos de ZnO/CdTe e compararam as densidades de correntes destes nanotubos com nanobastões de ZnO e observaram que, nos nanotubos, há uma melhora significativa na densidade de corrente, possibilitando a aplicação destes nanotubos em dispositivos fotoeletroquímicos (photoelectrochemical - PEC) e fotovoltaicos.

Assim, o óxido de zinco vem se mostrando um material com muita versatilidade em suas aplicações, em especial, em diferentes dispositivos eletrônicos, em qualquer morfologia

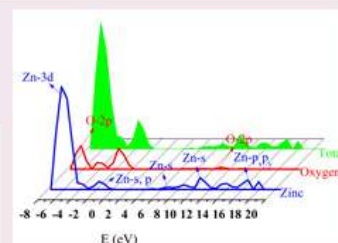
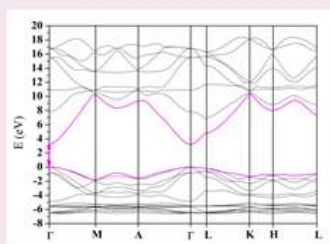
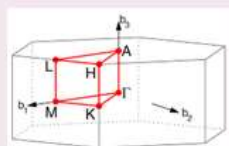
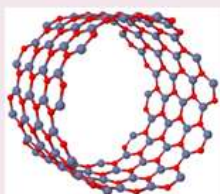
em que seja sintetizado. Embora o ZnO na forma de *bulk*, superfícies e nanotubos já tenham sido estudados tanto do ponto de vista experimental como teórico, a quantidade de estudos teóricos ainda é muito menor em comparação com estudos experimentais. Em especial, poucos trabalhos teóricos têm como objetivo investigar não somente as suas propriedades, como também realizar modificações, a fim de propor novas aplicações para o ZnO. Além disso, com a simulação computacional há a possibilidade de desenvolver e modificar o material previamente antes do experimento, o que ocasionaria uma redução de tempo e custos laboratoriais.

## 2. *Objetivos Gerais e Específicos*

Este trabalho teve como objetivo principal compreender as propriedades estruturais, eletrônicas, mecânicas e vibracionais do óxido de zinco na fase wurtzita, bem como estudar as superfícies e nanotubos, em suas morfologias puras e modificadas por pressão, dopagens, interfaces e adsorções. O intuito foi de analisar o máximo de suas propriedades em três morfologias do ZnO: *bulk*, superfície e nanotubo, empregando métodos de química quântica computacional. Para tanto, os seguintes objetivos específicos foram buscados, na ordem em que seguem:

- i. simulação computacional do *bulk* ZnO wurtzita;
- ii. estudo das propriedades estruturais, eletrônicas, análise vibracional e topológica do *bulk*;
- iii. estudo das constantes elásticas e piezoelétricas em função da variação de pressão;
- iv. dopagem com átomos de  $Mn^{2+}$  e  $Al^{3+}$ ;
- v. estudo das superfícies  $(10\bar{1}0)$ ,  $(11\bar{2}0)$ ,  $(0001)$ : propriedades estruturais, eletrônicas e topológica;
- vi. simulação computacional dos nanotubos de ZnO: propriedades estruturais, eletrônicas, análise vibracional e topológica;
- vii. adsorção de moléculas de amônia nos nanotubos;
- viii. estudo das superfícies  $(10\bar{1}0)$  e  $(11\bar{2}0)$  e nanotubos *armchair* e *zigzag* com interface ZnO/GaN.

## Capítulo 2: Fundamentação Teórica



*Os conceitos da Química Computacional, Fundamentos da Química do Estado sólido, constantes elásticas e piezoelétricas, bem como a Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM) são abordados resumidamente neste capítulo.*

## 1. *Introdução aos Conceitos da Química Computacional*

Em meados do início do século XX, alguns fenômenos experimentais que vinham sendo observados não eram totalmente explicados segundo a física da época, como, por exemplo, a radiação pelo corpo negro e o efeito fotoelétrico.

Um corpo negro pode ser entendido como um perfeito absorvente de energia radiante, ou seja, ele absorve toda a energia radiante nele incide independente de seu comprimento de onda. Porém, conforme é aumentada a temperatura da energia incidente, a radiação emitida pelo corpo passa de infravermelho, para vermelho, amarelo, branco, e torna-se cada vez mais brilhante (Dias, 1982). No entanto, para os cientistas do século XX, a radiação emitida pelo corpo negro foi explicada de forma equivocada utilizando a física clássica. Entretanto, utilizando-se da física clássica para explicar tal fenômeno chegava-se a *catástrofe ultravioleta*: qualquer corpo negro à temperatura diferente de zero deveria emitir radiação ultravioleta intensa, além de raios X e  $\gamma$  (Atkins e Jones, 2001). Assim, não haveria a escuridão.

A solução veio com o método dado por Planck, de que a troca de energia entre a matéria e a radiação era dada em pacotes de energia, denominados de *quanta*, dada por  $E = hv$ , sendo  $h$  conhecida como a constante de Planck. Tal hipótese foi fundamental para o desenvolvimento da Mecânica Quântica.

No entanto, como dito anteriormente, tal efeito não foi o único que contribuiu para o surgimento e conseqüente avanço da Mecânica Quântica. O efeito fotoelétrico também criou uma revolução no meio científico ao ser explicado. Neste efeito, quando a energia radiante atua sobre materiais, pode provocar a liberação de elétrons (fotoelétrons). Einstein explicou este efeito em 1905 propondo que a radiação de frequência  $\nu$ , ao interagir com a matéria, só podia ceder certa quantidade de energia, *quanta*, de  $h\nu$  (fótons) (Atkins e Jones, 2001). Dessa forma, a radiação eletromagnética foi quantificada.

Já em 1925, anteriormente às experiências de difração de elétrons, De Broglie (De Broglie, 1925) propôs que todas as partículas podiam ser entendidas como tendo propriedades de onda, que o comprimento de onda associado à “onda da partícula” seria inversamente proporcional a sua massa  $m$  e velocidade  $v$ :

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (1)$$

sendo  $mv = p$ , ou seja, o momentum linear  $p$ , a expressão é escrita como:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (2)$$

conhecida como a relação de De Broglie.

A dualidade onda-partícula não só alterou o entendimento sobre radiação eletromagnética e matéria, como também assolou os fundamentos da física clássica. Na mecânica clássica, a localização e momentum linear de uma partícula são conhecidos. Porém, com os novos conceitos inseridos, não faz sentido predizer a localização de uma onda. Além disso, a dualidade onda-partícula elimina a possibilidade de descrever a localização se o momentum linear é conhecido, então, não podemos descrever a trajetória de partículas. Dessa forma, o princípio de incerteza de Heisenberg (Heisenberg, 1930) afirma que se a localização de uma partícula é conhecida dentro de uma incerteza  $\Delta x$ , então o momento linear paralelo ao eixo  $x$  somente pode ser conhecido com incerteza  $\Delta p$ , em que:

$$\Delta p \Delta x = \frac{1}{2} \hbar \quad (3)$$

onde o símbolo  $\hbar$  significa  $\frac{h}{2\pi}$ .

Portanto, a partir destes conceitos, a Física e a Química passam por uma revolução e a Química Quântica começa a ser formulada. Como as partículas têm propriedades de onda, o comportamento dela como um objeto pontual não deve ser esperado. Assim, em 1926, Erwin Schrödinger (Levine, 2000) introduz o conceito de *função de onda*, representada por  $\psi$ , que indica a probabilidade da partícula ser encontrada em uma dada região do espaço, e propõe a seguinte equação que ficou conhecida como a Equação de Schrödinger independente do tempo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V\psi = E\psi \quad (4)$$

onde  $m$  é a massa do elétron,  $\nabla^2$  o Laplaciano (ou Operador de Laplace) e  $V$  a energia potencial.

Anos mais tarde, o físico alemão Max Born interpretou o significado de função de onda, onde propõe que a probabilidade de se encontrar uma partícula em uma região é proporcional ao quadrado de  $\psi$ . Dessa forma,  $\psi^2$  é uma densidade de probabilidade, de modo que um baixo valor de  $\psi^2$  indica uma baixa densidade de probabilidade para a partícula.

A equação (4) é uma equação diferencial que pode ser utilizada para descrever o estado quântico de um sistema atômico. Infelizmente, na grande maioria das vezes, não é possível resolvê-la exatamente, nesses casos, empregam-se métodos numéricos que fornecem uma solução aproximada.

A soma dos operadores de energia cinética ( $\hat{T}$ ) e potencial ( $\hat{V}$ ) gera o Hamiltoniano dado por:  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ . Dessa forma, a equação (4) pode ser expressa para sistemas envolvendo muitos corpos ajustando-se tal hamiltoniano. Considerando um sistema de  $n_p$  partículas, cuja função energia potencial depende exclusivamente da posição, tem-se:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \hat{T}_i + \hat{V}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n), \quad \text{sendo} \quad \hat{T}_i = -\frac{\hbar}{2m_i} \nabla_i^2 \quad (5)$$

Sendo  $n_p$  partículas compostas por  $N$  núcleos e  $n$  elétrons, a contribuição de cada elemento para o  $\hat{H}$  pode ser expressa considerando-se a energia cinética dos núcleos, dos elétrons e a energia potencial de interação entre eles, assim tem-se:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B \neq A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (6)$$

sendo que:  $M_A$  é a razão entre a massa do núcleo  $A$  e a massa do elétron  $i$ ;  $r_{ij}$  é a distância entre os elétrons  $i$  e  $j$ ;  $r_{iA}$  é a distância entre o elétron  $i$  e o núcleo  $A$ ;  $R_{AB}$  é a distância entre os núcleos  $A$  e  $B$ ;  $Z_A$  e  $Z_B$  representam os números atômicos dos núcleos  $A$  e  $B$ , respectivamente;  $\nabla_i^2$  é o Laplaciano que atua sobre as coordenadas dos elétron  $i$  e  $\nabla_A^2$  é o Laplaciano que atua sobre as coordenadas do núcleo  $A$ .

Dessa forma, os dois primeiros termos da equação (6) referem-se às energias cinéticas dos elétrons e dos núcleos, o terceiro termo à interação coulombiana entre os núcleos e os elétrons do sistema, o quarto termo representa a repulsão entre os elétrons e o quinto, à repulsão entre os núcleos.

Um método empregado para auxiliar na resolução da equação de Schrödinger é dissociar o movimento dos elétrons do núcleo. Como os núcleos possuem maior massa, a densidade eletrônica se ajusta praticamente de forma instantânea à alteração da configuração geométrica dos elétrons. Esta aproximação ficou conhecida como Aproximação de Born-Oppenheimer (Born e Oppenheimer, 1927), que tem como princípio o desacoplamento dos movimentos do núcleo e dos elétrons, em que na aproximação o núcleo permanece estático enquanto os elétrons se movimentam, o que leva ao *hamiltoniano eletrônico* ( $\hat{H}_{elet}$ ):

$$\hat{H}_{elet} = -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (7)$$

Esta aproximação permite que a função de onda do sistema ( $\psi(\vec{r})$ ) seja separada em duas componentes, uma dependente das coordenadas dos elétrons e outra dependente

exclusivamente das coordenadas do núcleo. Portanto, negligenciando o *spin*, a  $(\psi_{(\vec{r})})$  é aproximada como:

$$\psi(\vec{R}_A, \vec{r}_i) = \psi_{elet}(\vec{R}_A, \vec{r}_i) \psi_{nucl}(\vec{R}_A) \quad (8)$$

sendo que  $\psi_{elet}(\vec{R}_A, \vec{r}_i)$  é a função de onda eletrônica e depende explicitamente de suas posições  $(\vec{r}_i)$  e parametricamente das posições dos núcleos  $(\vec{R}_A)$ ;  $\psi_{nucl}(\vec{R}_A)$  é a função de onda do núcleo e depende exclusivamente das posições dos núcleos. Portanto, o estado eletrônico do sistema pode ser conhecido através da solução da equação de Schrödinger eletrônica, dada por:

$$\hat{H}_{elet} \psi_{elet}(\vec{R}_A, \vec{r}_i) = E_{elet} \psi_{elet}(\vec{R}_A, \vec{r}_i) \quad (9)$$

onde  $E_{elet}$  é a energia eletrônica do sistema.

Assim, a equação (9) pode ser resolvida para todas as possíveis configurações nucleares, fornecendo para cada uma a função de onda eletrônica e sua respectiva energia. A energia total do sistema passa a ser obtida pela soma da  $E_{elet}$  com a contribuição relativa da distribuição dos núcleos:

$$E = E_{elet} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (10)$$

Resolver a equação de Schrödinger, mesmo de forma aproximada, não é uma tarefa trivial. Para um sistema multieletrônico, há um número  $n$  de elétrons, e cada um deles está sujeito à influência envolvendo momentos angulares, forças coulombianas atrativas dos núcleos e repulsivas dos demais elétrons. Assim, em 1928, Hartree introduziu um modelo matemático conhecido como Aproximação de Hartree (Hartree, 1928; 1957), que descreve o hamiltoniano de  $n$  elétrons como um somatório do hamiltoniano de cada um dos  $n$  elétrons:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i \quad (11)$$

sendo que,  $\hat{h}_i$  representa o hamiltoniano do elétron  $i$  operando sobre as funções de onda monoelétrônicas  $\phi_i(\vec{r}_i)$ .

Portanto, considerando o elétron  $i$ , a equação de Schrödinger independente do tempo pode ser escrita levando em consideração o hamiltoniano do elétron  $i$  e as funções de onda monoelétrônicas, como segue:



$$\hat{h}_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (12)$$

sendo  $\varepsilon_i$  a energia do elétron  $i$ .

Assim, considerando  $n$  elétrons, a autofunção  $\hat{H}$  pode ser escrita como um produto de  $n$  autofunções de  $\hat{h}$ :

$$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_n(\vec{r}_n) \quad (13)$$

sendo  $\phi_i(\vec{r}_i)$  com  $i = 1, 2, 3, \dots, n$  a autofunção que representa o orbital do elétron  $i$ . O produto da equação (13) é conhecido como o produto de Hartree e empregando-o na equação (4) para todos os elétrons, tem-se:

$$\hat{H}\Phi = E\Phi \quad (14)$$

onde  $E = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i$ .

A Aproximação de Hartree assume que cada elétron se move dentro de sua órbita sofrendo influência do campo médio gerado por todos os outros elétrons. No entanto, esta aproximação não leva em consideração o *spin* dos elétrons e o produto de Hartree é uma função de onda não correlacionada.

Dessa forma, em 1930, Fock (Fock, 1931) adiciona uma função de onda assimétrica nas equações de Hartree para representar a função *spin* e levar em consideração o Princípio de Exclusão de Pauli. Portanto, foram introduzidas as funções ortonormais  $\alpha(\omega)$  e  $\beta(\omega)$ , que representam os *spins up* e *down*, respectivamente, e a função de onda que descreve o elétron passa a ser:

$$\psi_i(\vec{q}_i) = \begin{cases} \phi(\vec{r}_i)\alpha(\omega) \\ \phi(\vec{r}_i)\beta(\omega) \end{cases} \quad (15)$$

em que  $\psi_i(\vec{q}_i)$  é a função de onda para o elétron  $i$  e é chamada de *spin-orbital*, construídas pela combinação linear de funções de base.

Já em 1951, Roothaan (Roothaan, 1951) demonstrou que os orbitais moleculares  $\psi_i$  podem ser descritos como uma combinação linear de um conjunto completo de orbitais atômicos (LCAO – *Linear Combinations Atomic Orbitals*), isto é, qualquer função  $\psi_i$  pode ser escrita como combinação linear destas funções que são denominadas funções de base e são representadas por  $\phi_j$ . Funções de base são conjuntos de funções matemáticas utilizadas

para a construção das funções de onda atômicas e moleculares. Dessa forma, as equações íntegro-diferenciais passam a ser matriciais, com  $\psi_i$  escritos como:

$$\psi_i = \sum_{j=1}^N c_{ij} \theta_j \quad (16)$$

em que  $N$  representa o número de elétrons na base e  $c_{ij}$  a contribuição de  $\theta_j$  na descrição de  $\psi_i$ .

Assim, com algumas modificações e considerando as equações de Hartree-Fock, obtém-se:

$$\sum_{j=1}^N F_{pj} c_{ij} = \varepsilon_i \sum_{j=1}^N S_{pj} c_{ij} \quad (17)$$

Definindo-se, assim, duas matrizes, sendo a primeira denominada matriz de sobreposição  $\tilde{S}$ , que fornece informações a respeito da dependência linear entre os elementos do conjunto de funções de base  $\theta_p$  e  $\theta_j$ ; e a segunda denominada matriz Fock  $\tilde{F}$ , que representa a matriz do operador de Fock na base de funções  $\theta_j$ . Dessa forma, a equação (17) pode ser escrita numa forma matricial compacta conhecida como equação de Roothan-Hall:

$$\tilde{F} \tilde{c} = \tilde{\varepsilon} \tilde{S} \tilde{c} \quad (18)$$

sendo que  $\tilde{c}$  é uma matriz  $N$  por  $N$ , com elementos  $c_{ij}$  e  $\tilde{\varepsilon}$  é uma matriz diagonal, cujos elementos são as energias dos orbitais moleculares. A matriz de Fock  $\tilde{F}$  depende dos coeficientes  $\tilde{c}$ , de tal maneira que a equação matricial deve ser resolvida iterativamente com o método de campo autoconsistente (*SCF – Self Consistent Field*).

No processo de *SCF*, o primeiro passo é a escolha do conjunto de funções de base e, na sequência, os coeficientes iniciais para cada função são selecionados. Após a seleção dos coeficientes iniciais, um cálculo de energia é realizado e, finalmente, variam-se os coeficientes das funções de base buscando diminuir a energia do sistema.

São muitas as funções de base e a escolha apropriada depende do tamanho do sistema, da precisão requerida e das facilidades computacionais. Roothaan sugeriu que os orbitais de Hartree-Fock (atômicos ou moleculares) poderiam ser obtidos como uma combinação linear de funções de base e a equação de Schrödinger poderia ser resolvida de forma aproximada. Os principais tipos de funções de base são do tipo Slater (*STOs – Slater Type Orbitals*) (Slater, 1930; Zerner, 1930) e do tipo Gaussiana (*GTO – Gaussian Type Orbitals*) (Damascelli, 2004).

Em 1930, as funções STO foram introduzidas, sendo funções mais simples do que as hidrogenóides:

$$STO_n = N_n^{STO} r^n e^{-\alpha r} \quad (19)$$

onde  $N$  é uma constante de normalização,  $r$  a função radial e  $\alpha$  é um parâmetro ajustável em cada STO de modo a minimizar a energia atômica. Dessa forma, Slater obteve os melhores valores para  $\alpha$  para cada orbital de quase todos os átomos. Porém, uma combinação de STOs é necessária para descrever regiões com nó, o que dificulta a resolução analítica de integrais de três e quatro centros, limitando seu uso para a descrição de sistemas de poucos átomos.

No entanto, as funções GTOs são as mais utilizadas em programas voltados para simulação no estado sólido, pois suas integrais moleculares são mais simples de calcular (Trsic e Pinto, 2009). As GTOs possuem a seguinte forma:

$$GTO_n = N_n^{GTO} r^n e^{-\beta r^2} \quad (20)$$

em que  $\beta$  é um parâmetro variacional escolhido. Pelo seu caráter difuso, as GTOs descrevem menos adequadamente o comportamento do elétron em torno do núcleo. Porém, uma combinação linear de cinco ou seis funções GTOs reproduz uma função STO, resultando em uma GTO contraída (CGTO – *Contracted GTO*):

$$\chi^{CGTO} = \sum_i c_i \chi^{GTO} \quad (21)$$

onde os coeficientes  $c_i$  são otimizados e normalizados para uma dada base.

A base que utiliza o número mínimo de funções para representar cada orbital ocupado para um determinado átomo é chamada de “base mínima”. Assim, para uma molécula de CO, o conjunto de funções de base utilizado para representar a molécula é 1s, 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub> e 2p<sub>z</sub>, ou seja, a combinação linear de dez orbitais atômicos.

Para o aprimoramento dos resultados e maior descrição dos átomos, muitos pesquisadores fazem modificações nas funções, otimizando o tempo de cálculo e resultados obtidos.

Há vários tipos de escalar e estender as funções, os mais comuns são (Trsic e Pinto, 2009):

- i. dividindo todos os orbitais, como *single-zeta* (SZ), *double-zeta* (DZ), etc. No início do desenvolvimento das bases GTO, estas eram ajustadas com base em STO. Assim, é

- dado a referência a cada função CGTO utilizada para a aproximação de uma única STO, pelo expoente *zeta* ( $\zeta$ );
- ii. separado apenas os orbitais de valência (*split-valence basis set*). São utilizadas funções contraídas para representar a valência. Assim, em um conjunto de base 3-21G, significa que o *core* do sistema (camada interna) está sendo calculado utilizando uma contração de três funções gaussianas, enquanto que a camada de valência é subdividida em duas partes: a parte interna da camada de valência, tratada com duas funções gaussianas, e a parte externa da camada de valência, tratada por uma função gaussiana. Nesse esquema, uma base *double-zeta*, por exemplo, com valência desdobrada recebe o sufixo V e torna-se DZV;
  - iii. adicionando funções de polarização como forma de corrigir polarizações ou distorções na estrutura eletrônica e, com isso, descreve satisfatoriamente as propriedades do sistema. Geralmente, são adicionadas funções *d* e *f* para elementos pesados, e funções *p* para hidrogênio e hélio. As funções de polarização podem ser representadas por um asterisco “\*” (6-31G\*) ou com a inclusão do sufixo P ao nome da base (DZVP);
  - iv. adicionando funções difusas. Especialmente utilizadas para descrever ânions, interações intermoleculares e estados excitados. As funções difusas são representadas pelo sinal “+” antes da letra G (6-31+G). Porém, expoentes menores são empregados às funções, o que pode ocasionar problemas de dependência linear quando usadas no estado sólido.

As funções de onda HF embora não negligencie totalmente as correlações eletrônicas nos movimentos dos elétrons, como consequência, as energias obtidas por esta teoria apresentam um erro na própria aproximação o que faz com que a energia HF esteja sempre acima da exata,  $E_{HF} > E_{exata}$ . A diferença entre a energia HF e a energia total é conhecida como energia de correlação ( $E_{correlação} = E_{HF} - E_{total}$ )

A energia de correlação pode ser incorporada através de diferentes abordagens, sendo uma delas proposta por Moller e Plesset, considerando a energia de correlação sendo calculada via métodos perturbacionais:

$$H = H_0 + \lambda V \quad (22)$$

Tal que  $H_0$  é conhecido e  $\lambda V \ll H_0$  é a perturbação aplicada a  $H_0$ .

A Teoria do Funcional de Densidade (DFT) se apresenta como um método alternativo a teoria HF, que utiliza a densidade eletrônica  $\rho$  na descrição do sistema.

Em 1927, Thomas e Fermi desenvolveram, independentemente, o modelo DFT fundamentado na mecânica quântica, onde a densidade eletrônica é obtida considerando um gás uniforme de elétrons que não interagem entre si, sendo a energia total do sistema um funcional desta densidade separada nas suas contribuições cinética e potencial. Já em 1928, Dirac introduziu o termo de troca de repulsão elétron-elétron, sendo este modelo denominado Thomas-Fermi-Dirac. Porém, foi só em 1964 que a DFT conhecida atualmente foi fundamentada por Hohenberg e Kohn (Hohenberg e Kohn, 1964), em que estabelecem que, assim como a função de onda, deve existir um único funcional de densidade eletrônica ( $E[\rho(\vec{r})]$ ), que pode fornecer informações sobre a energia do estado fundamental do sistema.

Os funcionais de densidade exatos para troca e correlação não são conhecidos exceto para o gás de elétron livre. No entanto, existem aproximações que permitem o cálculo de certas quantidades físicas com bastante precisão (Burke e Wagner, 2012). A energia total da DFT depende de um observável (densidade eletrônica),  $\rho(\vec{r})$  e da posição dos núcleos atômicos,  $R$ .

$$E = E[\rho(\vec{r}), R] \quad (23)$$

A energia total se decompõe em:

$$E = T[\rho(\vec{r})] + V[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (24)$$

onde  $T[\rho(\vec{r})]$  é a energia cinética,  $V[\rho(\vec{r})]$  é a energia de Coulomb e  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  é a parte que inclui as interações e correlações eletrônicas. Conhecendo o funcional  $E_{xc}$ , a energia total pode ser minimizada com relação à  $\rho$ .

Já em 1965 surge um segundo teorema para a DFT, elaborado por Kohn e Sham (Kohn e Sham, 1965), que demonstram como aplicar as equações variacionais para chegar à  $E[\rho(\vec{r})]$  do estado fundamental de forma autoconsistente (SCF), o método ficou conhecido como método de Kohn-Sham.

Sendo a energia exata dada por:

$$E_{DFT} = E_T + E_v + E_j + E_{xc} \quad (25)$$

em que  $E_t$  é a energia cinética,  $E_v$  é a energia potencial e  $E_j$  é a repulsão eletrônica (Coulomb).  $E_{xc}$  é a aproximação de uma integral envolvendo a densidade de spin e seus gradientes:

$$E_{xc}(\rho) = \int f[\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r), \nabla\rho_\alpha(r), \nabla\rho_\beta(r)] dr \quad (26)$$

$E_{xc}$  pode ser dividido em duas partes:

$$E_{xc}(\rho) = E_x(\rho) + E_c(\rho) \quad (27)$$

onde  $E_x(\rho)$  corresponde ao funcional de troca e  $E_c(\rho)$  ao funcional de correlação.

Estes funcionais podem ser definidos de duas formas, funcional local (dependendo da densidade eletrônica) e “correlação do gradiente”, que depende da densidade eletrônica  $\rho$  e do gradiente  $\nabla\rho$ . No entanto, um funcional universal exato ainda é desconhecido e diversas aproximações foram propostas.

A aproximação mais simples para  $E_{xc}$  é a LDA (*Local Density Approximation*), proposta por Kohn e Sham (Kohn e Sham, 1965), baseada no gás homogêneo de elétrons. Porém, os sistemas reais não se comportam como gás homogêneo, o que implica em uma descrição precipitada dos sistemas analisados. A aproximação é descrita pela equação:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int E_{xc}(\rho)\rho(\vec{r})d^3r \quad (28)$$

No entanto, outras aproximações surgiram a partir da LDA, como o caso da aproximação spin-densidade local (LSDA) é uma generalização simples da LDA para incluir o spin do elétron (16). Esta aproximação é normalmente aplicada a sistemas de camada aberta (spins desemparelhados) e utiliza o formalismo de polarização de spins.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int E_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow)\rho(\vec{r})d^3r \quad (29)$$

A aproximação GGA (*Gradient Generalized Approximation*)(Perdew *et al.*, 1992), continua sendo uma aproximação local, porém as energias de troca e correlação são dependentes tanto da densidade eletrônica quanto do gradiente da densidade. O funcional de troca e correlação ( $E_{xc}^{GGA}$ ) é dividido em uma parte relativa à energia de troca e a outra à de correlação, como é dada pela equação (30).

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA} \quad (30)$$

Dentre os funcionais GGA, o PBE (*Perdew-Becke-Ernzerhof*), PBESOL (PBE para sólidos) e BECKE são os mais utilizados; e os funcionais de correlação são PBE, PBESOL, LYP (*Lee-Yang-Parr*) e PWGGA (*Perdew-Wang*).

Os funcionais mais frequentes são os funcionais híbridos, que incluem uma mistura de energias de troca, calculadas com o método HF, com as energias de correlação e de troca, obtidas com DFT.

$$E_{xc}^{h\u00edbrido} = c_{HF}E_x^{HF} + c_{DFT}E_{xc}^{DFT} \quad (31)$$

em que,  $c_{HF}$  e  $c_{DFT}$  s\u00e3o coeficientes de *HF* e *DFT*, respectivamente.

Os coeficientes de combina\u00e7\u00e3o linear s\u00e3o geralmente parametrizados de acordo com ajustes dos funcionais para dados termodin\u00e2micos. Por este motivo, os m\u00e9todos DFT podem ser considerados m\u00e9todos semi-emp\u00edricos, j\u00e1 que a parametriza\u00e7\u00e3o aux\u00edlia na melhor descri\u00e7\u00e3o de uma dada propriedade.

Dentre os funcionais h\u00edbridos mais utilizados est\u00e1 o funcional B3LYP (Lee *et al.*, 1988; Becke, 1993) que \u00e9 um funcional h\u00edbrido GGA e LDA, dado pela equa\u00e7\u00e3o:

$$E_{xc} = E_{xc}^{LDA} + 0,20(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + 0,72(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + 0,81(E_c^{GGA} - E_c^{LDA}) \quad (32)$$

em que  $E_x^{GGA}$  e  $E_c^{GGA}$  s\u00e3o aproxima\u00e7\u00f5es de gradiente generalizado: o funcional de troca Becke e o funcional de correla\u00e7\u00e3o Lee, Yang e Parr, com par\u00e2metros emp\u00edricos  $a_0 = 0,20$ ,  $a_x = 0,72$  e  $a_c = 0,81$ .

Apesar de existir muitos funcionais dispon\u00edveis, a escolha do funcional deve ser levada em considera\u00e7\u00e3o para a descri\u00e7\u00e3o das propriedades dos materiais. Assim, o desenvolvimento de novos funcionais \u00e9 uma \u00e1rea crescente de pesquisa, em que se tem buscado um funcional que possa prever a maior quantidade de propriedades de um material com exatid\u00e3o.

## 2. Fundamentos da Qu\u00edmica do Estado S\u00f3lido

### 2.1 Estruturas Cristalinas

Um cristal \u00e9 um s\u00f3lido em que os \u00e1tomos est\u00e3o arranjados em uma disposi\u00e7\u00e3o peri\u00f3dica. Periodicidade \u00e9 uma das propriedades mais importantes de um cristal, j\u00e1 que a partir dela tem-se a propriedade conhecida como simetria. Essa propriedade pode efetivamente reduzir a complexidade de uma estrutura cristalina por meio de transla\u00e7\u00f5es, opera\u00e7\u00f5es matem\u00e1ticas, simplificando o estudo do s\u00f3lido. Tais transforma\u00e7\u00f5es podem ser classificadas em tr\u00eas tipos:

- i. Simetria de Invers\u00e3o: \u00e9 o processo de repeti\u00e7\u00e3o da estrutura cristalina depois de uma invers\u00e3o total dos \u00e1tomos em um dado s\u00edtio at\u00f4mico ou i\u00f4nico;

- ii. Simetria de reflexão: é a reprodução da rede do cristal após uma operação de reflexão de um plano atômico. É o análogo ao reflexo em um espelho;
- iii. Simetria Rotacional: essa operação de simetria é obtida depois da rotação de todos os átomos ou íons ao redor de um determinado eixo cristalino por um ângulo fixo. Esse ângulo de rotação é sempre uma fração de  $2\pi$  radiano.

As operações de simetria são frequentemente utilizadas para classificar diferentes estruturas cristalinas encontradas no sólido. Essa propriedade pode gerar até 14 estruturas cristalinas básicas, as quais são chamadas Redes de Bravais (Figura 2). Essas redes de Bravais são agrupadas em sete sistemas de acordo com o tipo da célula unitária: triclínico, monoclínico, ortorrômbico, tetragonal, cúbico, trigonal e hexagonal.

Os átomos ou íons em um cristal podem ser associados a cada ponto da rede cristalina formando a base do cristal. A rede cristalina é uma abstração matemática, constituída pela translação repetitiva dos pontos da célula unitária e definida por três vetores unitários (h,k,l). Assim sendo, a célula unitária é a mais fácil visualização do sólido, mas não é necessariamente a menor unidade de reprodução pela translação repetitiva. Para tanto, a menor célula unitária que reproduz a rede cristalina é chamada célula primitiva.

Para modelos periódicos, existe a necessidade de se aplicar a simetria translacional para estudar a ordem a longo alcance. Nesse modelo, a simetria translacional é baseada na célula unitária e nas operações de simetria dos 230 grupos espaciais das 14 redes de Bravais. A repetição ordenada dessa célula unitária por um determinado grupo espacial gera o sistema cristalino de interesse.

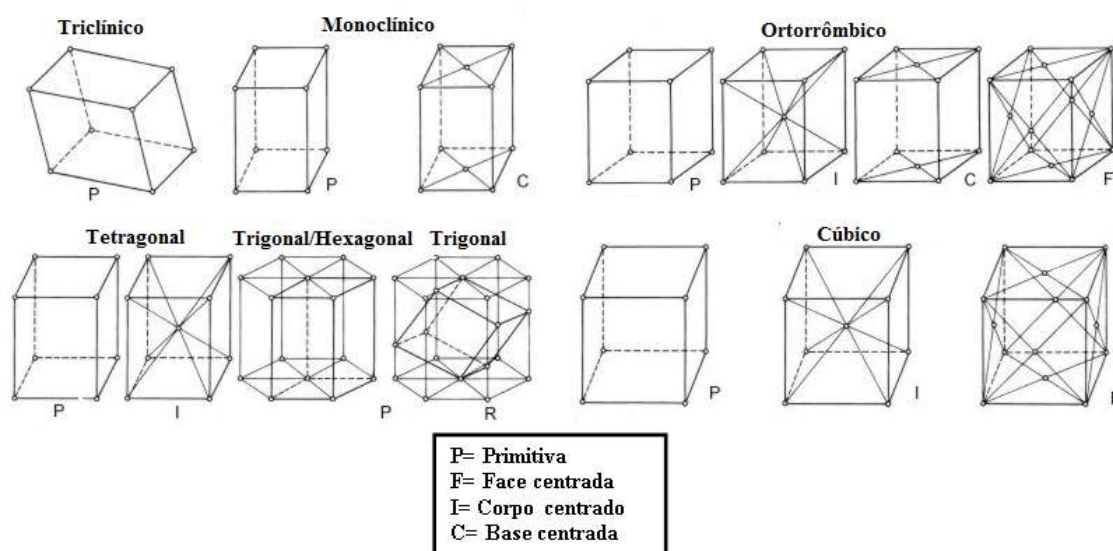


Figura 2: Redes de Bravais (adaptado de [http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte\\_03\\_4.html](http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_03_4.html))



Analogamente às redes de Bravais, outras células unitárias primitivas podem ser definidas, como as células de Wigner-Seitz, de especial interesse na cristalografia e descrição eletrônica em sólidos cristalinos. A célula de Wigner-Seitz é constituída pela região em torno do ponto na rede mais próxima. Sua construção pode ser feita através da área contida no sólido dada pela intersecção de planos normais aos pontos médios das linhas que ligam pontos próximos na rede.

## 2.2 Rede recíproca e Zona de Brillouin

A construção de redes cristalinas admite soluções no espaço recíproco. Por possuir propriedades de simetria e dimensão para a introdução do número quântico  $k$ , a utilização da rede no espaço recíproco facilita a descrição ondulatória em cristais. Assim, qualquer função com periodicidade da rede de Bravais pode ser escrita como uma transformada de Fourier e estudada em uma porção finita e reduzida do espaço.

Os vetores de base  $b_1, b_2, b_3$  no espaço recíproco compartilham a propriedade de ortogonalidade com os vetores do espaço direto  $a_1, a_2, a_3$ :

$$a_i \cdot b_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (33)$$

onde  $\delta_{ij} = 1$ , se  $i = j$  e  $\delta_{ij} = 0$  para  $i \neq j$ .

Qualquer vetor  $k$  no espaço recíproco pode ser escrito como uma combinação linear na base (Jaffe *et al.*, 2000), mostrada na equação (31), cuja relação com o espaço direto é dada pela equação (32):

$$K = m_1 b_1 + m_2 b_2 + m_3 b_3 \quad (34)$$

$$b_1 = \frac{2\pi(a_2 \times a_3)}{a_1(a_2 \times a_3)} \quad b_2 = \frac{2\pi(a_3 \times a_1)}{a_2(a_3 \times a_1)} \quad b_3 = \frac{2\pi(a_1 \times a_2)}{a_3(a_1 \times a_2)} \quad (35)$$

Assim, considerando  $m_i = h, k$  e  $l$ , índices de Miller, definem os vetores  $g_{hkl}$  normais aos planos  $(h, k, l)$ , cujas distâncias são perpendiculares entre os planos adjacentes, relacionados pela equação (36):

$$d = \frac{2\pi}{|hb_1 + kb_2 + lb_3|} = \frac{2\pi}{|g_{hkl}|} \quad (36)$$

A construção de células unitárias no espaço recíproco é dada de muitas maneiras, porém a construção da célula de Wigner-Seitz recebe o nome de Zona de Brillouin (BZ), sendo que a primeira zona de Brillouin contém todas as soluções de funções de onda de um

meio periódico, de modo que os pontos  $k$  nas demais zonas podem ser transformadas, matematicamente, nos pontos da primeira zona.

Para a estrutura wurtzita do ZnO, a zona de Brillouin é dada pela Figura 3, em que os pontos de alta simetria contidos na zona irredutível recebem a nomenclatura de acordo com a posição e a simetria da BZ.

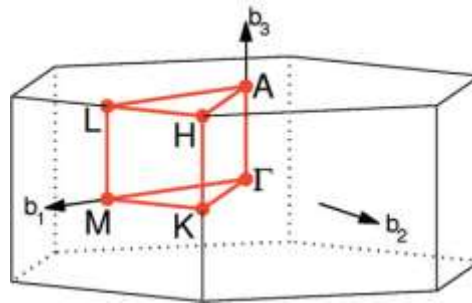


Figura 3: Zona de Brillouin para a estrutura wurtzita do ZnO (Setyawan e Curtarolo, 2010)

### 2.3 Teoria de bandas

A estrutura cristalina de um sólido é composta por uma rede cristalina de átomos distribuídos ordenadamente em uma simetria definida pelo seu grupo de simetria correspondente. Considerando átomos isolados, a respectiva estrutura cristalina é representada por níveis quantizados e discretos que correspondem aos orbitais atômicos. A Teoria do Orbital Molecular trata da estrutura eletrônica de moléculas e prediz a combinação entre os orbitais atômicos para uma molécula obtendo-se, então, orbitais ligantes e antiligantes em diferentes níveis de energia. Porém, considerando a estrutura cristalina de um sólido, a aproximação infinita entre os átomos faz com que o número de orbitais moleculares cresça de forma a ocasionar uma perturbação nos níveis energéticos e os orbitais passam a se comportar como bandas de energia contínua formada por níveis ocupados e desocupados (Figura 4).

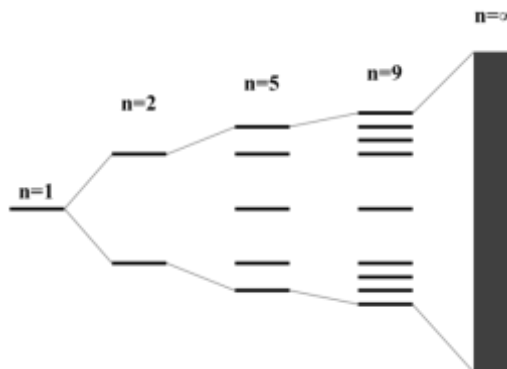


Figura 4: Representação da formação de bandas em sólidos

As bandas de energia ocupadas e desocupadas por elétrons em um material acarretam diretamente na propriedade elétrica e “tipo de condução” que o material irá apresentar.

No caso dos condutores elétricos (Figura 5a) a banda de valência está completamente ou parcialmente preenchida, no entanto, as bandas de valência e de condução são sobrepostas. Assim, não há uma diferença apreciável entre orbitais moleculares preenchidos e vazios, e uma pequena quantidade de energia é suficiente para perturbar o sistema, ou seja, promover os elétrons da banda de valência para a banda de condução.

Já os materiais isolantes (Figura 5b), há um grande *gap* de energia entre as bandas de valência e condução. Dessa maneira, os elétrons da banda de valência necessitam de uma energia muito elevada para serem promovidos para a banda de condução.

Os semicondutores (Figura 5c) apresentam uma diferença menor entre a banda de valência (preenchida) e a banda de condução. Caso sejam resfriados ao zero absoluto, os elétrons ocuparão os níveis energéticos mais baixos possíveis. A banda de condução estará completamente vazia e o material será um isolante perfeito. Entretanto, à temperatura ambiente, alguns elétrons podem ser termicamente excitados da banda de valência para a banda de condução e nessa condição o material passa conduzir eletricidade.

Existem dois tipos de semicondutores, os semicondutores intrínsecos e semicondutores por impureza (Figura 6).

Nos semicondutores intrínsecos (Figura 6a) o intervalo de energia entre as bandas adjacentes é suficientemente pequeno para que a energia térmica promova um pequeno número de elétrons da banda de valência para a banda de condução vazia. Tanto o elétron promovido para a banda de condução como o elétron desemparelhado que permanece na banda de valência podem conduzir eletricidade. A condutividade dos semicondutores aumenta com a temperatura devido ao aumento do número de elétrons promovidos para a banda de condução.

Nos semicondutores por impureza (Figura 6b), a banda da impureza se situa entre as bandas de condução e valência, de modo tal que elétrons podem ser excitados da banda de valência para a banda de impureza ou vice versa. O Si e o Ge podem se tornar semicondutores de uma maneira controlada, mediante a ação de impurezas que atuam como agentes portadores de carga. Inicialmente, Si e Ge devem ser obtidos num estado extremamente puro pelo processo de refinação por zona. Em seguida, átomos com cinco elétrons externos, tais como arsênio, As, são adicionados deliberadamente ao cristal de silício. Esse processo de dopagem do cristal consiste na substituição aleatória de uma fração extremamente pequena de

átomos de Si por átomos de As, com cinco elétrons no nível mais externo. Somente quatro dos cinco elétrons do As são necessários para formar as ligações no retículo cristalino. À temperatura ambiente, esses elétrons podem ser excitados para a banda de condução, onde podem conduzir corrente elétrica. Esse fenômeno é denominado condução extrínseca e aumenta a condutividade a um nível bem superior àquele permitido pela condução intrínseca. Visto que a corrente é conduzida por um excesso de elétrons, trata-se de uma condução do *tipo n*.

Num procedimento alternativo, um cristal de Si puro pode ser dopado com alguns átomos contendo apenas três elétrons externos, tais como o índio (In). Cada átomo de índio utiliza seus três elétrons no retículo, mas eles são incapazes de formar as quatro ligações necessárias para completar a estrutura covalente. Uma das ligações está incompleta, e o lugar normalmente ocupado pelo elétron que falta é designado “lacuna positiva”. À temperatura ambiente, um elétron de valência de um átomo de silício adjacente tem energia suficiente para se mover para essa lacuna. Assim se forma uma nova lacuna positiva no átomo de Si, que aparentemente se moveu em direção oposta a do elétron. Por meio de uma série de “saltos” a lacuna positiva pode migrar através do cristal. Isso equivale a uma migração do elétron em direção oposta, ocorrendo, assim, a condução da corrente elétrica. Como a corrente é conduzida pela migração de lacunas positivas, trata-se de uma condução do *tipo p*.

Porém, existem outras formas de manipulação de materiais de forma a diminuir ou aumentar o *gap* dependendo da necessidade e aplicação. As heteroestruturas são exemplos de materiais que têm suas propriedades elétricas modificadas após a junção. Dependendo do tipo da heteroestrutura, o semicondutor pode ser alterado de *tipo p* para *tipo n*.

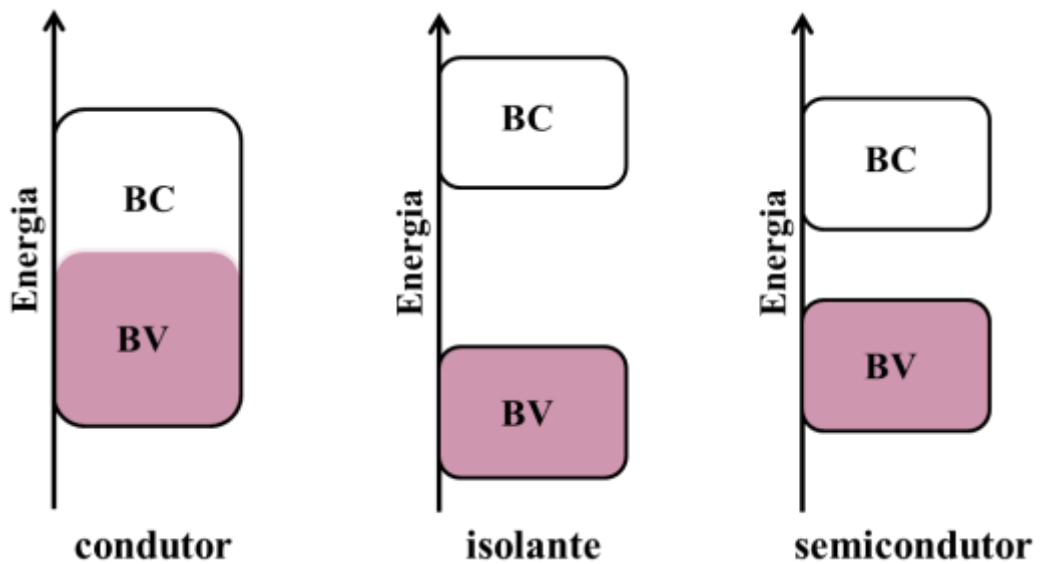


Figura 5: Esquema representativo de materiais condutores ( $T = 0K$ ) em função das bandas de energia, em que BV refere-se à Banda de Valência e, BC à banda de condução. A parte sombreada refere-se à região ocupada por elétrons.

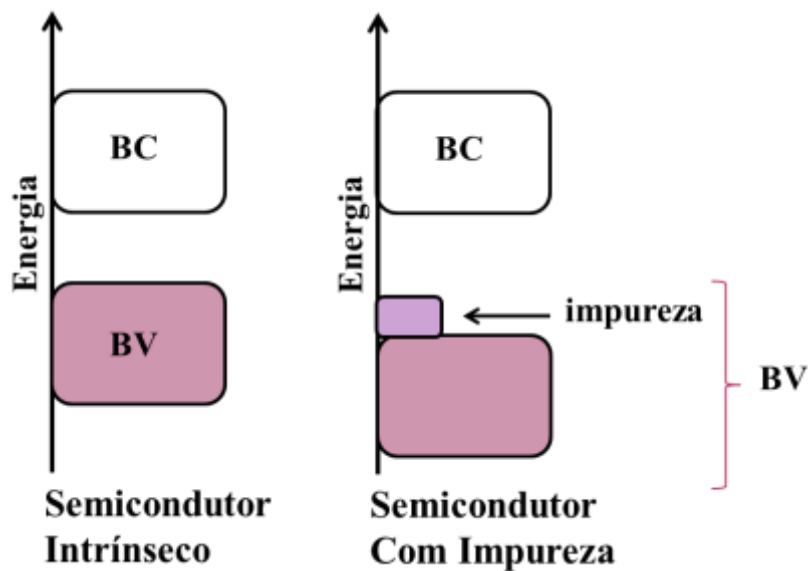


Figura 6: Dois tipos de semicondutores ( $T = 0K$ ): a) intrínseco e b) impureza

## 2.4 Densidades de Estados

Densidade dos estados (DOS - *density of states*) descreve o número de estados mecânico quânticos por intervalo de energia em um sistema, ou seja, quantifica o

“empacotamento” dos níveis de energia de um sistema mecânico quântico. Pode ser calculada para elétrons, fótons, ou fônons, sendo uma função da energia interna  $E$ , na qual a expressão  $g(E)dE$  representa o número de estado com energias entre  $E$  e  $E+dE$ .

Conceitualmente, para cálculo da densidade de estados de elétrons, pode ser dada pelo inverso da inclinação da banda  $E(k)$ :

$$DOS \equiv \left( \frac{dE(k)}{dk} \right)^{-1} \quad (37)$$

No entanto, enquanto a estrutura de bandas é dependente do caminho  $k$  escolhido para a construção, a DOS independe deste caminho, gerando sempre a mesma densidade. Além disso, a DOS converte a estrutura eletrônica do espaço recíproco (coordenadas em  $k$ ) para o espaço direto.

Uma alta DOS em um nível de energia indica que há muitos estados disponíveis para ocupação, enquanto nula, nenhum estado pode ser ocupado. Assim, como mostrado na Figura 7, no *band gap* a DOS é nula, enquanto nos demais intervalos considerados, há estados disponíveis para ocupação dos elétrons de zinco e oxigênio.

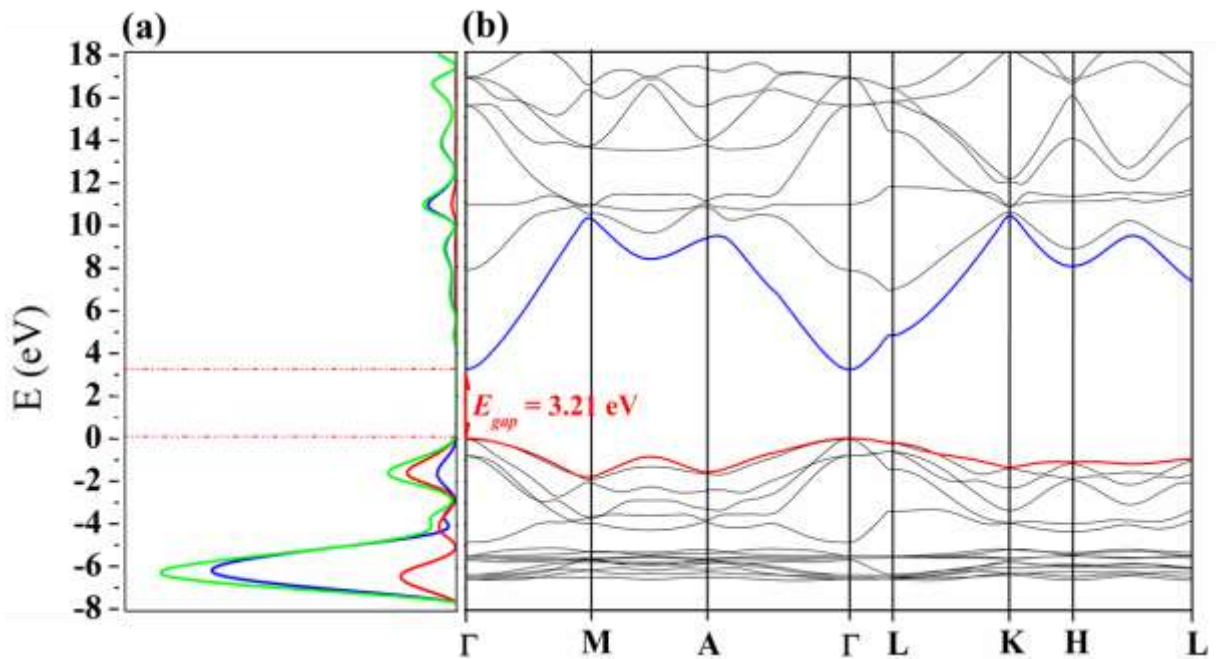


Figura 7: (a) Densidade de estados (DOS) projetada sobre os átomos de zinco e oxigênio e (b) estrutura de bandas

### 3. *Constantes Elásticas*

Qualquer força aplicada em um material pode causar uma expansão ou compressão de sua estrutura cristalina em uma direção, produzindo um ajuste nas dimensões perpendiculares à direção da força aplicada.

Os materiais não são inteiramente rígidos, podendo sofrer deformações tanto na forma como nas dimensões, mais ou menos apreciáveis, quando submetidos à ação de forças. Quando uma determinada força é aplicada a um material, esta faz com que os átomos se desloquem para determinadas posições na rede, porém quando a força é retirada, os átomos podem retornar às posições originais e o material retoma a forma original, o que caracteriza uma deformação elástica ou, se o material for deformado de tal modo que não consiga recuperar completamente as dimensões originais, diz-se que sofreu deformação plástica (Lee, 2000; Shackelford, 2008).

Determinar e conhecer as propriedades mecânicas é importante para a escolha do material para uma determinada aplicação, bem como para o projeto e fabricação de um componente. As propriedades mecânicas definem o comportamento do material quando sujeito a deformações mecânicas, pois estas estão relacionadas à capacidade do material de resistir ou transmitir estes esforços aplicados sem romper e sem se deformar de forma incontrolável.

Dentro da região de comportamento elástico, a deformação é resultado de um pequeno estiramento da célula unitária na direção da tensão de tração ou a uma pequena contração na direção da compressão.

Uma constante elástica é um parâmetro físico que caracteriza o comportamento elástico de um sólido deformado dentro do regime elástico de forma linear. O termo constante elástica é também utilizado para referir-se aos coeficientes de rigidez de uma placa elástica. O módulo de Young e o coeficiente de Poisson são outras constantes frequentes no estudo do comportamento mecânico (Shackelford, 2008).

O módulo de elasticidade ou módulo de Young é um parâmetro que caracteriza o comportamento de um material elástico, segundo a direção em que a força é aplicada. Para um material elástico e isotrópico, o módulo de Young tem o mesmo valor para uma tração e para uma compressão, sendo uma constante independente do esforço sempre que não exceda um valor máximo denominado limite de escoamento, e é sempre maior que zero: se uma barra é pressionada, ocorre um aumento e não uma diminuição longitudinal.

Tanto o módulo de Young como o limite de escoamento são diferentes para os diversos materiais. O módulo de elasticidade é uma constante elástica que, assim como o limite elástico, pode ser calculado empiricamente com base em ensaios de tração do material.

O coeficiente de Poisson,  $\nu$ , proporciona uma medida de estiramento da seção de um prisma de um material elástico linear e isótropo quando se estica longitudinalmente e se estreita nas direções perpendiculares com relação à direção em que foi deformado.

Para corpos elásticos lineares anisotrópicos, as relações entre tensão e deformação (constante elástica) podem ser expressas por (Nye, 1957):

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (38)$$

Em três dimensões, supondo que cada um dos índices  $i, j, k, e l$  podem ter três valores diferentes ( $x, y, z$ ), existem  $3^4$  componentes de tensão  $C_{ijkl}$ . No entanto, as componentes de tensão e deformação devem cumprir as seguintes relações:

$$C_{ijkl} = C_{jikl} \quad (\text{devido a simetria do tensor de tensão})$$

$$C_{ijkl} = C_{ijlk} \quad (\text{devido a simetria do tensor de deformação})$$

$$C_{ijkl} = C_{klij} \quad (\text{devido a energia elástica dada por uma forma quadrática})$$

Assim, das nove componentes dos tensores de tensão e deformação, só existem 6 valores diferentes; a partir disso, o tensor das constantes elásticas só pode ter no máximo 21 componentes. Essas 21 componentes podem ser escritas em forma matricial:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{xy} \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{yz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{xxxx} & C_{xxyy} & C_{xxzz} & C_{xxxy} & C_{xxxz} & C_{xxyz} \\ C_{yyxx} & C_{yyyy} & C_{yyzz} & C_{yyxy} & C_{yyxz} & C_{yyyz} \\ C_{zzxx} & C_{zzyy} & C_{zzzz} & C_{zzxy} & C_{zzxz} & C_{zzyz} \\ C_{xyxx} & C_{xyyy} & C_{xyzx} & C_{xyxy} & C_{xyzx} & C_{xyyz} \\ C_{xzxx} & C_{xzyy} & C_{xzzz} & C_{xzxxy} & C_{xzxz} & C_{xzyz} \\ C_{yzxx} & C_{yzyy} & C_{yzzz} & C_{yzyxy} & C_{yzyz} & C_{yzyz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yz} \end{pmatrix} \quad (39)$$

As constantes elásticas podem ser medidas através da segunda derivada da energia em relação às componentes de deformação:

$$C_{ij} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \quad (40)$$



onde  $V$  é o volume da célula unitária.

Quando a célula unitária é deformada, o grupo pontual é reduzido a um subgrupo. A análise do grupo pontual das posições atômicas é útil para encontrar as coordenadas internas a serem relaxadas.

Considerando o ZnO wurtzita, partindo dos parâmetros de rede  $a$ ,  $c$  e parâmetro interno  $u$ , as três direções dos vetores são chamadas  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ ;  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  são os ângulos entre  $a_2$  e  $a_3$ ,  $a_1$  e  $a_3$ , e  $a_1$  e  $a_2$ , respectivamente. As componentes cartesianas de  $a_1$  e  $a_2$  são ilustradas junto com as matrizes abaixo:

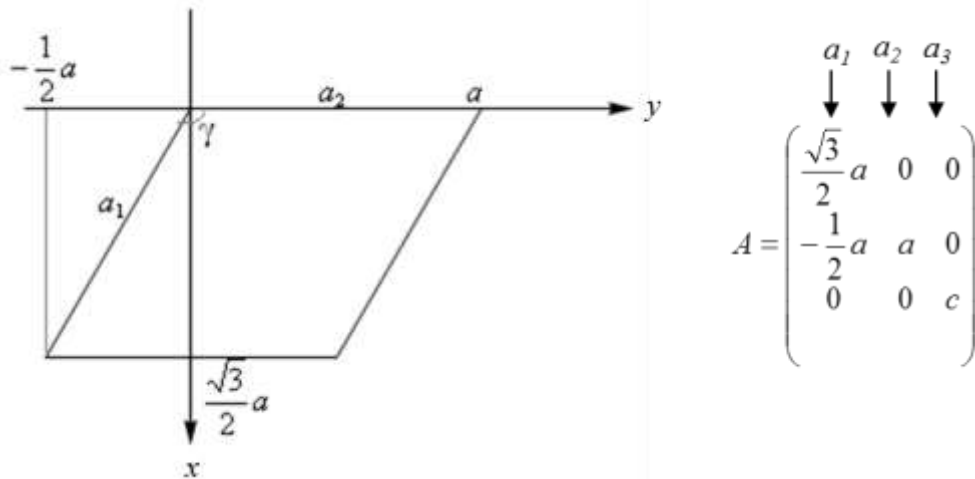


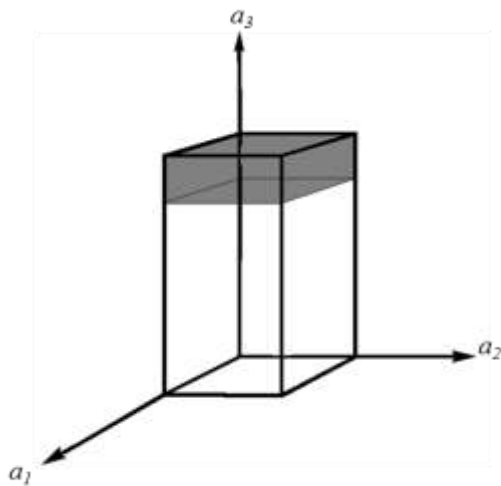
Figura 8: Ilustração dos vetores e componentes cartesianas juntamente com sua matriz.

O exemplo abaixo demonstra a aplicação da seguinte deformação para o ZnO:

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{pmatrix} \quad (41)$$

A matriz  $A$  é modificada pela tensão em  $A' = (I + \varepsilon)A$  e a deformação é mostrada na Figura 9:

$$A' = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1+\delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2}a & 0 & 0 \\ -\frac{1}{2}a & a & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2}a & 0 & 0 \\ -\frac{1}{2}a & a & 0 \\ 0 & 0 & (1+\delta)c \end{pmatrix} \quad (42)$$



$$\varepsilon = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{pmatrix}$$

$$|a'_1| = \sqrt{\left(\frac{\sqrt{3}}{2}a\right)^2 + \left(-\frac{1}{2}a\right)^2 + 0} = a$$

$$|a'_2| = \sqrt{0 + a^2 + 0} = a$$

$$|a'_3| = \sqrt{0 + 0 + ((1+\delta)c)^2} = (1+\delta)c$$

$$\alpha' = 90^\circ$$

$$\beta' = 90^\circ$$

$$\gamma' = 120^\circ$$

Figura 9: Deformação da célula hexagonal do ZnO, quando a tensão  $\varepsilon$  é aplicada.

No caso do ZnO wurtzita, devido a sua estrutura hexagonal, 5 componentes (constantes) independentes de tensão são possíveis:

$$C_{11} = C_{22}$$

$$C_{13} = C_{23}$$

$$C_{44} = C_{55}$$

$$C_{33}$$

$$C_{12}$$

Estas constantes podem ser divididas em dois grupos: termos diagonais (relatadas diretamente pela derivada segunda da energia)  $C_{11}$ ,  $C_{33}$  e  $C_{44}$ ; e termos *off*-diagonais (a derivada segunda é obtida pela deformação por dois termos)  $C_{12}$  e  $C_{13}$ . As deformações representadas pelas constantes elásticas do ZnO estão representadas na Figura 10.

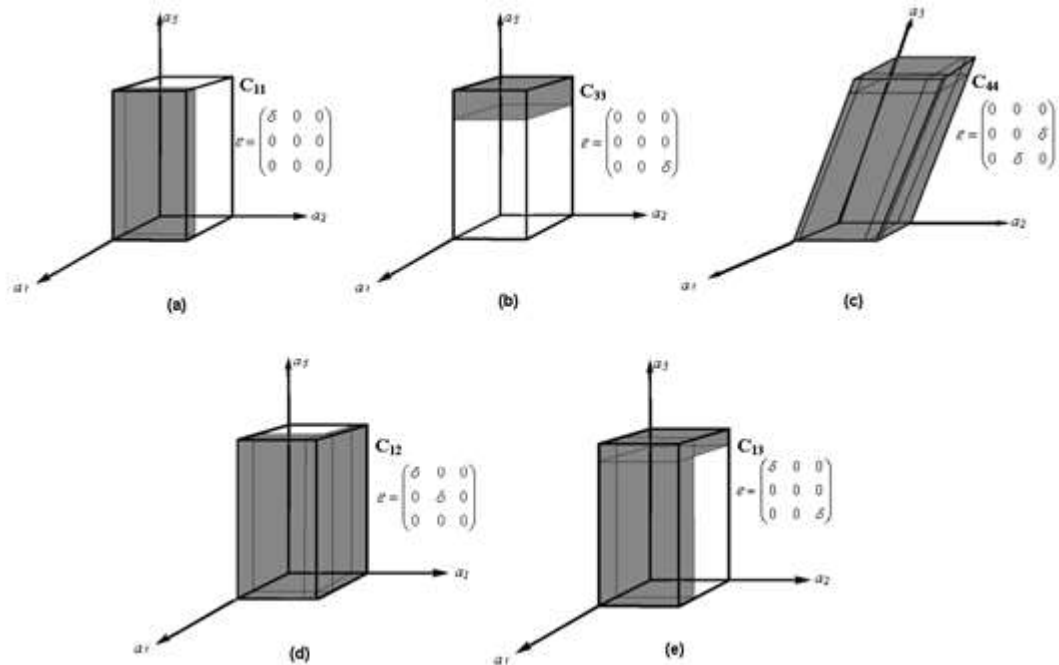


Figura 10: Constantes elásticas representadas pela matriz de deformação e a deformação sofrida pela aplicação da força. (a)  $C_{11}$  – eixo  $x$ , (b)  $C_{33}$  – eixo  $z$ , (c)  $C_{44}$  –  $yz$ , (d)  $C_{12}$  –  $xy$  e (e)  $C_{13}$  –  $xz$

#### 4. Constantes Piezoelétricas

Piezoelétricidade é a capacidade de alguns materiais gerarem eletricidade como resposta a uma pressão aplicada. Em materiais cristalinos, ocorre uma interação eletromecânica entre a força mecânica e o estado elétrico (forças de Coulomb).

O efeito piezoelétrico pode ser reversível para materiais que apresentam uma carga elétrica gerada como resultado de uma força mecânica aplicada, chamado de efeito direto; e inverso, quando é gerada uma tensão mecânica como resposta a um campo elétrico aplicado.

Porém, o efeito piezoelétrico não ocorre em materiais que apresentam simetria central, ou seja, o efeito só ocorre em materiais que apresentam uma assimetria na polarização. Entretanto, alguns materiais puros também podem apresentar esse efeito devido à polarização induzida, alterada pela ação externa.

Dentre todas as classes de cristais catalogadas, vinte apresentam piezoelétricidade direta, sendo dez polares, ou seja, a polarização é espontânea. Assim, para estes cristais, o momento de dipolo diferente de zero se mantém sem uma carga mecânica aplicada, a piezoelétricidade se manifesta alterando a magnitude ou direção do momento de dipolo ou

ambos. Para os cristais piezoelétricos apolares, a polarização do momento de dipolo é induzida pela aplicação de uma carga mecânica.

As constantes elásticas são calculadas a partir da segunda derivada da energia total,  $E$ , considerando a tensão aplicada ao material em duas direções cristalográficas:

$$C_{vu} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 E}{\partial \mu_v \partial \mu_u} \quad (43)$$

na equação acima,  $V$  é o volume da célula unitária,  $\mu_v$  são os componentes de simetria do tensor de tensão puro de segunda ordem (Doll, 2010) e a notação de Voigt é usada de acordo com cada  $u, v = 1, \dots, 6$  ( $1 = xx, 2 = yy, 3 = zz, 4 = yz, 5 = xz, 6 = xy$ ). No programa CRYSTAL, o tensor  $\mathbb{C}$  e seu inverso são calculados de forma automática,  $\mathbb{S} = \mathbb{C}^{-1}$ , onde explora os gradientes analíticos e calcula as segundas derivadas numericamente (Erba *et al.*, 2014), (Perger *et al.*, 2009).

O tensor piezoelétrico direto  $e$  e inverso  $d$  descrevem a polarização  $\mathbf{P}$  induzida pela tensão  $\boldsymbol{\mu}$  na constante elétrica induzida pela deformação no campo elétrico constante  $\mathcal{E}$  e tensão induzida por um campo elétrico externo em tensão constante  $\boldsymbol{\sigma}$ , respectivamente:

$$\mathbf{P} = e\boldsymbol{\mu} \quad (44)$$

$$\boldsymbol{\mu} = d\mathcal{E} \quad (45)$$

A aproximação computacional consiste em calcular diretamente a intensidade da polarização induzida pela tensão, de modo que cada coeficiente de tensão piezoelétrico pode ser escrito como:

$$e_{iv} = \left( \frac{\partial P_i}{\partial \mu_v} \right)_{\mathcal{E}} \quad (46)$$

onde:  $i = x, y, z$  e a derivada é calculada em campo elétrico constante. A polarização é calculada via aproximação *Berry Phase* (BP) (Resta, 1994), como implementado no programa CRYSTAL (Noel, Zicovich-Wilson, *et al.*, 2002) e de acordo com a equação (47) pode ser reescrita em termos da BP  $\{\varphi_l\}$ :

$$e_{iv} = \frac{|e|}{2\pi V} \sum_{li} a_{li} \frac{\partial \varphi_l}{\partial \mu_v} \quad (47)$$

onde,  $\mathbf{a}_{li}$  são as componentes cartesianas do vetor da rede direta  $\mathbf{a}_l$  e a derivada é calculada numericamente aplicando deformações finitas à rede cristalina. Finalmente, existe uma conexão simples entre os tensores piezoelétricos diretos e inversos:

$$\mathbf{d} = \mathbf{eS} \quad (48)$$

que também pode ser aplicada para calcular a resposta inversa  $\mathbf{d}$ .

As constantes piezoelétricas podem ser separadas em duas componentes: eletrônicas “*clamped-ion*” e nuclear, ou seja,  $e_{iv} = e_{iv}^{clamp} + e_{iv}^{nuclear}$ . A parte nuclear mede o efeito piezoelétrico devido a deformações microscópicas internas (Sághi-Szabó e Cohen, 1998). Detalhes a respeito da precisão numérica dos cálculos de elasticidade e piezoeletricidade com o programa CRYSTAL podem ser obtidos consultando as referências (Perger *et al.*, 2009) e (Mahmoud *et al.*, 2014).

As aplicações para esse tipo de material são as mais diversas: produção e detecção de som, geração de tensões elevadas, geração de frequências eletrônicas, micro balanças e concentração ultrafina de conjuntos ópticos, microscopia de varredura de sonda, geração de energia elétrica, etc.

## 5. Teoria Quântica de átomos em moléculas

A Teoria Quântica de átomos em moléculas (do inglês, Quantum Theory of Atoms in Molecules – QTAIM), desenvolvida por Richard Bader e colaboradores (Bader, 1990), analisa teoricamente as densidades eletrônicas e as propriedades de átomos que constituem uma molécula ou cristal, proporcionando a compreensão física de tais propriedades.

O princípio de ação mínima, introduzido por Dirac na mecânica quântica, demonstra que toda a matéria é composta por sistemas abertos que interagem, sendo os sistemas definidos pela topologia da densidade. Se for considerado como um sistema aberto, um átomo em uma molécula, a mecânica quântica pode definir e determinar as suas propriedades. Assim, na QTAIM, um átomo é definido como um sistema que pode compartilhar energia e densidade de elétrons.

A análise topológica da densidade eletrônica ( $\rho(r)$ ) proporciona indícios a respeito da estrutura molecular, ou seja, fornece a base para uma estrutura estável.

Cada ponto crítico (PC), seja um máximo, mínimo, ou uma sela, tem associado a ele uma propriedade topológica de  $\rho(r)$ , isto é, um ponto em  $r$ , em que o gradiente da densidade desaparece ( $\nabla\rho(r_c) = 0$ ). O comportamento da densidade ao redor do PC é obtido pelos termos de segunda ordem da série da expansão de Taylor de  $\rho(r)$  sobre  $r$ . O conjunto de nove derivadas de segunda ordem de  $\rho(r)$ , a matriz Hessiana de  $\rho$ , é real e simétrica e pode ser diagonalizada para obter um conjunto de autovalores ( $\lambda$ ) e respectivos autovetores associados, que correspondem às três principais curvaturas de  $\rho(r)$  no PC. A curvatura, definida como a derivada segunda de  $\rho(r)$ , é negativa para um máximo, e positiva para um mínimo. O posto (*rank*) do PC, denotado por  $\omega$ , é o número de curvaturas não nulas, e a sua assinatura que é a soma dos sinais algébricos, é denotada por  $\sigma$ . Assim, o PC é classificado pelos vetores  $(\omega, \sigma)$ .

Com poucas exceções, a distribuição de carga dos PCs na molécula ou ao redor dela, que apresentam configurações nucleares energeticamente estáveis, são todas de grau três. A ocorrência próxima aos PCs com  $\omega = 3$ , nesse caso, é uma observação geral a respeito do comportamento topológico de  $\rho(r)$ , sendo em termos de tais pontos críticos, que os elementos da estrutura molecular são definidos. Um PC com  $\omega < 3$  é dito como degenerado, ou seja, é instável, sendo que uma pequena perturbação na  $\rho(r)$  causada por um deslocamento nuclear faz com que ele desapareça ou bifurque em um número de não degenerados, isto é, estáveis, com  $\omega = 3$ .

São possíveis apenas quatro PCs considerando  $\omega = 3$  ( $\lambda_{i=1,3}$ ) (Bader, 1990):

- (3,-3): Todas as curvaturas de  $\rho(r)$  no PC são negativas e  $\rho(r)$  é um **máximo local** em  $r$ ;
- (3,-1): Duas curvaturas são negativas e  $\rho(r)$  é um máximo em  $r_c$  no plano definido por dois eixos associados. A terceira curvatura é positiva e  $\rho(r)$  é um mínimo em  $r$  ao longo do eixo perpendicular ao plano (**ponto de sela**);
- (3,+1): Duas curvaturas são positivas e  $\rho(r)$  é um mínimo em  $r$  no plano definido por dois eixos associados. A terceira curvatura é negativa e  $\rho(r)$  é um máximo em  $r$  ao longo do eixo perpendicular ao plano (**ponto de sela**);
- (3,+3): Todas as curvaturas são positivas e  $\rho(r)$  é um **mínimo local** em  $r$ .

Os PCs de  $\rho(r)$  correspondem a elementos da estrutura química assim, a estrutura é obtida com base nas propriedades de um observável. Os PCs com  $\omega = 3$  correspondem aos seguintes elementos da estrutura química: núcleos (3, -3), ligações (3, -1), anel (3, + 1), *cages*

(3, + 3). Assim, devido a estrutura do ZnO e suas respectivas morfologias, serão abordados apenas os pontos críticos das ligações.

Matematicamente, as propriedades do Laplaciano da densidade eletrônica podem determinar a concentração local,  $\nabla^2\rho(r) < 0$ , e a depleção local,  $\nabla^2\rho(r) > 0$ , da carga em relação aos pontos vizinhos ao PC. A densidade eletrônica é máxima em uma superfície interatômica no PC, e uma vez que os autovalores associados de  $\rho(r)$  são negativos, a carga eletrônica também está concentrada na superfície neste ponto. A densidade eletrônica é mínima neste mesmo ponto ao longo do caminho da ligação, a curvatura associada de  $\rho(r)$  é positiva, e a densidade eletrônica é localmente depletiva no PC com respeito aos pontos vizinhos ao longo da linha de interação (ligação).

Outras importantes propriedades que devem ser avaliadas no PC são as energia cinética ( $G(r)$ ), sendo sempre positiva, e a densidade de energia potencial ( $V(r)$ ), que é sempre negativa. A natureza da ligação pode ser determinada pela densidade de energia,  $H(r)$ , e seu valor no PC é negativo e indica uma acumulação de densidade eletrônica no PC. Estes parâmetros podem ser relacionados com o Laplaciano de  $\rho(r)$  através do Teorema do Virial:  $0.25\nabla^2\rho(r) = V(r) + G(r) = H(r)$ .

Esta equação demonstra que a redução da energia potencial domina a energia total nas regiões do espaço onde a carga eletrônica é concentrada enquanto a energia cinética é dominante em regiões de baixa concentração.

Assim, a interação entre dois átomos começa a ser interpretada. Se a interação é compartilhada, como em uma ligação covalente, a densidade eletrônica é acumulada e concentrada ao longo do caminho da ligação entre os núcleos,  $\nabla^2\rho(r) < 0$ , o Laplaciano e seus autovalores são grandes em magnitude e a concentração de densidade de carga produz um grande valor de  $\rho(r)$ . Ao contrário, para uma interação compartilhada de dois sistemas fechados, como em uma ligação iônica, pontes de hidrogênio, van der Waals, e interações repulsivas, todos os autovalores são relativamente pequenos em magnitude, mas os autovalores positivos de  $\rho(r)$  ao longo do caminho da ligação é dominante e  $\nabla^2\rho(r) > 0$ .

Finalmente, a forma da ligação é dada pela elipticidade ( $\varepsilon = (\lambda_1/\lambda_2) - 1$ ), que indica como a densidade é localizada, acumulada, em determinado plano. Assim, uma ligação cilíndrica,  $\varepsilon \cong 0$ , indica uma densidade localizada característica de uma ligação iônica, ou uma ligação covalente polar, por exemplo. Ao contrário, uma ligação elíptica,  $\varepsilon \cong 1$ , indica um “espalhamento” na densidade entre dois atratores, por exemplo, uma ligação covalente não polar. Assim, a natureza das interações das ligações pode ser descritas como: i) ligação

covalente se Laplaciano e  $H(r)$  negativos e a razão  $V(r)/G(r)$  maior que dois, como consequência do excesso de energia potencial no BCP; ii) ligação intermediária, com Laplaciano positivo, um valor próximo de zero do grau de ligação e  $1 < \frac{V(r)}{G(r)} < 2$ ; iii) ligação iônica, ligação de hidrogênio e interação de van der Waals, se valores positivos para Laplaciano e  $H(r)$  e a razão  $V(r)/G(r)$  menor que um, devido a dominância da energia cinética no BCP. Em resumo, é feita a relação como mostra a Figura 11.

$r = 3$	
(3, -3)	Núcleo
(3, -1)	Ligação
(3, +1)	Anel
(3, +3)	Cages

$(3, -1)$	$\nabla^2 \rho$	$ V/G $	$H/\rho(r)$
Covalente	$< 0$	$> 2$	$< 0$
Transitória	$> 0$	$1 < \dots < 2$	$\sim 0$
Iônica, Van de Waals	$> 0$	$< 1$	$> 0$

Figura 11: Resumo dos pontos críticos analisados e propriedades do ponto crítico da ligação.

A integração da densidade de carga sobre as depressões atômicas (*atomic basins*) oferece mais informações, como o volume catiônico ou aniônico, cargas atômicas de Bader e a partição da energia em contribuições atômicas.

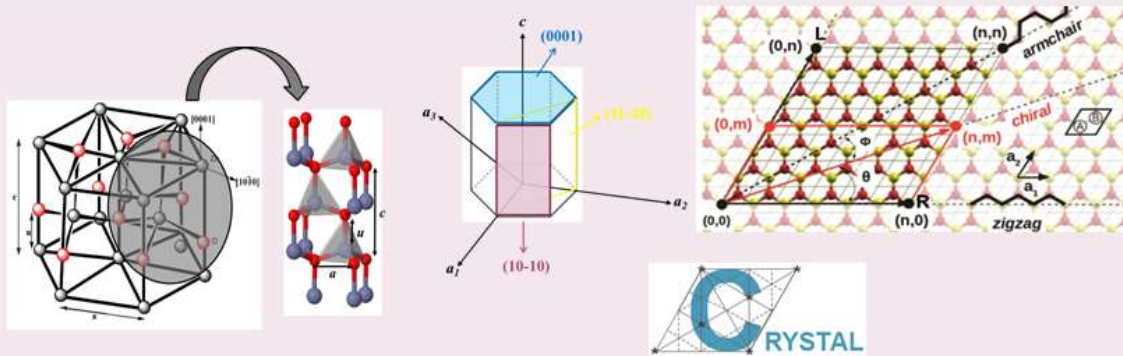
Para todas as estruturas de ZnO analisadas no presente trabalho, os PCs foram encontrados utilizando a aproximação de autovetores e relação de Morse, como dado pela equação (49):

$$n_{3,-3} - n_{3,-1} + n_{3,+1} - n_{3,+3} = 0 \quad (49)$$

Para maiores detalhes sobre Teoria Quântica de Átomos e Moléculas, sua aplicação e incorporação ao programa CRYSTAL, as referências (Bader, 1990; 1994a; b; Gatti, 2005; Dovesi *et al.*, 2014) podem ser consultadas.



# Capítulo 3: Modelo e Método



*O objetivo deste capítulo é apresentar a metodologia computacional utilizada, bem como os modelos do bulk, superfícies, nanotubos, nanotubos com adsorção e interfaces de superfícies e nanotubos.*

## 1. *Delineamento do trabalho*

Entende-se por modelo teórico ou computacional a junção de três fundamentos: nível de teoria, funções de base e geometria do sistema a ser estudado. Um bom modelo teórico deve reproduzir de forma satisfatória o máximo de propriedades do material, de modo a ser comparado diretamente com o sistema experimental.

A simetria e a rigidez da rede cristalina e de suas superfícies facilitam a construção de estruturas que podem ser divididas em duas classes: estruturas finitas, denominadas de aglomerados ou “clusters” e estruturas periódicas, que consistem na repetição ordenada de átomos ou conjunto de átomos em uma, duas ou três direções. As unidades que se repetem são idênticas e podem ser obtidas mediante operações de simetria de uma célula unitária.

Assim, em vez de criar um “bloco” padrão com todos os seus defeitos e interfaces, são simulados o *bulk* (3D), superfícies (2D) e nanoestruturas (1D) de forma isolada e suas propriedades conectadas quando os fenômenos puderem ser explicados convenientemente com apenas uma das estruturas. Por vezes, é necessária a geração de supercélulas periódicas para a simulação de defeitos, dopagens e fenômenos de superfície.

Portanto, uma vez obtido o *bulk*, com uma estrutura e nível de teoria bem definidos, deu-se andamento ao trabalho: i) determinar a dimensão da supercélula para estudo de dopagem; ii) estudo da influência da pressão sobre as propriedades estruturais, elétricas e mecânicas; iii) estudo das superfícies; iv) obtenção de nanotubos a partir da superfície (0001); v) estudo de adsorção em nanotubos; vi) estudo da interface ZnO/GaN. Na Figura 12 é apresentado um fluxograma das etapas realizadas ao longo deste trabalho.

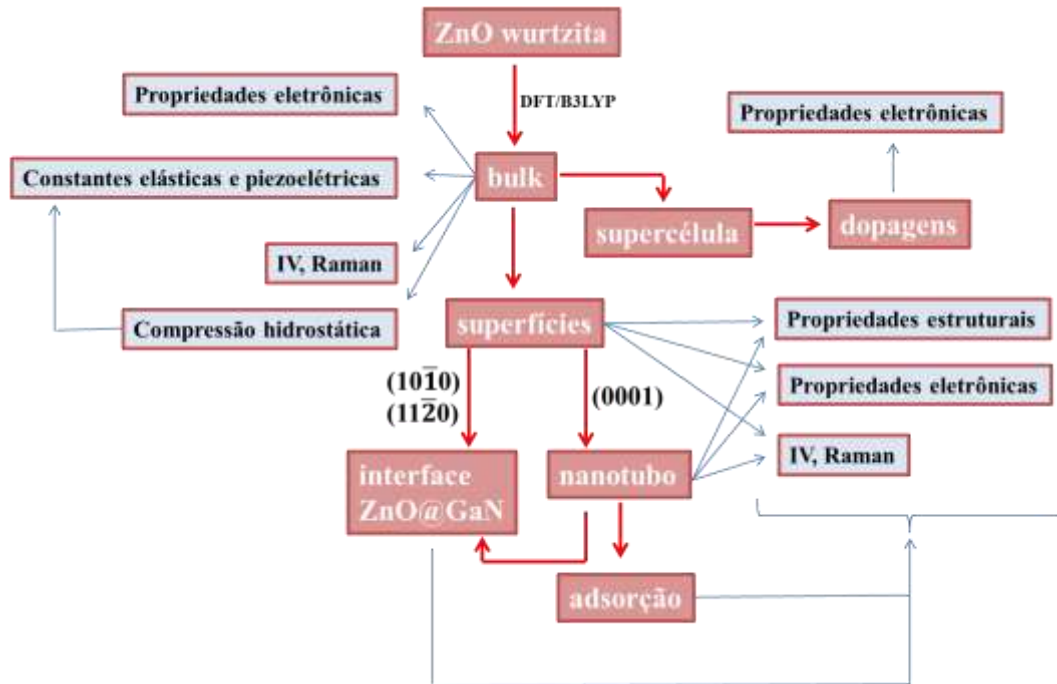


Figura 12: Fluxograma das etapas realizadas no presente trabalho.

## 2. *ZnO bulk*

A célula unitária do ZnO na fase wurtzita (Figura 13) possui dois parâmetros de rede externos: o plano basal ( $a$ ), o plano uniaxial ( $c$ ) e um parâmetro interno  $u$ , que descreve as posições do cátion e do ânion em relação ao eixo  $z$ , sendo a razão  $c/a = 1,63$  ideal para esta estrutura (Shackelford, 2008).

Equações algébricas fornecem relações analíticas entre parâmetros de rede, distâncias e ângulos de ligação, volumes de octaedros e tetraedros, de modo que os únicos parâmetros estruturais necessários para a construção da célula unitária da wurtzita possui o zinco com coordenadas atômicas  $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0)$  e oxigênio  $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, u)$ , com distâncias Zn-O de  $\sim 2,0$  Å e ângulos de ligação Zn-Ô-Zn de  $107,70^\circ$ .

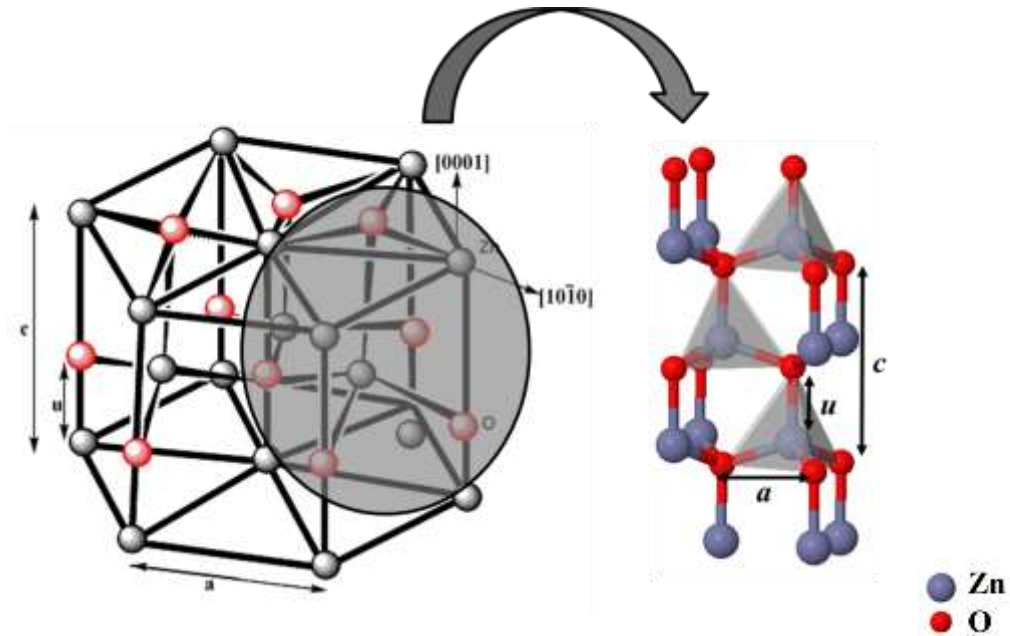


Figura 13: Estrutura cristalina do ZnO-wurtzita (adaptado de Marana, 2008)

O parâmetro interno  $u$  e volume da célula unitária ( $V$ ) podem ser expressos em função dos parâmetros externos  $a$  e  $c$  como segue:

$$u = \frac{1}{3} \frac{a^2}{c^2} + \frac{1}{4} \quad (50)$$

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \quad (51)$$

A partir da modelagem do *bulk*, minimizou-se a energia total da célula unitária, por meio da otimização dos parâmetros de rede e coordenada dos átomos. Diferentes combinações de funcionais e funções de base foram feitos a fim de escolher o melhor nível de teoria que descrevesse o sistema (os detalhes serão discutidos na seção 6 deste capítulo).

Para o estudo das propriedades eletrônicas do ZnO dopado com átomos de manganês e alumínio, foi necessário gerar uma supercélula com número suficiente de átomos de tal modo que a porcentagem atômica necessária para representação de um sistema real fosse obtida. Assim, a supercélula 2x4x4 foi escolhida por conter 128 átomos e ser possível obter as porcentagens atômicas de 1,56% e 6,25% de dopagem pela substituição de átomos de zinco pelo metal dopante. Realizando um cálculo pontual, isto é, sem otimização, as propriedades eletrônicas foram analisadas. Cabe ressaltar que, devido ao elevado número de átomos da supercélula, o estudo foi realizado levando em consideração as alterações na estrutura

eletrônica e não na geometria, já que em estudos experimentais não há relatos de deformações significativas causadas pelo dopante na geometria do sistema (Liu *et al.*, 2014), (Qu, Wang, *et al.*, 2011).

No programa CRYSTAL, esse procedimento pode ser realizado com o uso do algoritmo SUPERCELL (Dovesi *et al.*, 2014). As supercélulas são geradas a partir da definição de novos vetores de translação para a célula unitária como uma combinação linear dos vetores originais (Jaffe *et al.*, 2000):

$$\begin{pmatrix} b_1' \\ b_2' \\ b_3' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e_{11} & e_{12} & e_{13} \\ e_{21} & e_{22} & e_{23} \\ e_{31} & e_{32} & e_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix} \quad (52)$$

As propriedades estruturais, eletrônicas e mecânicas do *bulk* foram analisadas também em função da pressão hidrostática (igual em todas as direções). Para tal feito, foi utilizado o tensor de deformação  $H$  agindo sobre a matriz  $A$ , de modo a gerar uma célula unitária distorcida, representada pela matriz  $A'$ :

$$A' = A.H = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & c \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \delta \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (1 + \delta)a & 0 & 0 \\ 0 & (1 + \delta)a & 0 \\ 0 & 0 & (1 + \delta)c \end{bmatrix} \quad (53)$$

As estruturas distorcidas foram obtidas minimizando-se a energia total com relação aos parâmetros de rede e coordenadas atômicas sob cada pressão ( $0 \leq P(\text{GPa}) \leq 12,5$ ). As constantes elásticas e piezoelétricas, bem como o *bulk* modulus, espectros de infravermelho e Raman também foram estudados em cada pressão.

### 3. Superfícies

O estudo teórico das superfícies tem grande importância devido à simulação de propriedades químicas e físicas que são inerentes à sua conformação. Tais estudos vão de encontro a aplicações como catálise, sensores de gás, filmes finos óxidos, entre outros. Em especial, o ZnO na fase wurtzita apresenta quatro superfícies de crescimento preferencial e que são as mais obtidas e estudadas experimentalmente, sendo duas superfícies polares, que correspondem ao plano base, (0001) com terminação em átomos de Zn e (000 $\bar{1}$ ) terminada em átomos de O; e duas superfícies apolares, paralelas ao parâmetro  $c$ , (10 $\bar{1}$ 0) e (11 $\bar{2}$ 0), como ilustradas na Figura 14.

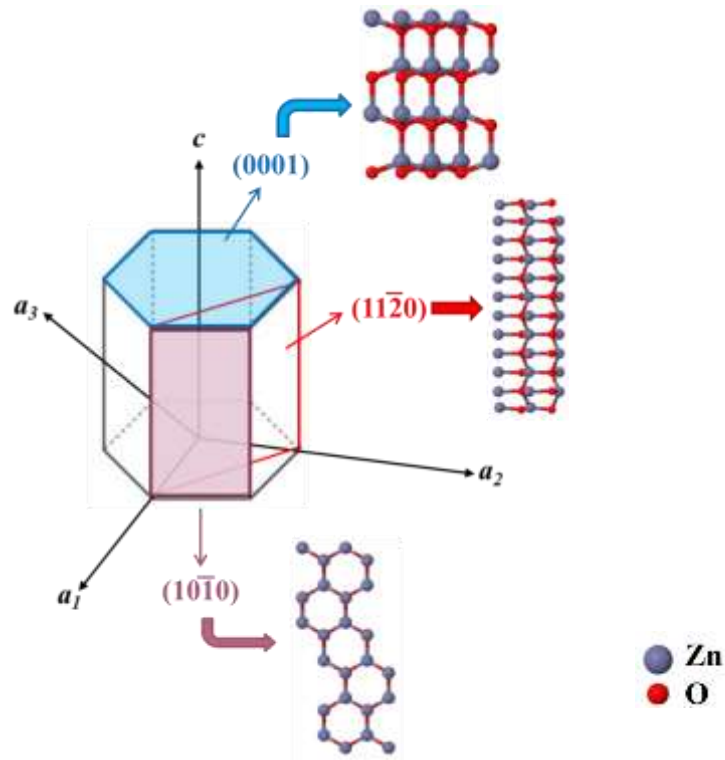


Figura 14: Superfícies estudadas da estrutura hexagonal wurtzita do ZnO.

Teoricamente, a obtenção das superfícies consiste em seccionar o *bulk* perpendicularmente ao vetor da direção desejada, formando uma estrutura periódica nas direções  $x$  e  $y$ , porém finita na direção  $z$ . As superfícies são definidas pelos índices de Miller-Bravais, sendo que para uma estrutura cúbica, os planos são definidos por  $(h\ k\ l)$ , porém para estruturas hexagonais, os planos são definidos por  $(h\ k\ i\ l)$ , tal que  $h + k = -i$ . Uma vez conhecida a simetria da superfície, a mesma também pode ser construída diretamente sem a prévia construção do *bulk*.

A partir dos parâmetros de rede otimizados, as superfícies  $(10\bar{1}0)$ ,  $(11\bar{2}0)$  e  $(0001)$  foram modeladas. Para as superfícies  $(10\bar{1}0)$  e  $(11\bar{2}0)$ , foram analisadas de 8 a 24 camadas; e para a superfície  $(0001)$ , modelos de 1, 2, 4, 6, 8, 10 e 12 camadas.

As energias de superfícies foram calculadas segundo a equação:

$$E_{sup} = \left( \frac{E_{(hki)l} - nE_{bulk}}{2A} \right) \quad (54)$$

onde  $E_{slab}$  é a energia do modelo correspondente,  $n$  o número de unidades de ZnO do modelo,  $E_{bulk}$  a energia do *bulk* otimizado e  $A$ , área da célula unitária da superfície.

As energias de superfície calculadas foram utilizadas para prever a morfologia teórica do cristal de ZnO. Do ponto de vista termodinâmico, a forma do cristal no equilíbrio é determinada pelas energias livres das diversas faces, e podem ser calculadas pela construção clássica de Wulff que minimiza a energia livre total (energia livre de todas as superfícies somadas) a um volume fixo (Wulff, 1901). O teorema de Wulff apresenta uma relação simples entre energia superficial,  $E_{sup}$ , de um plano  $(hkl)$  e sua distância  $rhkl$  na direção normal do centro do cristalito. Quando a morfologia de um cristal já é conhecida por meio de imagens, a  $E_{sup}$  pode ser avaliada de uma forma iterativa até que o resultado da forma esteja em concordância com a observada, usando a construção de Wulff de uma forma inversa (Andrés *et al.*, 2015).

As figuras utilizadas na criação dos mapas morfológicos e estudo dos pontos críticos de variação de  $E_{sup}$ , foram construídas de acordo com o teorema de Wulff com o auxílio do programa VESTA (Momma e Izumi, 2011), em que foi implementada uma forma de criar morfologia de partículas por meio das distâncias de planos de corte até o centro do cristal.

Posteriormente, o estudo da interface ZnO/GaN para as superfícies  $(10\bar{1}0)$  e  $(11\bar{2}0)$  de 24 camadas foi realizado. Inicialmente, as superfícies de ZnO e GaN foram obtidas e otimizadas separadamente. Posteriormente, as camadas das superfícies de ZnO foram substituídas por GaN, e vice-versa, de tal modo que as ligações Zn-N e Ga-O fossem formadas simulando o sistema real de interface. As camadas foram substituídas aos pares, iniciando pelas extremidades (criando uma espécie de “sanduíche”) até o preenchimento total de todas as camadas e transformação de ZnO em GaN e vice-versa. O estudo do crescimento de unidades de GaN e a influência nas propriedades do ZnO foram analisada a partir das propriedades elétricas e topológicas. As energias de superfície foram calculadas segundo a equação:

$$E_{sup} = \left( \frac{E_{(hkl)} - nE_{ZnO} - nE_{GaN}}{2A} \right) \quad (55)$$

em que,  $E_{slab}$  corresponde à energia total do *slab* de ZnO/GaN,  $E_{ZnO}$  corresponde à energia do *bulk* de ZnO e  $E_{GaN}$  ao *bulk* de GaN,  $A$  indica a área da superfície e  $n$  o número de unidades de ZnO e GaN em cada *bulk*.

#### 4. Nanotubos

Nanotubos são estruturas cilíndricas, periódicas ao longo de uma direção (1D), obtidos a partir de uma superfície (2D) enrolada, que podem assumir três quiralidades distintas, que são definidas a partir do modo como a superfície é enrolada.

Inicialmente, supõe-se o vetor  $R$ , definido por  $\vec{R} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ , em que  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  são os vetores referentes à superfície e  $(n, m)$  escalares que definem o diâmetro e a quiralidade dos nanotubos. Assim, para um nanotubo com  $(n, m)$  iguais a  $(5, 7)$ , por exemplo, o vetor  $R$  é dado por:  $\vec{R} = 5\vec{a}_1 + 7\vec{a}_2$ . Portanto, se  $n = m$ , a quiralidade adotada pelo nanotubo é *armchair* e possui um ângulo de quiralidade ( $\theta$ ) fixo em  $30^\circ$ ; se  $n \neq m$ , é dado como *quiral* e apresenta qualquer ângulo quiral; porém, se  $m = 0$ , o nanotubo é considerado *zigzag*, com ângulo quiral igual a  $0^\circ$  (Figura 15). O ângulo quiral e diâmetro do nanotubo podem ser calculados considerando  $\vec{R}$ ,  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$ ,  $n$ ,  $m$  e a distância de ligação ( $d$ ), segundo as equações:

$$\cos\theta = \frac{\vec{R} \cdot \vec{a}_1}{|\vec{R}| \cdot |\vec{a}_1|} = \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2+nm+m^2}} \quad (56)$$

$$D = \sqrt{3}d \frac{\sqrt{n^2+nm+m^2}}{\pi} \quad (57)$$

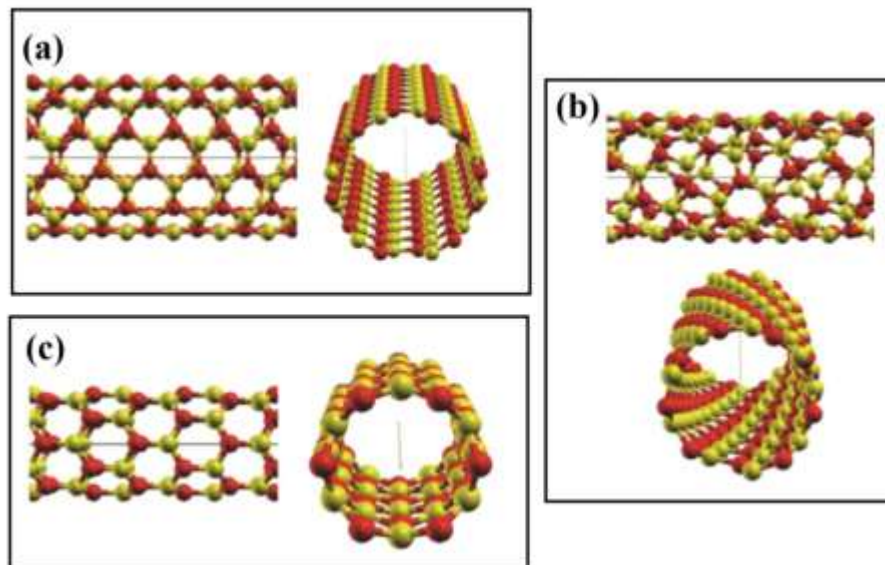


Figura 15: Quiralidades dos nanotubos (a) *armchair*, (b) *quiral* e (c) *zigzag*.



Dois vetores a mais podem ser definidos tendo como base o vetor  $R$ : o vetor longitudinal -  $L$  - (simetria translacional, periodicidade 1D) e o vetor helicoidal -  $H$  - (simetria helicoidal, da translação da superfície para a roto-translação do cilindro). O vetor longitudinal,  $\vec{L} = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2$ , é definido como o menor vetor normal a  $\vec{R}$ , como mostra a Figura 16.

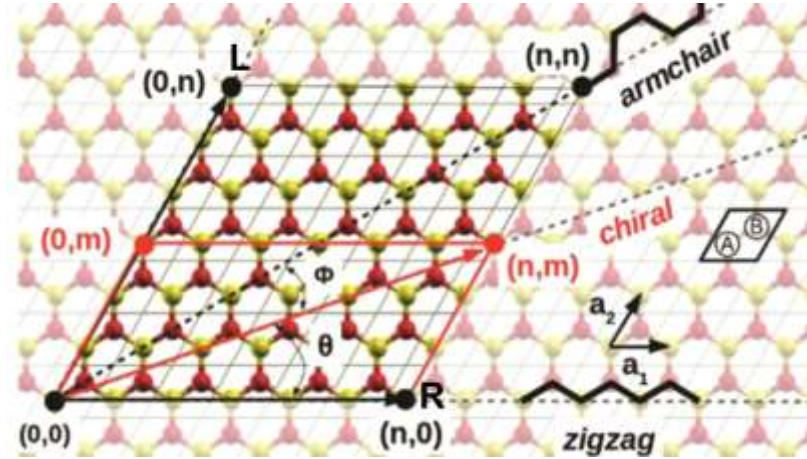


Figura 16: Representação da obtenção de nanotubo a partir da superfície.

O vetor helicoidal, dado por  $\vec{H} = h_1 \vec{a}_1 + h_2 \vec{a}_2$ , é um vetor que define a área com  $R$  em  $N$  vezes a área da superfície, satisfazendo a relação:

$$\frac{S(R,H)}{S(\vec{a}_1, \vec{a}_2)} = |n_1 h_2 - n_2 h_1| = N \quad (58)$$

onde,  $S(\vec{a}_1, \vec{a}_2)$  é a superfície definida pelos vetores  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  em coordenadas cartesianas, dadas por:

$$S(\vec{a}_1, \vec{a}_2) = |(a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21})| \quad (59)$$

Porém, a periodicidade ao longo do nanotubo, isto é, a existência do vetor longitudinal, não é possível de ser estabelecida para todas as superfícies. A condição de ortogonalidade entre  $R$  e  $L$  provém da equação:

$$L \cdot R = (l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2) \cdot (n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2) = n_1 l_1 |\vec{a}_1|^2 + n_2 l_2 |\vec{a}_2|^2 + (n_2 l_1 + n_1 l_2) |\vec{a}_1| |\vec{a}_2| \cos(\gamma) = 0 \quad (60)$$

Assim:

$$\frac{l_1}{l_2} = \frac{m+na_q \cos(\gamma)}{a_q(na_q+m \cos(\gamma))} \quad (61)$$

em que  $\vec{a}_q = \vec{a}_1 / \vec{a}_2$ .

Para a superfície (0001) do ZnO, com rede de Bravais (2D) hexagonal, a periodicidade ao longo do eixo é mantida quando:

$$\frac{l_1}{l_2} = \frac{m+n/2}{n+m/2} = -\frac{2m+n}{2n+m} \quad (62)$$

Já para as superfícies (10 $\bar{1}$ 0) e (11 $\bar{2}$ 0), a rede de Bravais 2D é retangular e a periodicidade só é mantida quando  $m = 0$  e:

$$\frac{l_1}{l_2} = \frac{m|a_2|^2}{n|a_1|^2} \quad (63)$$

A estabilidade e formação do nanotubo podem ser determinadas pelo cálculo da energia *strain* ( $E_{strain}$ ) e energia de formação ( $E_{form}$ ). No caso dos nanotubos, a  $E_{strain}$  é a energia necessária para "enrolar" um nanotubo (ou deformar – *strain* – a superfície para obter o nanotubo), assim, quanto menor for esta energia, mais facilmente será obtido o nanotubo. Cabe ressaltar que estas energias só podem ser obtidas teoricamente. A  $E_{strain}$  pode ser obtida segundo a equação:

$$E_{strain} = \frac{E_{nanotubo}}{n_{átomos}} - E_{slab} \quad (64)$$

em que  $E_{slab}$  é a energia da superfície,  $E_{nanotubo}$  é a energia do nanotubo e  $n_{átomos}$  a quantidade de átomos que o nanotubo contém.

Já a  $E_{form}$ , considera a formação do nanotubo a partir da energia do *bulk*, calculada pela equação (65):

$$E_{form} = \frac{E_{nanotubo}}{n_{átomos}} - \frac{E_{bulk}}{n_{bulk}} \quad (65)$$

em que  $E_{bulk}$  e  $n_{bulk}$ , consideram a energia e número de átomos do *bulk*, respectivamente.

Para o estudo de adsorção de moléculas de NH<sub>3</sub> aos nanotubos, a energia de adsorção ( $E_{ads}$ ) foi calculada por meio da equação (66):

$$E_{ads/N} = \frac{1}{N} [E_{NT+NH_3} - (E_{NT} + NE_{NH_3}) + E_{BSSE}] \quad (66)$$

em que  $N$  representa o número de moléculas adsorvidas,  $E_{NT}$  a energia do nanotubo,  $E_{NH_3}$  a energia da molécula de  $NH_3$  isolada e  $E_{BSSE}$  a energia de correção da sobreposição de bases (do inglês, *basis-set superposition error* – BSSE), devido à utilização de bases *all-electron* e com diferentes níveis.

Cálculos utilizando conjuntos de bases finitas são suscetíveis à BSSE resultante da utilização de códigos numéricos com bases localizadas. Este erro ocorre quando um átomo de uma molécula interage com um átomo de uma segunda molécula distinta, resultando na sobreposição das suas funções de base. Como a energia total é minimizada em função da geometria do sistema, as energias de curto alcance dos conjuntos de função de base mista devem ser comparadas com as energias de longo alcance dos conjuntos de funções de base não misturados, e esta incompatibilidade introduz um erro. Há duas maneiras de estimar a BSSE, *chemical Hamiltonian approach* (CHA - *a priori*) e *counterpoise method* (CP - *a posteriori*). No presente estudo, a correção adotada é *a posteriori*, calculada por:

$$E_{BSSE} = (E_{NT}^{frozen} - E_{NT+ghost}^{frozen}) + (E_{NH_3}^{frozen} - E_{ghost+NH_3}^{frozen}) \quad (67)$$

em que  $E_{NT+ghost}^{frozen}$  e  $E_{ghost+NH_3}^{frozen}$  referem-se às energias do nanotubo e  $NH_3$  isolados após a otimização,  $E_{NT}^{frozen}$  e  $E_{NH_3}^{frozen}$  às energias do nanotubo e  $NH_3$  isolados anteriores a adsorção.

O custo energético da distorção estrutural do nanotubo, causada pelo processo de adsorção, foi avaliado através do cálculo da energia de distorção ( $E_{dist}$ ), segundo a equação:

$$E_{dist/N} = \frac{1}{N} (E_{NT}^{frozen} - E_{NT}) \quad (68)$$

A fim de estimar o calor de adsorção e sua dependência da temperatura, a entalpia foi calculada a zero e 298 K de temperatura, como segue:

$$H(T) = E_L + E_0 + PV + E_T \quad (69)$$

onde  $E_L$  é o energia eletrônica,  $E_T$  e  $E_0$  são as contribuições dependentes da temperatura e do ponto zero para a energia vibratória, respectivamente, e  $PV$  é a pressão pelo volume da contribuição.

A partir dos nanotubos de dupla-camada *armchair* (12,12) e *zigzag* (20,0) otimizados, o estudo de interface ZnO/GaN foi realizado. A interface foi obtida realizando a substituição da camada interna de ZnO por GaN e GaN por ZnO, verificando as alterações nas propriedades estruturais e eletrônicas. A estabilidade dos nanotubos de interface foi avaliada através da energia *strain* (equação 64).

## 5. ***Método, escolha do Funcional de densidade e funções de base***

Os cálculos foram realizados utilizando o programa CRYSTAL14 (Dovesi *et al.*, 2014). Inicialmente, um estudo sistemático foi realizado a fim de analisar o conjunto de funções de base e funcional de densidade que melhor descrevam as propriedades do ZnO. Dentre as várias funções de base disponíveis na base de dados do programa CRYSTAL, a combinação das bases 86-411d31G (Jaffe e Hess, 1993), que descreve os átomos de zinco com 6-2111d1G (Baima *et al.*, 2013), que descreve os átomos de oxigênio foi denominada BS1; enquanto a combinação da 86-411d31G (Jaffe e Hess, 1993) com 8-411d1 (Bredow *et al.*, 2006) foi denominada BS2. Estas foram as que apresentaram os melhores resultados e foram, posteriormente, utilizadas para o estudo dos funcionais. Esta análise foi realizada levando em consideração os resultados obtidos para parâmetros de rede, *band gap energy* ( $E_{gap}$ ), constantes elásticas e piezoelétricas (Tabela 1) e comparados com os valores experimentais disponíveis na literatura.

Tabela 1: Parâmetros de rede ( $\text{\AA}$ ), constantes elásticas ( $C_{ij}$ ), constantes piezoelétrica ( $e_{ij}$ ) e  $E_{gap}$  (eV)

	B3LYP		HSE06		HSESOL		M052X		PBE0		EXP.(Morkoç e Özgür, 2009)
	BS1	BS2	BS1	BS2	BS1	BS2	BS1	BS2	BS1	BS2	
$a$	3,27	3,28	3,25	3,26	3,22	3,23	3,25	3,26	3,25	3,26	3,26
$c$	5,25	5,27	5,19	5,21	5,14	5,16	5,16	5,20	5,19	5,21	5,22
$u$	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,39	0,38	0,38	0,38	0,38
$C_{11}$	218	216	222	218	232	218	227	228	222	223	208
$C_{12}$	124	116	133	129	144	129	149	143	133	127	119
$C_{13}$	106	96	118	114	131	114	136	123	119	109	104
$C_{33}$	223	225	220	220	230	220	224	229	221	224	215
$C_{44}$	44	43	41	41	40	41	40	40	41	41	45
$e_{31}$	-0,54	-0,51	-0,67	-0,66	-0,72	-0,66	-0,72	-0,61	-0,67	-0,58	-0,62
$e_{33}$	1,19	1,21	1,36	1,29	1,44	1,29	1,54	1,35	1,37	1,20	0,96
$e_{15}$	-0,44	-0,44	-0,49	-0,48	-0,53	-0,48	-0,54	-0,53	-0,48	-0,47	-0,37
$E_{gap}$	3,21	3,29	2,99	3,07	2,96	3,05	6,55	6,78	3,69	3,77	3,37

Através da análise da Tabela 1, pode-se observar que os parâmetros de rede utilizando o funcional B3LYP apresentaram um desvio de 0,31%, 0,57% e 0,0% para os parâmetros de rede  $a$ ,  $c$  e parâmetro interno  $u$ , respectivamente, com BS1 e 0,61%, 0,95% e 0,0% para os parâmetros de rede  $a$ ,  $c$  e parâmetro interno  $u$ , respectivamente, com BS2.

Os funcionais HSE06/BS1 e PBE0/BS1 apresentaram os mesmos valores de desvio de 0,31%, 0,57% e 0,0% para  $a$ ,  $c$  e  $u$ . O funcional HSE06/BS2 apresentou um desvio de 0,0%, 0,19% e 0,0% para  $a$ ,  $c$  e  $u$ , o menor observado dentre todos os funcionais e funções de base. Já o funcional HSESOL/BS1 apresentou um desvio de 1,22%, 1,53% e 0,0% para  $a$ ,  $c$  e  $u$ , sendo este o maior desvio observado.

Para as constantes elásticas, o funcional B3LYP/BS1 apresentou um desvio de 4,81%, 4,20%, 1,92%, 3,72% e -2,22% para  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$  e  $C_{44}$ , respectivamente, e com a BS2 de 3,85%, -1,50%, -7,69%, 4,65% e -4,44%, sendo este o funcional que apresentou os melhores resultados. Os demais funcionais: HSE06, HSESOL e PBE0, apresentaram valores com desvios entre 4% e 15%. Já o funcional M052X foi o que apresentou os piores resultados, tanto para BS1, como para BS2: 9,29%, 24,44%, 31,07%, 4,07% e 10,73% para  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$  e  $C_{44}$ , respectivamente, com BS1; e 9,74%, 20,22%, 13,26%, 6,72% e 11,22% para  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$  e  $C_{44}$ , respectivamente, com BS2.

Já para as constantes piezoelétricas, o funcional B3LYP também foi o que apresentou os melhores resultados com BS1, sendo estes obtidos com um desvio de 12,90%, 23,96% e 18,92% para  $e_{31}$ ,  $e_{33}$  e  $e_{15}$ .

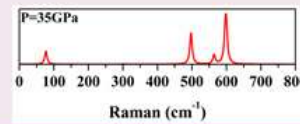
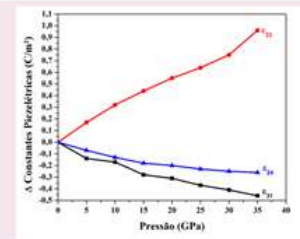
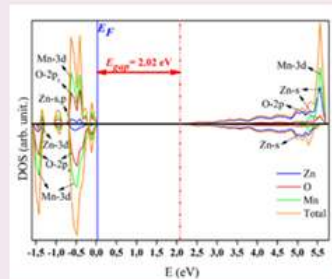
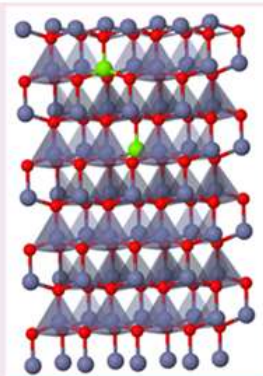
A análise da  $E_{gap}$  obtida para os funcionais B3LYP, HSE06, HSESOL e PBE0, apresentou valores próximos ao experimental, mas o funcional B3LYP com a base BS2 foi o que apresentou o menor desvio, cerca de -2,37% apenas. O funcional M052X também não apresentou bons resultados para a  $E_{gap}$ , sendo o desvio de 94,36% para a BS1 e de 101,18% para BS2.

A partir dessa análise, foi possível concluir que o funcional B3LYP foi o que apresentou a melhor descrição das propriedades estruturais, elétricas e mecânicas. No entanto, o conjunto de bases denominado BS1 foi o que apresentou os melhores resultados. Assim, para todos os estudos, do *bulk* ao nanotubo, a função de base utilizada foi a BS1 com o funcional híbrido B3LYP.

Para o estudo de adsorção molécula de moléculas de  $\text{NH}_3$  ao nanotubo, as funções de base 6-21G\* (R *et al.*, 1990) e 5-11G\* (Dovesi *et al.*, 1983) foram utilizadas para descrever os átomos de nitrogênio e hidrogênio, respectivamente. Já para o estudo de interface ZnO/GaN, os conjuntos de funções de base 86-4111d41G (Pandey *et al.*, 1994) e 6-21G\* (R *et al.*, 1990) foram utilizadas para descrever os átomos de gálio e nitrogênio, respectivamente.

# **Capítulo 4-6: Resultados e Discussão**

# Capítulo 4: ZnO *bulk*



*Os resultados referentes ao estudo das propriedades estruturais e eletrônicas, análises vibracionais e topológicas do ZnO puro e dopado com  $Al^{3+}$  e  $Mn^{2+}$ , bem como a influência da pressão nas constantes elásticas e piezoelétricas são apresentados e discutidos neste capítulo.*



## 1. Introdução

O ZnO na fase wurtzita possui uma energia de *gap* de 3,40 eV e grande energia de excitação (60 meV) à temperatura ambiente, requisitos adequados para aplicação em lasers UV altamente eficientes (Ozgur *et al.*, 2005). Além disso, cristais de ZnO são fáceis de serem obtidos com um baixo custo de produção. Alta mobilidade de elétrons, condutividade térmica e piezoelectricidade tornam possível a aplicação em uma série de sistemas de conversão de energia, como células fotovoltaicas, diodos emissores de luz, fotodiodos, sensores, transdutores, diodos e transistores (Law *et al.*, 2005; Bao *et al.*, 2006; Soci *et al.*, 2007; Ozgur *et al.*, 2010). Uma grande vantagem para tais aplicações deve-se à excepcional resistência mecânica e à estabilidade físico-química do ZnO.

A resistividade elétrica do ZnO pode ser promovida com dopagens, em especial, por diferentes dopantes dos grupos III e IV, como boro, germânio, titânio, gálio, índio e terras raras (FERREIRA, 2008; CAMPOS, 2010). Os íons  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Ga}^{3+}$  são considerados os melhores dopantes por apresentarem raios iônicos próximos ao íon  $\text{Zn}^{2+}$  (FERREIRA, 2008). A dopagem por átomos de alumínio, por exemplo, é feita pela substituição de átomos de Zn por átomos de Al na rede hexagonal, ou na região não-cristalina no limite do grão, formando ligações Al-O. Porém, o método de substituição é o mais frequente e ocorre por ionização, assim, há elétrons livres em cada átomo de Al substituído (YU *et al.*, 2005; CHAVES, 2014).

Além da dopagem com os metais citados acima, a dopagem com metais de transição como manganês, cobalto, níquel e cromo, tem mostrado grande aplicação em semicondutores magnéticos diluídos (DMSs), que consiste na substituição de átomos de zinco por átomos que produzem “íons magnéticos” (Schumm *et al.*, 2009; Yang *et al.*, 2010). Cabe ressaltar que a dopagem com os metais citados não mostraram grandes deformações na rede cristalina do ZnO, o que diminui os defeitos estruturais, em especial, quando a substituição ocorre por metais de Mn.

Devido a estrutura tetraédrica formada pelo cluster  $[\text{ZnO}_4]$ , o ZnO apresenta alta piezoelectricidade, podendo ser aplicado em diversos dispositivos piezoelétricos. Kumar e Kim (Kumar e Kim, 2012) relataram diversas aplicações de nanoestruturas de ZnO com alto caráter piezoelétrico, como armazenamento de energia solar, células solares sensíveis a corantes, e outros. Além disso, o ZnO apresenta piezoelectricidade superior a outros materiais de mesma estrutura, como o ZnS e GaN (Catti *et al.*, 2003). As constantes elásticas e piezoelétricas do ZnO foram estudadas anteriormente em função da temperatura, utilizando diferentes métodos teóricos e os resultados foram comparados com outros materiais

piezoelétricos, e novamente o ZnO se mostrou superior aos demais (Hill e Waghmare, 2000; Noel, Llunell, *et al.*, 2002; Perger *et al.*, 2009; Dai *et al.*, 2010). Além disso, existem muitos trabalhos sobre as propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais do ZnO em função da pressão (Saitta e Decremps, 2004; Serrano *et al.*, 2004; Pellicer-Porres *et al.*, 2011). No entanto, até o momento, não há relatos de estudos sobre a influência da pressão sobre as constantes elásticas, piezoelétricas e dielétricas.

Portanto, o objetivo deste capítulo é analisar as propriedades estruturais, eletrônicas, vibracionais e topológicas do ZnO na forma de bulk. Posteriormente, o material é dopado e a influência do dopante em suas propriedades eletrônicas é analisada. Ao final, é feito um estudo sobre a influência da pressão aplicada em suas propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais, além das constantes elásticas, piezoelétricas e dielétricas.

## ***2. Propriedades estruturais, eletrônicas, vibracionais e topológicas***

A estrutura obtida após a escolha do conjunto de funções de base e funcional de densidade apresenta parâmetros de rede  $a = 3,27 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,25 \text{ \AA}$  e parâmetro interno  $u = 0,38$ . As distâncias de ligação Zn-O são iguais a  $1,98 \text{ \AA}$  e ângulos O-Zn-O,  $\sim 108,9^\circ$  (Figura 17). Os valores dos parâmetros de rede e parâmetro interno  $u$  estão de acordo com os valores obtidos experimentalmente (Karzel *et al.*, 1996); (Desgreniers, 1998; Catti *et al.*, 2003; Decremps *et al.*, 2003). O nível de teoria utilizado para descrever as propriedades estruturais, energia do *band gap* ( $E_{gap}$ ), constantes elásticas e piezoelétricas do ZnO (Tabela 1) está bem fundamentado já que os resultados obtidos no presente estudo se aproximam mais dos valores experimentais do que outros trabalhos teóricos disponíveis na literatura (Jaffe e Hess, 1993; Catti *et al.*, 2003; Lacivita *et al.*, 2013).

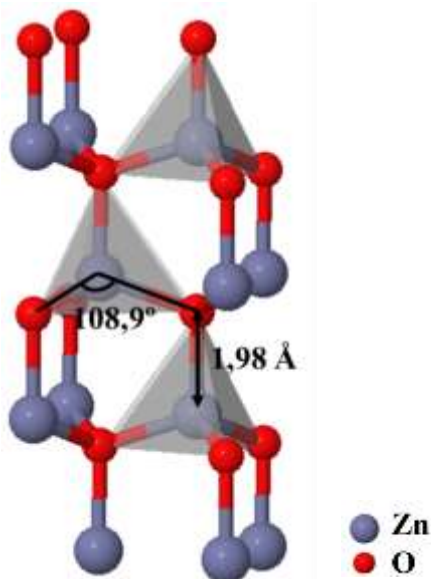


Figura 17: Estrutura otimizado do *bulk* de ZnO.

Pela análise topológica ao longo da ligação Zn-O foi constatado que o ponto crítico da ligação (PC) está mais próximo dos átomos de zinco do que dos átomos de oxigênio, a uma distância de 0,96 Å e 1,04 Å, respectivamente, sugerindo que a densidade eletrônica está mais próxima dos átomos de zinco. A densidade eletrônica  $\rho(r) = 0,08$ , Laplaciano = 0,41, grau da ligação = -0,08 e elipticidade zero confirmam que a ligação Zn-O é do tipo transitória, ou seja, uma ligação que não é puramente iônica e tão pouco covalente. Pode-se sugerir que a ligação Zn-O tem um caráter iônico mais acentuado que o caráter covalente da ligação, já que a maioria das propriedades topológicas analisadas e a forma cilíndrica da ligação sugerem uma ligação iônica. Özgür e colaboradores (Ozgur *et al.*, 2005) sugeriram que a ligação Zn-O é 57% iônica, ou seja, não é puramente iônica e com um grau de covalência bem acentuado (43%), o que está de acordo com o presente estudo. Cabe ressaltar que as análises de densidade eletrônica e demais análises topológicas, baseados na teoria QTAIM, não foram estudadas anteriormente já que este estudo aplicado a sistemas cristalinos está sendo desenvolvido ao longo dos últimos anos.

As propriedades eletrônicas foram analisadas através da análise das estruturas de bandas e densidades de estados (DOS) projetadas sobre os orbitais atômicos para os átomos de zinco e oxigênio (Figura 18).

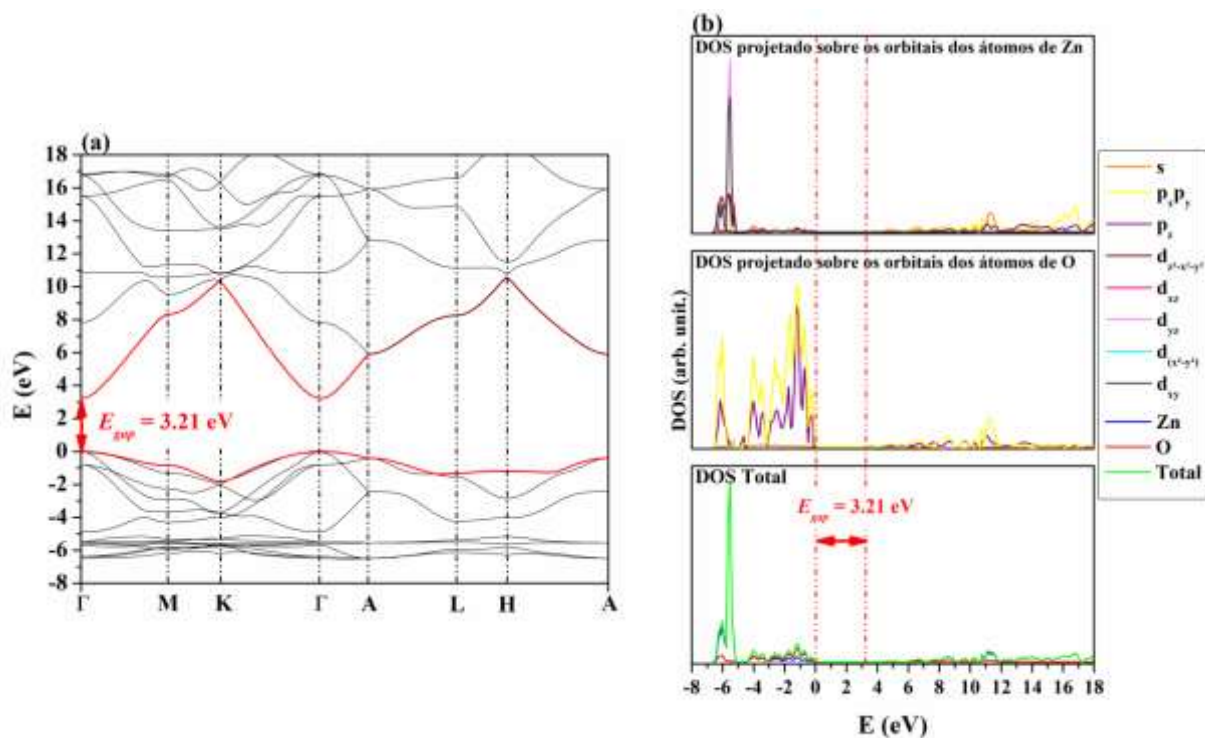


Figura 18: Estrutura de bandas e Densidade de Estados (DOS) para a estrutura wurtzita aplicando-se o funcional B3LYP.

Na Figura 18a, observa-se que a *band gap* obtido para o ZnO é direto entre os pontos  $\Gamma$  e, pela análise da DOS, verifica-se que os átomos de oxigênio são os que apresentam a maior contribuição ao longo da banda de valência, com orbitais  $2p_{xy}$ ; enquanto os átomos de zinco contribuem mais significativamente na banda de condução com os orbitais s, e região mais interna da banda de valência com os orbitais  $3d_{xz}$ . A localização dos orbitais 3d está entre  $\sim -5\text{eV}$  e  $-6,5\text{ eV}$  sendo que, experimentalmente, esses orbitais estão localizados entre  $8,5\text{ eV}$  (Vesely *et al.*, 1972) e  $8,81\text{ eV}$  (Ley *et al.*, 1974). Porém, ainda não há uma definição concreta da localização destes orbitais, já que há a influência do método aplicado para realização da medição experimental.

As constantes elásticas  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$  e  $C_{44}$  apresentaram valores iguais a 218 GPa, 124 GPa, 106 GPa, 223GPa e 44 GPa, respectivamente, que estão de acordo com os valores experimentais disponíveis na literatura (Bateman, 1962); (Carlotti *et al.*, 1987); (Carlotti *et al.*, 1995). Tais resultados indicam que a maior rigidez do ZnO encontra-se ao longo da direção  $z$  ( $C_{33} \equiv zzzz$ ) e  $x$  ( $C_{11} \equiv xxxx$ ). Já as constantes piezoelétricas,  $e_{31} = -0,54\text{ C/m}^2$ ,  $e_{33} = 1,19\text{ C/m}^2$  e  $e_{15} = -0,44\text{ C/m}^2$ , sugerem que a resposta elétrica é mais satisfatória quando a compressão do material ocorre ao longo do eixo  $z$ , representado pela constante  $e_{33}$ ,

o que está de acordo com trabalhos experimentais (Carlotti *et al.*, 1987); (Kobiakov, 1980) e teóricos (Dalcorso *et al.*, 1994); (Noel, Llundell, *et al.*, 2002).

A análise vibracional apresentou dois modos acústicos ativos no Infravermelho (IV) (Figura 19a), localizados em  $389\text{ cm}^{-1}$  (A) e  $418\text{ cm}^{-1}$  ( $E_1$ ), e quatro modos ativos no Raman (Figura 19b), em  $104\text{ cm}^{-1}$  ( $E_{2\text{-baixo}}$ ),  $389\text{ cm}^{-1}$  ( $A_1$ ),  $418\text{ cm}^{-1}$  ( $E_1$ ) e  $442\text{ cm}^{-1}$  ( $E_{2\text{-alto}}$ ). O modo ativo  $E_{2\text{-alto}}$  é acústico e, devido a sua intensidade menor, não é aparente no espectro. Os modos vibracionais encontrados estão de acordo com dados experimentais disponíveis na literatura (Damen *et al.*, 1966); (Arguello *et al.*, 1969); (Venger *et al.*, 1995); (Bundesmann *et al.*, 2004). Comparando com os resultados teóricos (Tsuboi e Wada, 1968); (Zaoui e Sekkal, 2002) observou-se que o presente trabalho apresentou resultados mais satisfatórios, principalmente na descrição dos modos  $E_2$ , que foram os que mais se aproximaram dos valores experimentais.

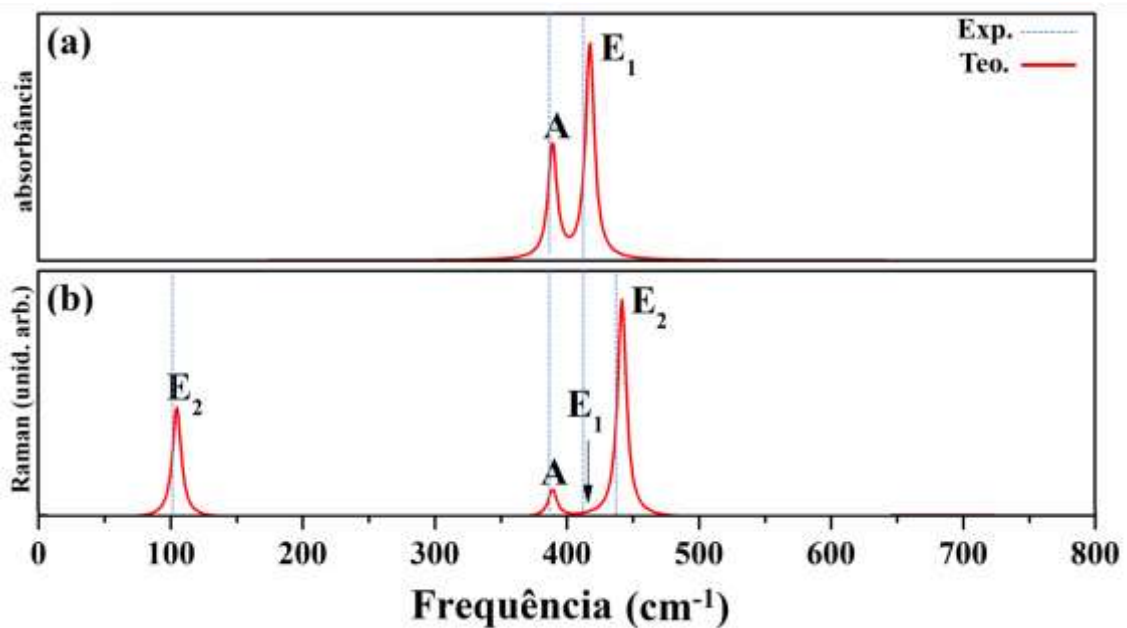


Figura 19: Espectros (a) Infravermelho e (b) Raman do ZnO *bulk*.

### 3. ZnO *bulk* dopado com $Mn^{2+}$ e $Al^{3+}$

A partir da estrutura otimizada do ZnO *bulk*, uma supercélula  $2 \times 4 \times 4$  com 128 átomos foi gerada com o intuito de simular a porcentagem experimental de dopagem de manganês (1,56% at e 6,25% at) e alumínio (1,56% at). As porcentagens de dopagens estão de acordo com trabalhos experimentais disponíveis na literatura. A dopagem foi realizada substituindo-se átomos de zinco pelo metal dopante. Para a dopagem de 1,56% at, dois átomos de zinco

foram substituídos, e para a dopagem de 6,25% at, oito átomos foram substituídos (Figura 20). Cálculos de densidade de spin foram realizados e constataram que a configuração antiferromagnética é a mais estável.

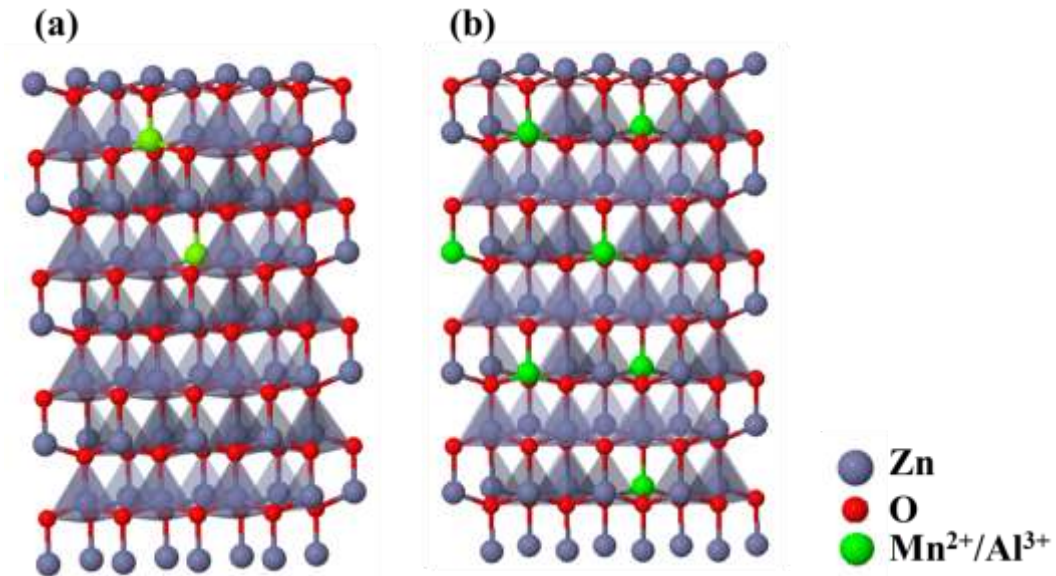


Figura 20: Representação da supercélula de ZnO dopada (a) 1,56% at e (b) 6,25% at.

As propriedades eletrônicas foram analisadas através das estruturas de bandas e densidades de estados (DOS) e comparadas com o ZnO puro (não dopado). Na Figura 21 e 22 estão representadas as estruturas de bandas e DOS do ZnO com as dopagens de manganês e alumínio, respectivamente.

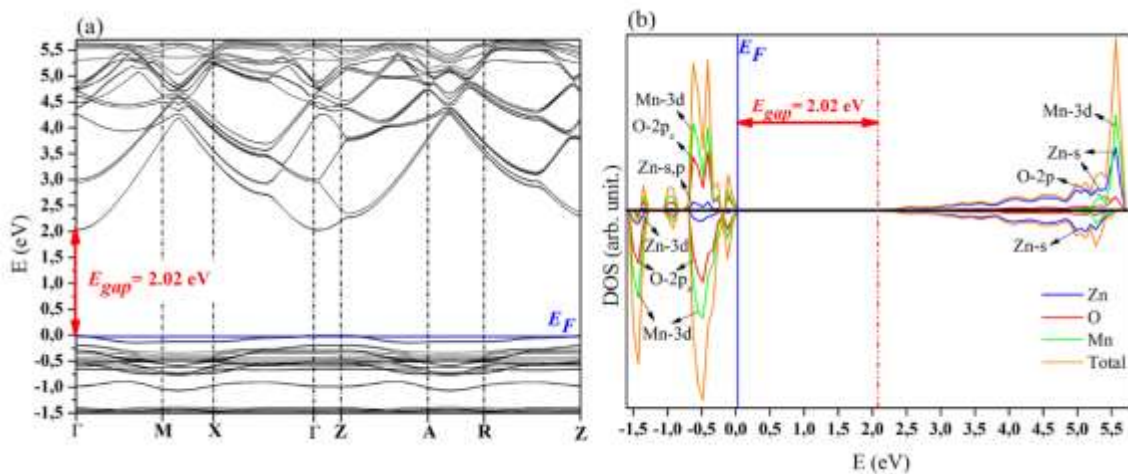


Figura 21: (a) Estruturas de bandas e (b) DOS do ZnO:6,25at%Mn.



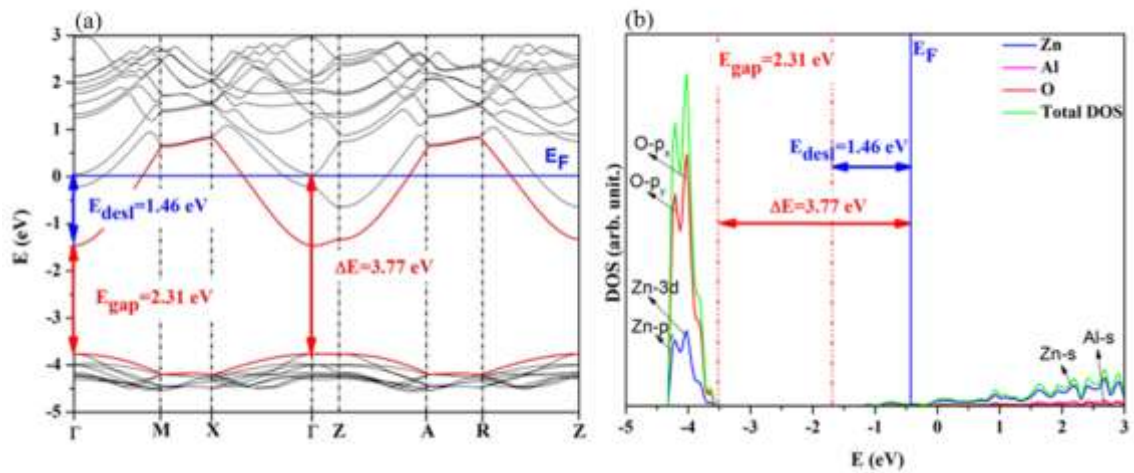


Figura 22: (a) Estruturas de bandas e (b) DOS do ZnO:1,56at%Al.

Através da análise da Figura 21, observa-se que com a adição de átomos de Mn, ocorre o decréscimo da  $E_{gap}$  de 3,21 eV do ZnO puro para 2,02 eV com a dopagem, mantendo o *band gap* direto entre os pontos  $\Gamma$ . Observou-se que, independentemente da quantidade de Mn adicionado à estrutura (1,56% at ou 6,25% at), a  $E_{gap}$  permanece 2,02 eV. Os átomos de Mn apresentaram contribuição dos orbitais 3d, em especial  $3d_{(z^2-x^2-y^2)}$ , na região próxima ao *band gap* na banda de valência, tanto em  $\alpha$  como em  $\beta$ , sendo a contribuição em  $\beta$  maior. Na banda de condução, os orbitais s dos átomos de Zn apresentam maior contribuição na região próxima ao *band gap*, assim como no ZnO puro, enquanto a contribuição dos átomos de Mn surge apenas nas camadas mais internas, com uma contribuição mais intensa do orbital  $3d_{xz}$ . Portanto, a adição de átomos de Mn faz com que apareçam estados degenerados na banda de valência ocasionando a diminuição do *band gap*, o que também foi observado experimentalmente por Liu e coautores, em que a  $E_{gap}$  sofreu uma redução de 0,19 eV após a adição de átomos de Mn (Liu *et al.*, 2014). Já Rajalakshmi e colaboradores (Rajalakshmi e Angappane, 2014) obtiveram uma  $E_{gap}$  de 2,40 eV após a dopagem, o que encontra-se mais próximo do valor encontrado no presente trabalho.

Na Figura 22, é possível verificar que o comportamento para a dopagem com átomos de alumínio é oposto ao observado para a dopagem com Mn. Com a adição de átomos de Al ocorre o aumento da  $E_{gap}$  de 3,21 eV para 3,77 eV, confirmando o efeito *Burstein–Moss* (Burstein, 1954; Moss, 1954). A adição de átomos de Al ao ZnO faz com que a energia de Fermi ( $E_F$ ) se desloque, fazendo com que as bandas que se encontram abaixo da  $E_F$  sejam preenchidas gerando uma “nova” banda de condução. Assim o elétron do topo da banda de valência só pode ser excitado para a banda de condução superior a  $E_F$ , uma vez que todos os

estados abaixo do nível de Fermi são estados ocupados. A  $E_{gap}$  é calculada teoricamente pela diferença entre o fundo da banda de condução e o topo da banda de valência adicionando o valor de deslocamento da  $E_F$ :  $(BC - BV + \Delta E_F)$ . A DOS mostra que as bandas abaixo da  $E_F$  apresentam uma densidade de estados baixa, do que se pode concluir que estas bandas estão pouco preenchidas. Os átomos de Al adicionados à estrutura de ZnO apresentam uma pequena contribuição na região mais interna da banda de condução com os orbitais s, confirmando que a maior influência dos átomos de Al ocorre na banda de condução.

No entanto, Qu e coautores (Qu, Lu, *et al.*, 2011; Qu, Wang, *et al.*, 2011) relatam um decréscimo na  $E_{gap}$ , após confrontarem os dados experimentais e teóricos, porém considera o deslocamento na  $E_F$ , o que está de acordo com o presente trabalho.

#### **4. Constantes Elásticas e Piezoelétricas em função da variação de Pressão**

O conhecimento das modificações estruturais e nas propriedades causadas quando temperatura ou pressão são aplicadas ao material é de grande interesse para melhor compreensão de suas propriedades, assim como para direcionar a sua aplicação. Quando uma determinada pressão é aplicada, mudanças estruturais significativas podem ocorrer levando a alterações na condutividade elétrica do material e até mesmo mudança de fase. Nesse sentido, faz-se importante o estudo sistemático do quão são modificadas as propriedades do ZnO com a variação de pressão. Em cada ponto de pressão (P), com  $0 \leq P \leq 12,5\text{GPa}$ , os parâmetros de rede,  $E_{gap}$ , constantes elásticas e piezoelétricas, estruturas de bandas, DOS, modos vibracionais e análise topológica foram analisados. É imprescindível destacar que a temperatura ambiente, a transição de fase da estrutura wurtzita para a rocksalt ocorre próximo a, aproximadamente, 9,0 GPa (Pellicer-Porres *et al.*, 2011), entretanto, a estabilidade da estrutura rocksalt é obtida acima de 56,6 GPa (Desgreniers, 1998).

As constantes elásticas e piezoelétricas foram calculadas em cada ponto de equilíbrio da geometria. Os dados estão dispostos na Tabela 2 e a dependência linear das propriedades calculadas em função da pressão é apresentada na Figura 23. De modo geral, os parâmetros de rede  $a$  e  $c$  são mais propensos a deformação do que o parâmetro interno  $u$  (Figura 23a).

A razão  $c/a = 1,597$  a 0,0 GPa, que foi o mesmo valor calculado a 7,5 GPa e 12,5 GPa, 0,004 e 0,036 abaixo dos valores experimental e ideal, respectivamente, para a estrutura wurtzita, o que demonstra que a simetria é mantida independente da pressão aplicada. Ambos



os parâmetros de rede diminuem linearmente com a pressão, apresentando um decréscimo de 0,08 Å (-2,44%) e 0,13 Å (-2,48%) para  $a$  e  $c$ , respectivamente, a 12,5 GPa. Como consequência, o volume da célula é reduzido 4,49% a 7,5 GPa e 6,99% a 2,5 GPa. O parâmetro interno  $u$  mostra um comportamento oposto, apresentando um aumento de ~0,26% no máximo de pressão aplicado.

Tabela 2: Parâmetros de rede (Å), parâmetro interno  $u$ , volume (Å<sup>3</sup>), constantes elásticas ( $C_{ij}$ , GPa), *bulk modulus* ( $B$ , GPa), e *band gap energy* ( $E_{gap}$ , eV) do ZnO em função da pressão ( $P$ , GPa) para a contribuição total e *clamped-ion*.

<b>P</b>	<b><i>a</i></b>	<b><i>c</i></b>	<b><i>u</i></b>	<b>V</b>	<b><math>C_{11}</math></b>	<b><math>C_{12}</math></b>	<b><math>C_{13}</math></b>	<b><math>C_{33}</math></b>	<b><math>C_{44}</math></b>	<b><i>B</i></b>	<b><math>E_{gap}</math></b>
<b>Total</b>											
<b>0,0</b>	3,28	5,24	0,383	48,73	218	124	106	223	44	148	3,21
<b>2,5</b>	3,26	5,21	0,383	47,93	226	137	117	231	42	159	3,25
<b>5,0</b>	3,24	5,19	0,383	47,21	233	147	130	238	41	169	3,29
<b>7,5</b>	3,23	5,16	0,383	46,54	242	160	141	244	39	179	3,33
<b>10,0</b>	3,21	5,13	0,384	45,91	248	171	154	250	38	189	3,36
<b>12,5</b>	3,20	5,11	0,384	45,32	257	183	164	255	36	199	3,40
<b>Clamped-ion</b>											
<b>0,0</b>	3,28	5,24	0,383	48,73	284	95	68	302	59	148	3,21
<b>2,5</b>	3,26	5,21	0,383	47,93	303	104	74	323	61	159	3,25
<b>5,0</b>	3,24	5,19	0,383	47,21	320	112	80	345	62	170	3,29
<b>7,5</b>	3,23	5,16	0,383	46,54	337	121	85	361	64	180	3,33
<b>10,0</b>	3,21	5,13	0,384	45,91	354	129	91	380	65	190	3,36
<b>12,5</b>	3,20	5,11	0,384	45,32	373	139	97	400	66	201	3,40
<b>0,0 GPa</b>											
<b>Exp.</b>	3,26 <sup>a</sup>	5,22 <sup>a</sup>	0,382 <sup>a</sup>	47,98 <sup>a</sup>	208 <sup>b</sup>	119 <sup>b</sup>	104 <sup>b</sup>	215 <sup>b</sup>	45 <sup>b</sup>	183	3,37 <sup>c</sup>
<b>Exp.</b>	3,25 <sup>d</sup>	5,21 <sup>d</sup>	-	47,62 <sup>d</sup>	-	-	-	-	-	143 <sup>e</sup>	-
<b>Teo.</b>	3,29 <sup>f</sup>	5,24 <sup>f</sup>	0,383 <sup>f</sup>	-	246 <sup>f</sup>	127 <sup>f</sup>	105 <sup>f</sup>	246 <sup>f</sup>	56 <sup>f</sup>	160 <sup>g</sup>	-
<b>Teo.</b>	3,29 <sup>h</sup>	5,28 <sup>h</sup>	0,382 <sup>h</sup>	-	217 <sup>h</sup>	115 <sup>h</sup>	95,2 <sup>h</sup>	224 <sup>h</sup>	44 <sup>h</sup>	-	3,23 <sup>h</sup>

<sup>a</sup>(Decremps *et al.*, 2003), <sup>b</sup>(Landolt-Börnstein, 1993), <sup>c</sup>(Bornstein, 1979), <sup>d</sup>(Desgreniers, 1998), <sup>e</sup>(Catti *et al.*, 2003), <sup>f</sup>(Jaffe *et al.*, 2000), <sup>g</sup>(Lacivita *et al.*, 2013)

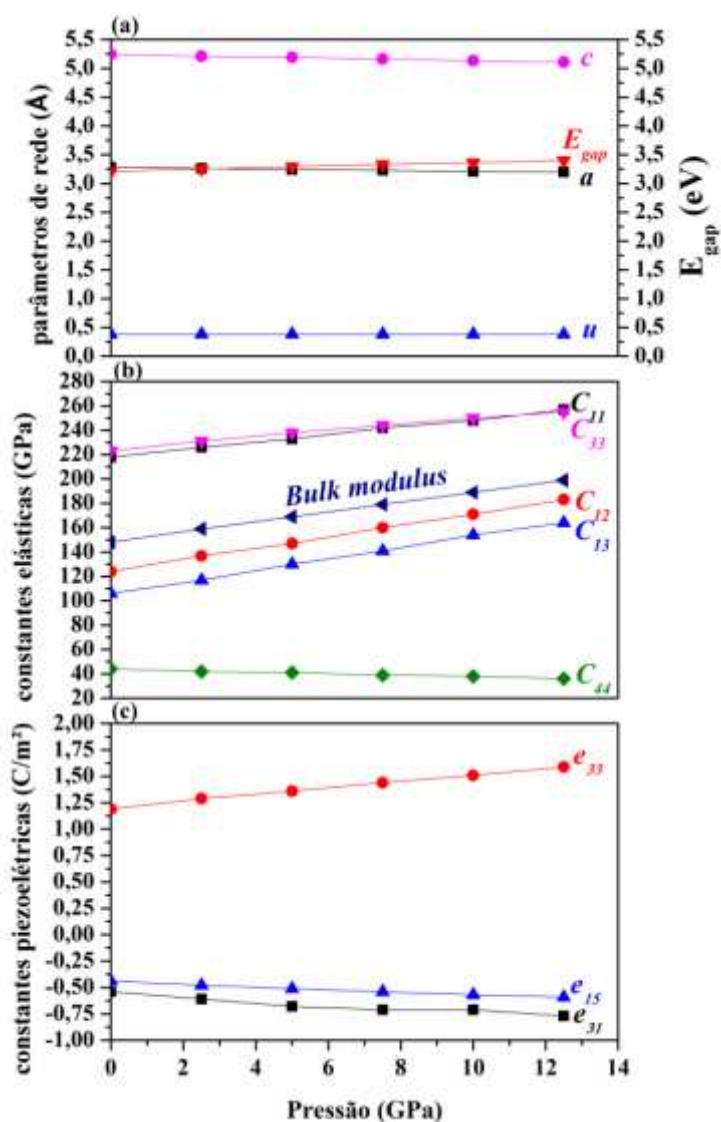


Figura 23: (a) Parâmetros de rede e  $E_{\text{gap}}$ , (b) constantes elásticas e (c) constantes piezoelétricas em função da pressão.

Conforme a pressão é aplicada, as constantes elásticas  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$  e  $C_{33}$  apresentam um aumento linear (Figura 23b) o que leva a uma estrutura mais rígida, como pôde ser confirmado pelo aumento no valor calculado para o *bulk modulus*. Ao contrário, a constante elástica  $C_{44}$  apresentou comportamento oposto, indicando que a estrutura torna-se menos rígida e tende ao cisalhamento ao longo desta direção ( $C_{44} \equiv yzyz$ ). Próximo à pressão do valor experimental da transição de fase, as variações para  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$  e  $C_{44}$  são 11,01%, 29,03%, 33,02%, 9,42% e -11,36% a 7,5 GPa e 13,76%, 37,90%, 45,28%, 12,10% e -13,63% a 10,0 GPa. Portanto, a alteração máxima ocorre para as constantes  $C_{13}$  e  $C_{12}$  e a mínima para a constante  $C_{44}$ .

Sob pressão, todas as constantes elásticas *clamped-ion* demonstraram um comportamento crescente. As constantes  $C_{11}$ ,  $C_{33}$  e  $C_{44}$  mostram um aumento com relação as constantes elásticas total, em média, 37,8%, 46,2% e 58%, respectivamente; enquanto as constantes  $C_{12}$  e  $C_{13}$  apresentaram um decréscimo de 31,8% e 63,5%, respectivamente. Entretanto, apesar das diferenças entre as constantes elásticas de contribuição total e *clamped-ion*, o valor de *bulk modulus* é o mesmo para ambas as contribuições.

A 12,5 GPa, as constantes elásticas apresentam uma variação de 39, 59, 58, 32 e -8 GPa, para as constantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$  e  $C_{44}$ , respectivamente. Esta tendência mostra que as constantes  $C_{12}$  e  $C_{13}$  são as mais sensíveis a variação de pressão e, ao longo destas direções, o material apresenta maior resistência a deformação. No entanto, a constante  $C_{44}$  apresenta comportamento oposto e seu valor permanece quase inalterado após pressão aplicada.

Wang e Ya-Pu (Wang e Ya-Pu, 2013) realizaram um trabalho similar utilizando DFT com os funcionais LDA e GGA, implementados no programa CASTEP, com pressão aplicada dentro do intervalo de 0,0 a 10,0 GPa. Eles avaliaram os parâmetros de rede e constantes elásticas e obtiveram resultados próximos aos apresentados no presente trabalho, equanto os resultados obtidos a 0,0 GPa aqui apresentados (Tabela 2) estejam em maior concordância que os valores obtidos por Wang e Ya-Pu.

As constantes piezoelétricas direta e inversa para as contribuições total e *clamped-ion* estão dispostas na Tabela 3. A 0,0 GPa, todas as constantes mostraram boa concordância com os dados experimentais (Calleja e Cardona, 1977; Bornstein, 1979; Desgreniers, 1998), com um desvio na ordem de 14,81%, 23,96%, -18,92 % para  $e_{31}$ ,  $e_{33}$  e  $e_{15}$ , e 5,49%, -18,94%, 22,56%, para  $d_{31}$ ,  $d_{33}$  e  $d_{15}$ , respectivamente. A diferença entre os valores das contribuições total e *clamped-ion* demonstra que há um efeito do relaxamento nuclear na resposta piezoelétrica e indica que a contribuição na resposta piezoelétrica é devido ao sistema como um todo (*núcleo + elétrons*) e não somente à contribuição dos elétrons, já que a resposta piezoelétrica teórica total é a que apresenta maior concordância com os valores experimentais.

De acordo com os resultados da Tabela 3, a estrutura wurtzita pode facilmente ser polarizada ao longo da direção  $z$  assim como ser deformada ao longo da mesma direção, isto é,  $e_{33} \equiv zzz$  é a maior constante calculada. A menor polarização induzida ocorre ao longo de  $yz$  quando a pressão é aplicada ao longo da mesma direção,  $n_{yz}$  ( $e_{15}$ ). Em contrapartida, a maior resposta piezoelétrica inversa ocorre quando o campo elétrico é aplicado ao longo da direção  $yz$  o que leva à maior deformação na mesma direção ( $d_{15}$ ), enquanto a menor resposta

piezoelétrica inversa ocorre ao longo de  $xz$  ( $d_{31}$ ). Cabe ressaltar que a maior resposta piezoelétrica direta ocorre ao longo da direção mais rígida do material.

As constantes piezoelétricas  $e_{31}$ ,  $e_{33}$ ,  $e_{15}$ ,  $d_{31}$ ,  $d_{33}$  e  $d_{15}$  tornam-se maiores com o aumento da pressão: 42,59%, 33,61%, 34,09%, 62,65%, 63,79% e 63,28%, a 12,5 GPa, respectivamente. O aumento da resposta piezoelétrica ao longo da direção  $z$  pode ser relacionado com o parâmetro interno  $u$  ( $u=d_{ap}/c$ , onde  $d_{ap}$  é a ligação Zn-O apical) e, portanto depende da posição do Zn com relação ao O ao longo da direção  $z$ . Entretanto, as constantes piezoelétricas referentes ao *clamped-ion* decrescem com o aumento da pressão em 7,69%, 5,56%, 6,89%, 29,10%, 27,63% e 15,04% para  $e_{31}$ ,  $e_{33}$ ,  $e_{15}$ ,  $d_{31}$ ,  $d_{33}$  e  $d_{15}$ , respectivamente.

De modo geral, a estrutura do ZnO wurtzita torna-se mais rígida ao longo do eixo  $z$ , enquanto ocorre o aumento na resposta piezoelétrica. Em contrapartida, o aumento da pressão favorece a resposta piezoelétrica inversa, em especial, ao longo da direção  $yz$ .

Tabela 3: Constantes piezoelétricas direta ( $e$ ) e inversa ( $d$ ) em função da pressão, para as contribuições total e *clamped-ion*.

<i>Direta (C/m<sup>2</sup>)</i>				<i>Inversa (pm/V)</i>		
<b>Total</b>						
<b>P</b>	$e_{31}$	$e_{33}$	$e_{15}$	$d_{31}$	$d_{33}$	$d_{15}$
<b>0,0</b>	-0,54	1,19	-0,44	-4,82	9,97	-10,05
<b>2,5</b>	-0,61	1,29	-0,48	-5,19	10,84	-11,26
<b>5,0</b>	-0,68	1,36	-0,51	-5,90	12,13	-12,52
<b>7,5</b>	-0,71	1,44	-0,54	-6,48	13,41	-13,76
<b>10</b>	-0,77	1,51	-0,57	-7,49	14,87	-15,06
<b>12,5</b>	-0,77	1,59	-0,59	-7,84	16,33	-16,41
<b><i>Clamped-ion</i></b>						
<b>P</b>	$e_{31}$	$e_{33}$	$e_{15}$	$d_{31}$	$d_{33}$	$d_{15}$
<b>0,0</b>	0,26	-0,54	0,29	1,10	-2,28	4,92
<b>2,5</b>	0,25	-0,53	0,28	1,00	-2,09	4,55
<b>5,0</b>	0,25	-0,52	0,29	0,93	-1,92	4,46
<b>7,5</b>	0,25	-0,52	0,28	0,89	-1,85	4,36
<b>10</b>	0,25	-0,52	0,28	0,84	-1,76	4,26
<b>12,5</b>	0,24	-0,51	0,27	0,78	-1,65	4,18
<b>Exp.</b>	-0,62 <sup>a</sup>	0,96 <sup>a</sup>	-0,37 <sup>a</sup>	-5,10 <sup>b</sup>	12,30 <sup>b</sup>	-8,20 <sup>b</sup>
<b>Teo.</b>	-0,54 <sup>c</sup>	1,19 <sup>c</sup>	-0,46 <sup>c</sup>	-3,70 <sup>c</sup>	8,00 <sup>c</sup>	-8,20 <sup>c</sup>

<sup>a</sup>(Bornstein, 1979), <sup>b</sup>(Landolt-Börnstein, 1993),(Tokarev *et al.*, 1975), <sup>c</sup>(Catti *et al.*, 2003)

As alterações na densidade eletrônica  $\rho(r)$ , Laplaciano, virial e grau da ligação no ponto crítico (PC) foram analisados em cada ponto de pressão aplicada, assim como cargas de Bader e Hirshfeld. Os dados estão dispostos na Tabela 4.

A ligação Zn-O é classificada como ligação transitória, ou seja, nem iônica e nem covalente, e o caráter da ligação não foi alterado com o aumento da pressão. As modificações na geometria foram pequenas e não suficientes para alterar a natureza da ligação e sua densidade eletrônica. Entretanto, a redução da distância da ligação Zn-O levou a um aumento em  $\rho(r)$ , na densidade de energia local e Laplaciano e, por outro lado, redução da razão  $|V|/G$ , o que corrobora para a hipótese de aumento do grau iônico da ligação.

As cargas de Bader apresentaram valores, em média, 78% maiores do que as cargas de Hirshfeld. No entanto, apesar de não apresentarem boa concordância entre elas em valores absolutos, ambas as análises apresentaram um aumento na transferência de carga dos átomos de zinco para os átomos de oxigênio em função da pressão.

A Figura 24 mostra a diferença entre a densidade de carga do cristal de ZnO e os átomos de zinco e oxigênio isolados. Como pode ser visto na Figura 24, o aumento da pressão não altera significativamente a densidade de carga, o que foi confirmado pelas cargas de Bader e Hirshfeld-I (Tabela 4) calculadas para os átomos de zinco e oxigênio ( em valores absolutos, a carga positiva do zinco e negativa do oxigênio apresentam o mesmo valor). Em porcentagem, a variação das cargas dos átomos é muito pequena se comparadas com a variação do comprimento de ligação. Portanto, pode-se concluir que a piezoelectricidade é mais influenciada pela redução da distância de ligação Zn-O, causada pela pressão, do que pela transferência de carga.

Tabela 4: Distância de ligação (Zn-O, Å), variação da distância de ligação (% $\Delta d$ ) a 0 GPa, distância de cada átomo com relação ao PC (Å), densidade eletrônica de carga ( $\rho(r)$ ), Laplaciano, razão  $|V|/G$ , grau de ligação  $H/\rho(r)$ , todos em unidade atômica. As cargas de Bader ( $e_B$ ) e Hirshfeld ( $e_H$ ) (em valores absolutos) foram calculadas para os átomos de Zn e O, variação das cargas (% $\Delta$ ) a 0GPa.

P	$d_{Zn-O}$	% $\Delta d$	$d_{BCP}$		$\rho(r)$	$\nabla^2 \rho$	V/G	H/ $\rho(r)$	Bader		Hirshfeld	
			Zn	O					$ e_B $	% $\Delta e_B$	$ e_H $	% $\Delta e_H$
			0,0	1,99					0,0	0,96	1,03	0,079
2,5	1,98	-0,5	0,96	1,03	0,079	0,427	1,05	-0,077	1,306	0,07	0,732	0,41
5,0	1,98	-0,5	0,95	1,02	0,082	0,444	1,05	-0,077	1,308	0,23	0,732	0,41
7,5	1,96	-1,5	0,95	1,01	0,085	0,474	1,05	-0,078	1,309	0,31	0,733	0,55
10,0	1,95	-2,0	0,94	1,01	0,086	0,488	1,05	-0,078	1,310	0,38	0,734	0,69
12,5	1,95	-2,0	0,94	1,00	0,086	0,490	1,05	-0,079	1,311	0,46	0,735	0,82

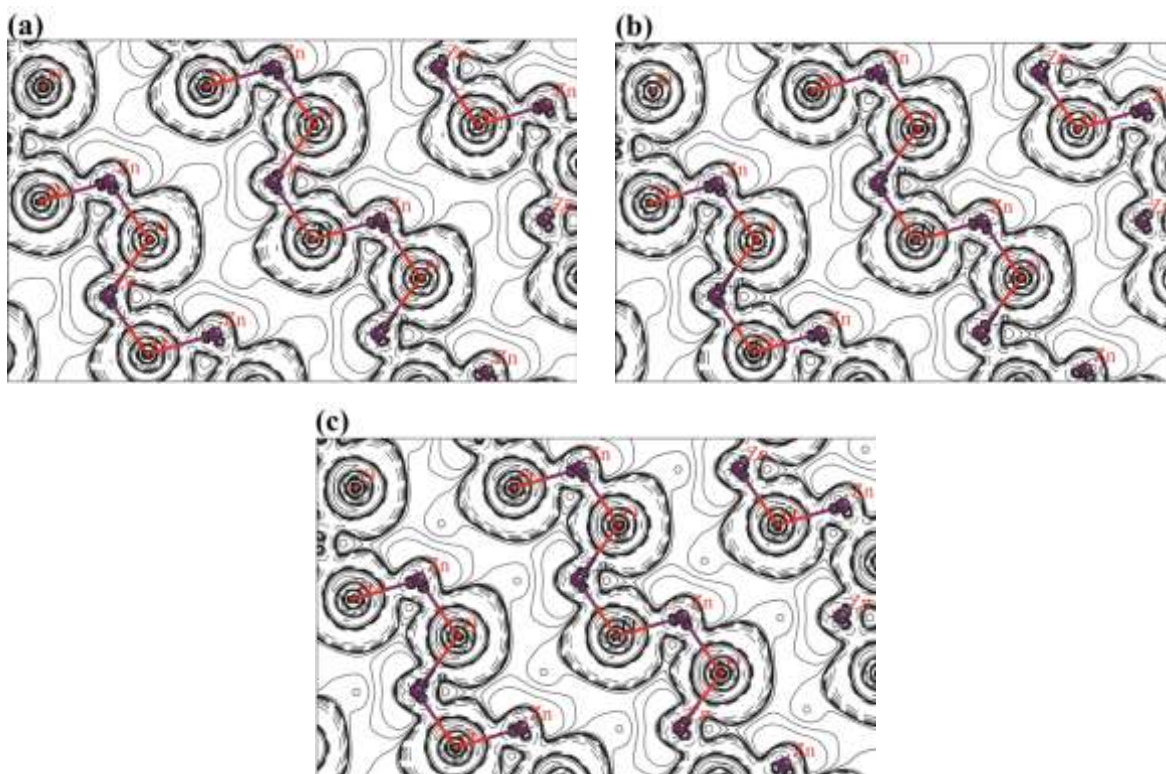


Figura 24: Diferença da densidade eletrônica de carga do cristal menos a sobreposição atômica, (a) 0 GPa, (b) 7,5 GPa e (c) 12,5 GPa. Linhas contínuas, ponto-traço e traço representam valores positivos, zero e negativos. A escala logarítmica utilizada foi de -0.1 a 0.1.



Com o intuito de entender a influência da pressão na estrutura eletrônica do ZnO, estruturas de bandas (Figura 25) e DOS (Figura 26) foram plotados a cada ponto de pressão e comparados com os dados a 0,0 GPa.

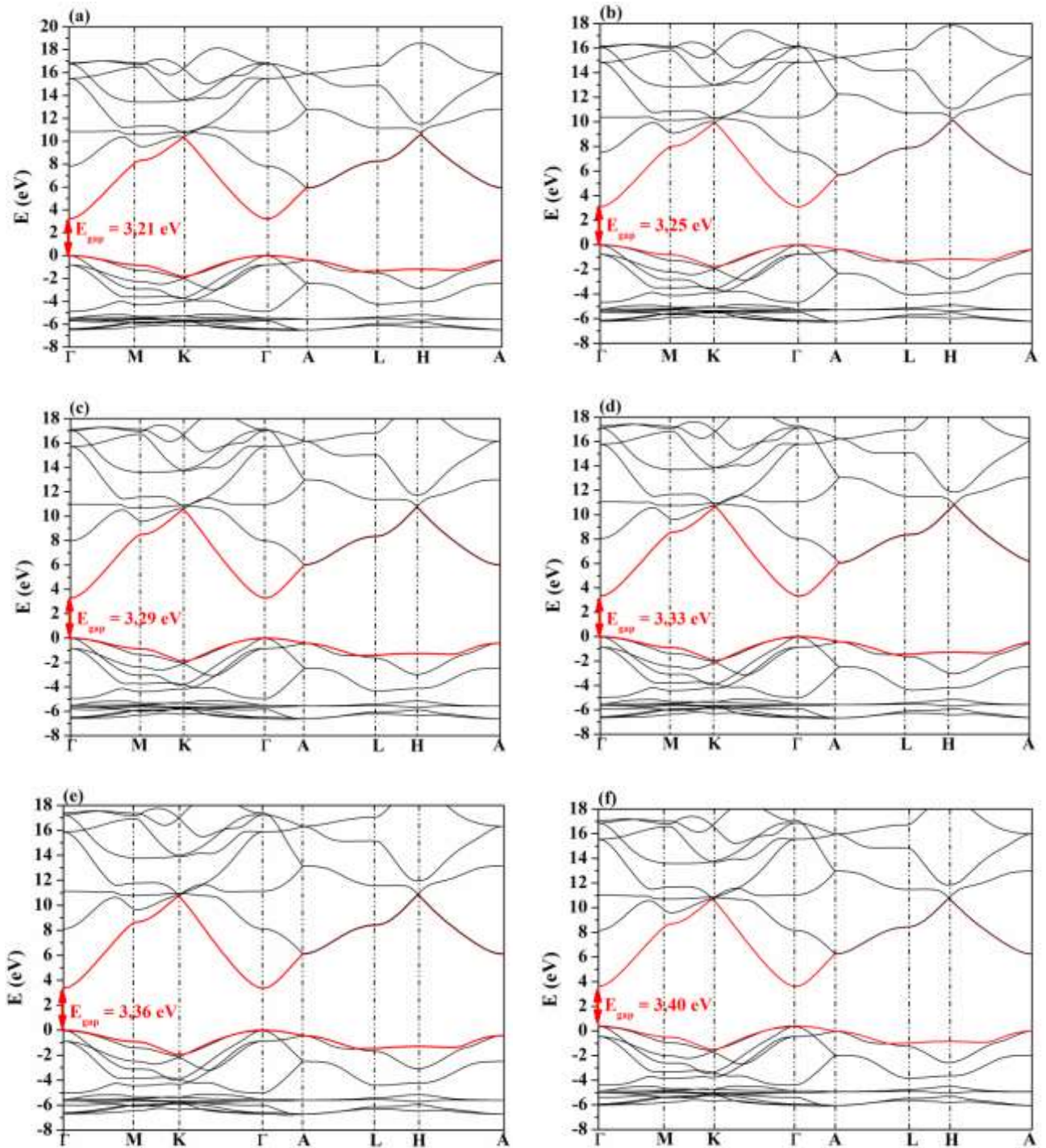
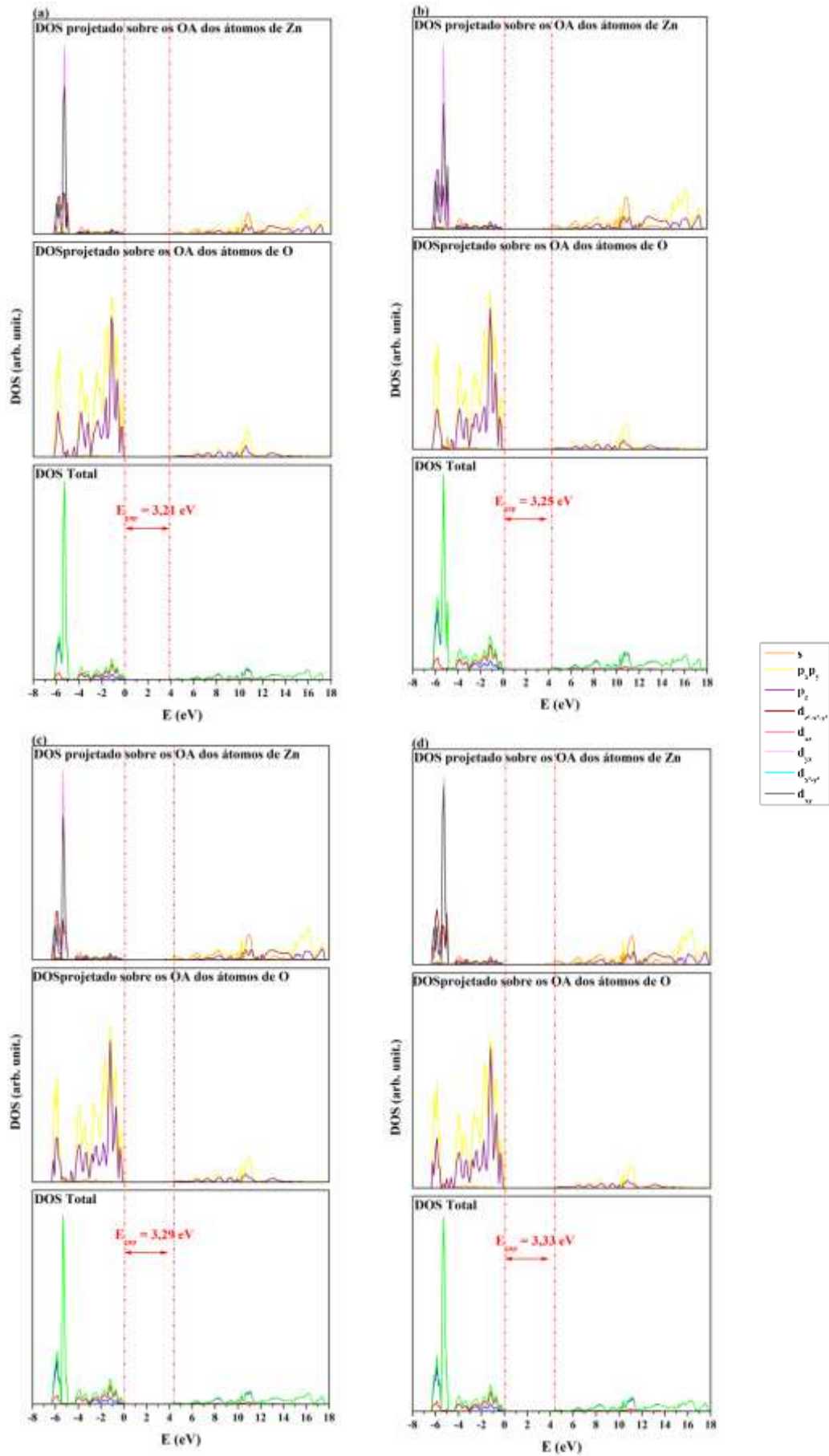


Figura 25: Estruturas de bandas do ZnO sob pressão (a) 0,0 GPa, (b) 2,5 GPa, (c) 5,0 GPa, (d) 7,5GPa, (e) 10,0 GPa e (f) 12,5 GPa.





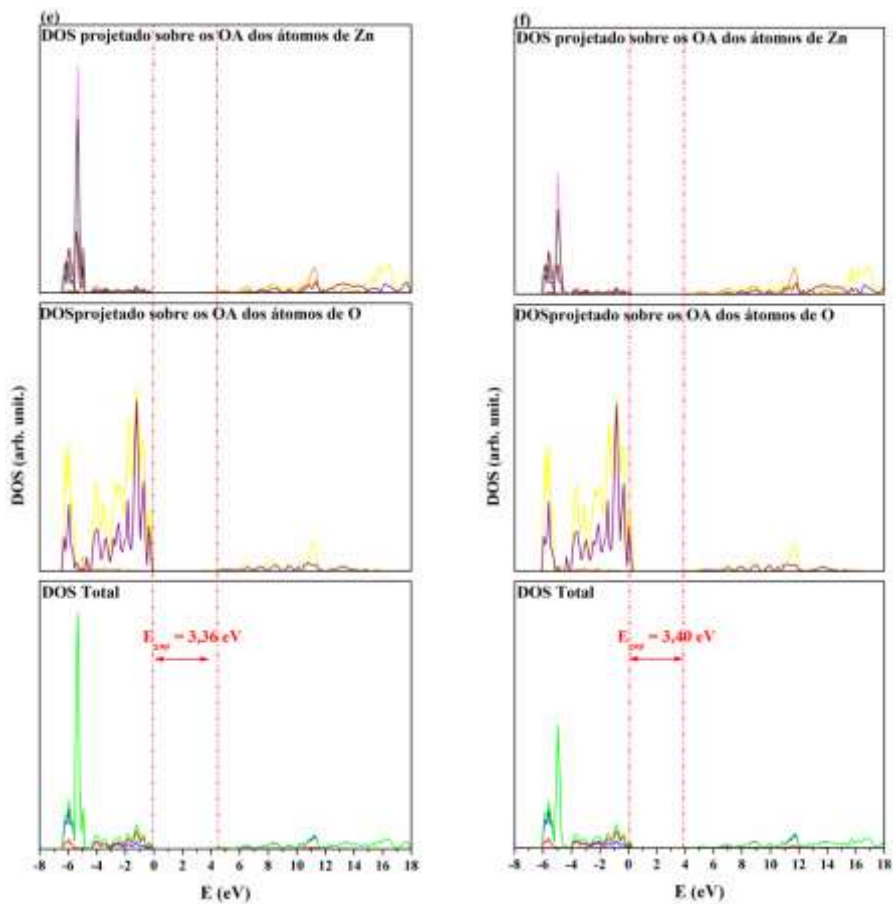


Figura 26: DOS do ZnO sob pressão (a) 0,0 GPa, (b) 2,5 GPa, (c) 5,0 GPa, (d) 7,5GPa, (e) 10,0 GPa e (f) 12,5 GPa.

Como pode ser visto na Tabela 2 e Figuras 25 e 26, a  $E_{gap}$  apresenta um aumento de 5,92% a 12,5 GPa com respeito a  $E_{gap}$  calculada a 0,0 GPa. Apesar disso, a estrutura não é modificada significativamente, sendo que o perfil da estrutura de bandas é mantido e o gap permanece direto no ponto  $\Gamma$ . Porém, a análise da DOS mostra um aumento na densidade de estados na região de valência. Os átomos de zinco passam a contribuir mais com os orbitais 3d, enquanto os átomos de oxigênio aumentam a contribuição com os orbitais 2p. A banda de condução mantém-se quase inalterada.

Finalmente, os espectros de Infravermelho e Raman foram obtidos e estão dispostos na Figura 27. Os modos principais a 0,0 GPa (Tabela 5) foram comparados com os dados dispostos na literatura.

Tabela 5: Modos ativos ( $\text{cm}^{-1}$ ) no Infravermelho e Raman para o ZnO a 0,0GPa.

		$E_{2\text{-low}}$	$E_{2\text{-high}}$	A	$E_1$
Infravermelho	Este trabalho	-	-	389	418
	Exp. <sup>a</sup>	-	-	389	413
	Exp. <sup>a</sup>	-	-	380	412
Raman	Este trabalho	104	442	389	418
	Exp. <sup>b</sup>	99	439	382	414
	Teo. <sup>b</sup>	99	449	397	426

<sup>a</sup>(Pellicer-Porres *et al.*, 2011); <sup>b</sup>(Decremps, Pellicer-Porres, *et al.*, 2002)

O modo A, ativo no Infravermelho e Raman, é reproduzido com boa precisão assim como o modo  $E_1$ , cuja frequência é próxima ao valor experimental, porém este modo não é aparente a 0,0 GPa devido à baixa intensidade.

Cabe ressaltar que o programa CRYSTAL mantém a simetria do sistema, independente da pressão aplicada, e não permite qualquer transição de fase. Entretanto, algumas evidências de modificações de estrutura na direção de uma transição de primeira ordem podem ser observadas em espectros. A intensidade do modo  $E_{2\text{-baixo}}$ ,  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$  no espectro de Raman, diminui com a pressão e sua posição passa a  $96 \text{ cm}^{-1}$ . Em contrapartida, os modos A e  $E_1$  apresentam um aumento linear com a pressão e aparecem mais no campo de alta frequência. Em particular, o modo simétrico A é o modo mais perturbado, sua frequência altera de  $\sim 389 \text{ cm}^{-1}$  para  $\sim 506 \text{ cm}^{-1}$  a 12,5 GPa e sua intensidade é triplicada. Todos estes fatores podem ser interpretados como uma tendência à reorganização estrutural com o intuito de minimizar o estresse induzido pela pressão aplicada. Este mesmo comportamento foi observado experimentalmente por Decremps e colaboradores (Decremps, Datchi, *et al.*, 2002; Pellicer-Porres *et al.*, 2011).

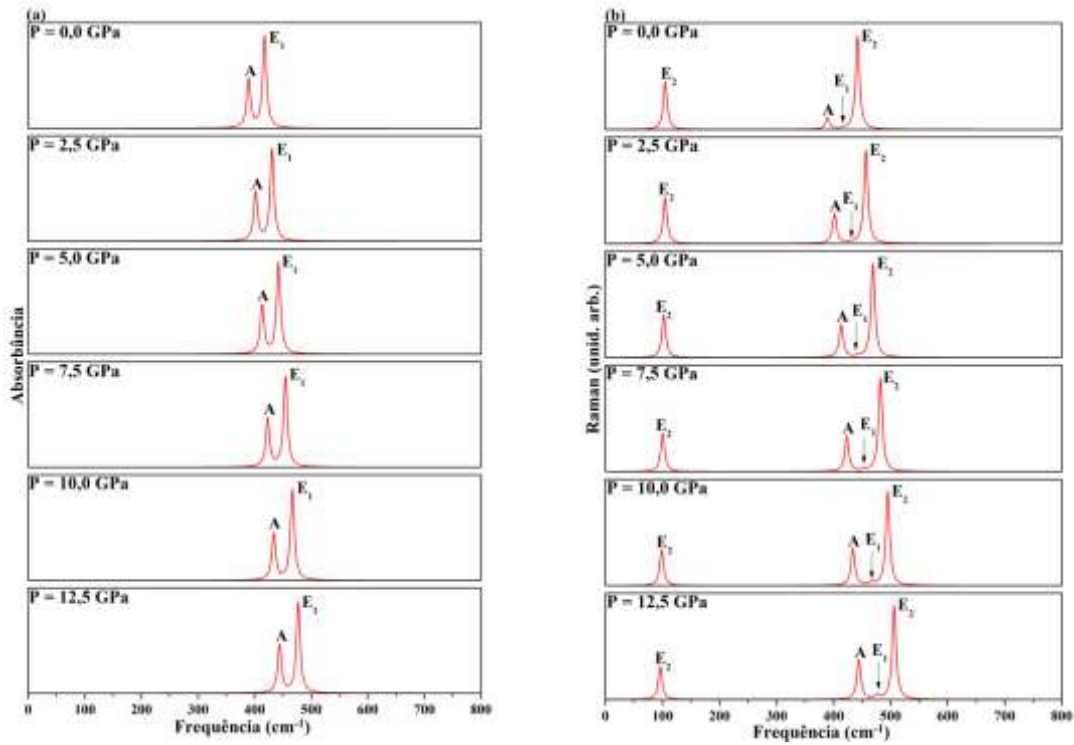


Figura 27: Espectros de (a) Infravermelho e (b) Raman do ZnO sob pressão.

## Conclusões

Após a otimização, os resultados obtidos para as propriedades estruturais mostraram uma pequena deformação na estrutura e ângulos do tetraedro formado pelo cluster  $[\text{ZnO}_4]$ . As distâncias e ângulos de ligação obtidos foram de 1,99 Å e 110°, respectivamente, o que está de acordo com o esperado para essa estrutura. A análise da densidade do elétron através da QTAIM confirmou o caráter iônico da ligação Zn-O, apontando também algumas características covalentes como, por exemplo, o ponto crítico da ligação equidistante dos átomos de zinco e oxigênio. O estudo das propriedades eletrônicas mostraram que o ZnO *bulk* apresenta uma energia de *band gap* de 3,21 eV, com os átomos de oxigênio contribuindo mais significativamente na banda de valência com os orbitais  $2p_{x,y}$  e os átomos de zinco na banda de condução com os orbitais  $s$  próximos à região do *gap*. As propriedades mecânicas estudadas através da análise das constantes elásticas e piezoelétricas mostraram que a estrutura é mais rígida ao longo dos eixos  $x$  e  $z$  e a resposta elétrica é mais favorável quando a compressão ocorre ao longo do eixo  $z$ . As respostas piezoelétricas direta e inversa são

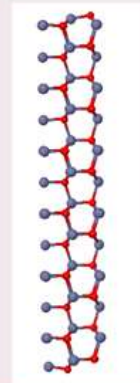
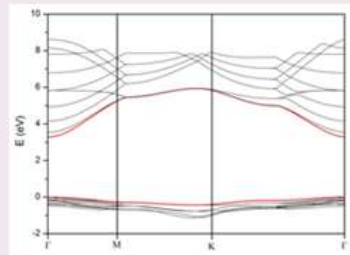
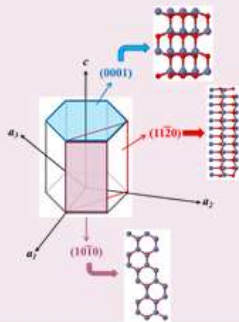
intensificadas com o aumento da pressão: a constante piezoelétrica direta tem resposta máxima ao longo da direção  $z$ , quando a deformação ocorre na mesma direção, enquanto a resposta inversa tem seu máximo quando o campo elétrico é aplicado ao longo da direção  $yz$ .

De modo geral, o aumento da pressão leva a uma estrutura mais rígida, com maior resposta piezoelétrica ao longo da direção mais rígida do cristal,  $z$ .

As análises dos espectros de IV e RAMAN mostraram que há dois modos ativos correspondentes no IV e RAMAN, e dois modos ativos que aparecem apenas no espectro de RAMAN.

Pelo estudo de dopagem foi observado que com a substituição de zinco por átomos de alumínio a energia de Fermi é deslocada, permanecendo acima da banda de condução e, como resultado, a  $E_{gap}$  aumenta e a DOS mostra que as bandas abaixo da energia de Fermi apresentam pouca densidade eletrônica. Já com a adição de átomos de manganês, foi possível observar que, independente da concentração de átomos de manganês, a  $E_{gap}$  diminui e apresenta valor igual a 2,02 eV.

# Capítulo 5: Superfícies



$$E_{sup} = \left( \frac{E_{(hkil)} - nE_{bulk}}{2A} \right)$$

*O objetivo deste capítulo é realizar uma abordagem e discussão das propriedades estruturais e eletrônicas, energia de superfície e análise topológica das superfícies  $(10\bar{1}0)$ ,  $(11\bar{2}0)$  e  $(0001)$ .*

## 1. Introdução

O ZnO na fase wurtzita apresenta quatro principais superfícies, que são as mais estudadas tanto do ponto de vista experimental, quanto do ponto de vista teórico, são elas (0001), (000 $\bar{1}$ ), (10 $\bar{1}$ 0) e (11 $\bar{2}$ 0), sendo que as superfícies (0001) e (000 $\bar{1}$ ) diferem apenas com relação à sua terminação, a primeira em Zn e a segunda em O. Tais superfícies tem atraído muita atenção de pesquisadores devido a grande variedade de aplicações. Do ponto de vista físico-químico, as propriedades eletrônicas das superfícies de ZnO são muito importantes, em especial, na aplicação em sensores de gás e catalisadores. Diversas técnicas experimentais e métodos teóricos têm sido utilizados para estudar as diferentes superfícies do ZnO.

As superfícies polares são mais interessantes, já que as diferentes terminações levam a diferentes propriedades físicas e químicas. Nas superfícies (000 $\pm$ 1) (direção [0001]), os planos são alternados em átomos de Zn e O. Como resultado, a superfície (0001) é instável e vários mecanismos de estabilização surgiram. Entre estes mecanismos estão a remoção de átomos de Zn da superfície (Dulub, 2003; Ostendorf, 2008; Torbrügge *et al.*, 2009), transferência de carga das superfícies (Wander, 2001) e a formação de hidróxidos (Valtiner *et al.*, 2007).

As superfícies (10 $\bar{1}$ 0) e (11 $\bar{2}$ 0), perpendiculares ao eixo *c*, são compostas por dímeros Zn-O de carga neutra, dessa forma são consideradas apolares. As ligações nestas superfícies tornam o sistema instável. Assim, a estabilidade é adquirida, ou seja, é energeticamente favorável, quando ocorre um deslocamento do dímero Zn-O para dentro do volume.

Em geral, as superfícies apolares de diferentes semicondutores estão sujeitas à simetria, mantendo as relaxações da geometria do *bulk* para uma energia livre inferior (estado fundamental, temperatura zero). Acredita-se que a superfície apolar (10 $\bar{1}$ 0), sofra um relaxamento, fazendo com que as ligações Zn-O da camada externa tornem-se menores. Para entender essas propriedades eletrônicas e relação estrutura-reatividade, é necessário um conhecimento preciso das superfícies puras.

Muitos estudos experimentais e teóricos das superfícies de ZnO já foram realizados, porém, o objetivo deste capítulo é mostrar as propriedades estruturais, eletrônicas e topológicas das superfícies (0001), (10 $\bar{1}$ 0) e (11 $\bar{2}$ 0) e, posteriormente, utilizá-las para gerar uma possível morfologia do cristal de ZnO pelo método de Wulff. A monocamada da

superfície (0001) será utilizada para obter os nanotubos de ZnO (Capítulo 6) e as superfícies (10 $\bar{1}$ 0) e (11 $\bar{2}$ 0) para o estudo de interfaces ZnO/GaN (Capítulo 7).

## 2. *Estudo das propriedades estruturais e eletrônicas das superfícies*

A partir dos parâmetros de rede otimizados do *bulk*, as superfícies (10 $\bar{1}$ 0), (11 $\bar{2}$ 0) e (0001) foram modeladas (Figura 28). Para as superfícies (10 $\bar{1}$ 0) e (11 $\bar{2}$ 0) foram utilizados modelos de 8 a 24 camadas; e para a superfície (0001), modelos de 1, 2, 4, 6, 8, 10 e 12 camadas. Após a otimização das coordenadas internas dos átomos, as três superfícies apresentaram as mesmas distâncias (Zn-O) e ângulos de ligação (Zn-Ô-Zn), 1,98 Å e 127°, respectivamente, para os átomos das camadas internas, independente do número de camadas obtido. Porém, para a primeira camada, a distância de ligação Zn-O para as superfícies (10 $\bar{1}$ 0) e (11 $\bar{2}$ 0) é de 1,89 Å e 1,86 Å, respectivamente. Já para a superfície (0001) a distância de ligação da primeira camadas é de ~1,97 Å.

Para todos os modelos analisados das superfícies, foram calculadas as energias de superfície (equação 54) e  $E_{gap}$  e os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 6.

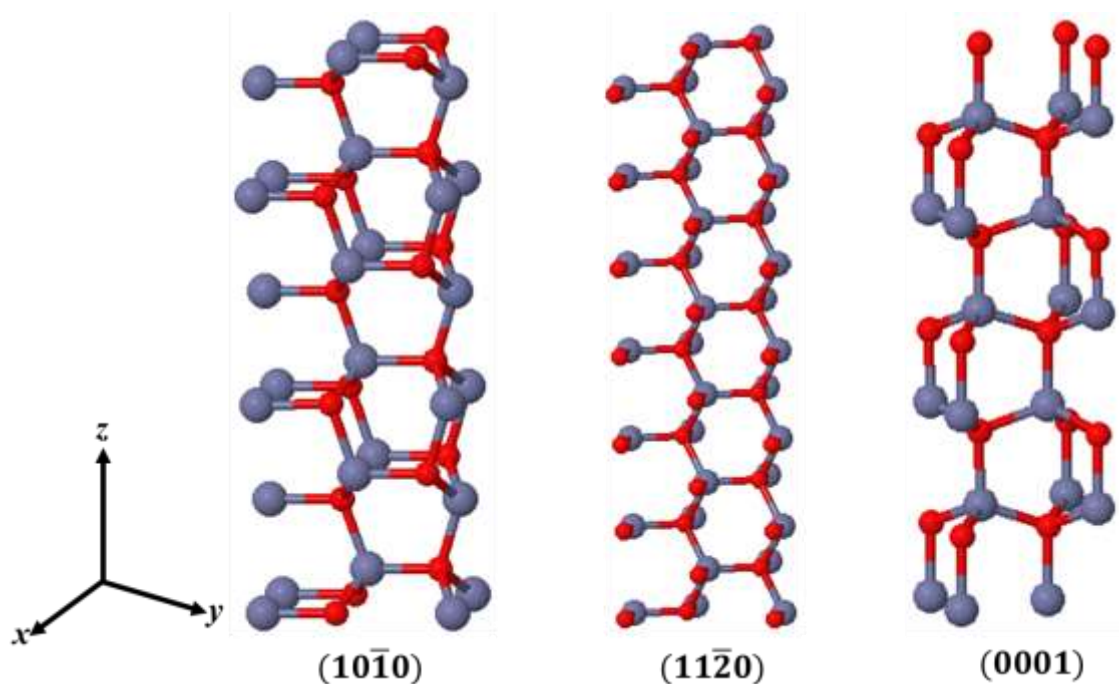


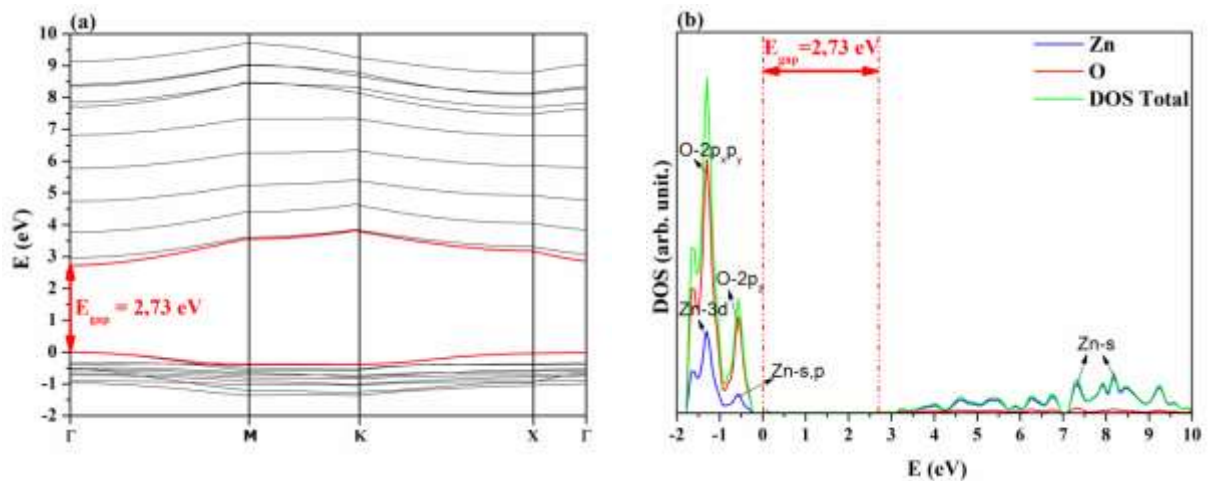
Figura 28: Superfícies de ZnO estudadas.

Tabela 6:  $E_{gap}$  (eV) e energia de superfície,  $E_{sup}$ , (J/m<sup>2</sup>) para as superfícies do ZnO (10 $\bar{1}$ 0), (11 $\bar{2}$ 0) e (0001).

		1	2	4	6	8	10	12	14	16	18	24
(10 $\bar{1}$ 0)	$E_{gap}$	-	-	-	-	2,71	2,72	2,73	2,73	2,73	2,73	2,73
	$E_{sup}$	-	-	-	-	1,59	1,59	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60
(11 $\bar{2}$ 0)	$E_{gap}$	-	-	-	-	3,27	3,27	3,28	3,28	3,28	3,28	3,28
	$E_{sup}$	-	-	-	-	1,62	1,63	1,64	1,64	1,64	1,64	1,64
(0001)	$E_{gap}$	4,56	4,17	4,02	1,82	1,78	1,78	1,78	-	-	-	-
	$E_{sup}$	0,41	0,68	2,44	2,71	2,79	2,79	2,79	-	-	-	-

De acordo com os valores apresentados na Tabela 6, as superfícies (10 $\bar{1}$ 0) e (11 $\bar{2}$ 0) mostraram que a partir de 12 camadas, as energias de superfície e *band gap* apresentam convergência em seus valores, indicando que este modelo pode representar as propriedades estruturais e eletrônicas das superfícies e serem utilizadas para as demais simulações com menor custo computacional. Para a superfície (0001), observa-se que a  $E_{sup}$  apresenta valores próximos para os modelos de 6 e 8 camadas e que o  $E_{gap}$  diminui significativamente da superfície de 4 para 8 camadas, estabilizando a partir de 8 camadas, indicando que a polaridade dessa superfície influencia na sua descrição teórica.

Comparando as três superfícies com 12 camadas, pode-se concluir que a superfície (10 $\bar{1}$ 0) é a mais estável, pois apresenta a menor energia de superfície e a superfície (0001) a menos estável. Após a análise das energias de superfície, as estruturas de bandas e DOS foram obtidos (Figura 29).





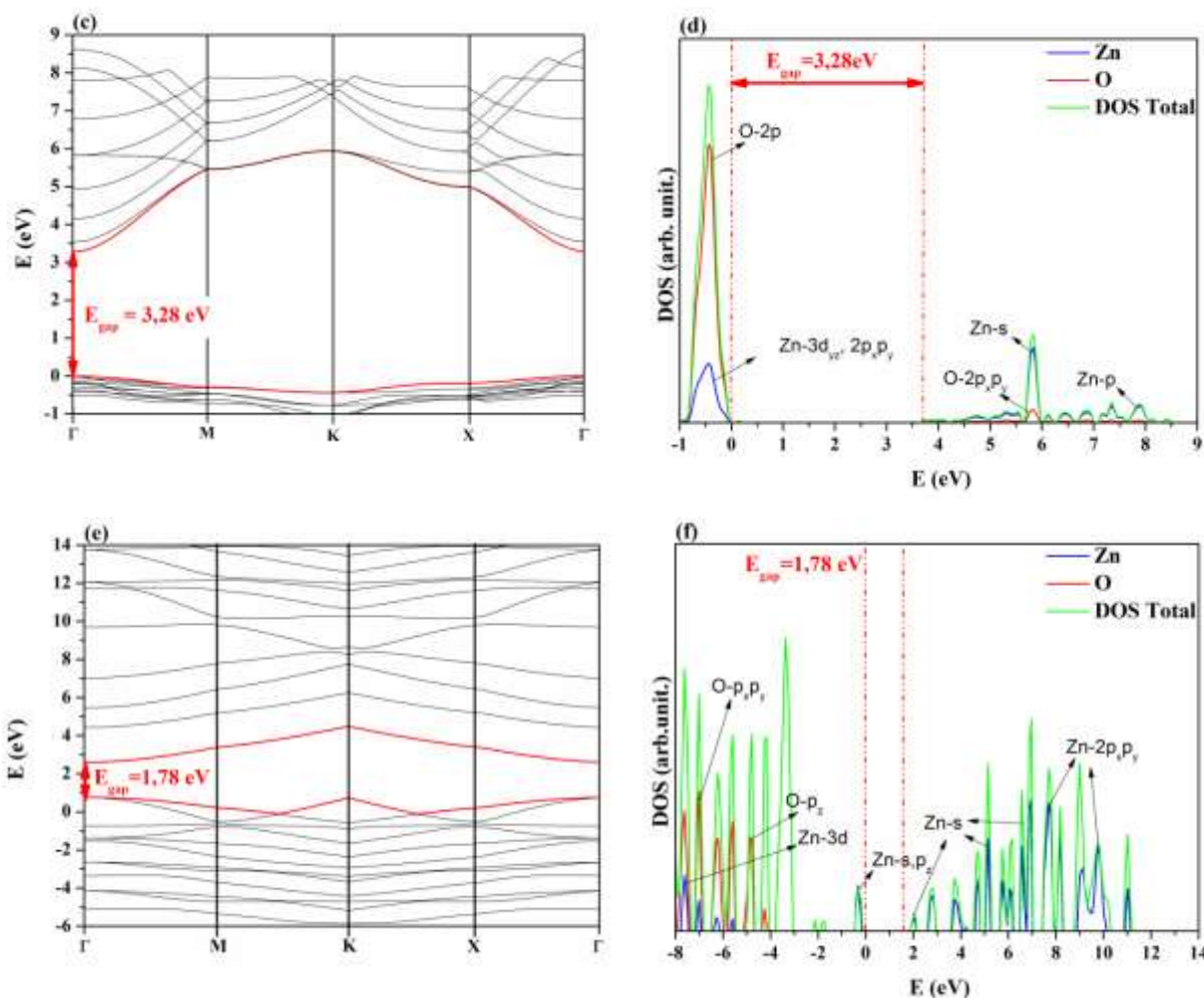


Figura 29: Estrutura de bandas e DOS para as superfícies (a) e (b)  $(10\bar{1}0)$ ; (c) e (d)  $(11\bar{2}0)$ ; (e) e (f)  $(0001)$ .

A partir da análise das estruturas de bandas, pôde-se observar que o *band gap* para as três superfícies é direto entre os pontos  $\Gamma$ . A DOS para todas as superfícies seguem a mesma tendência da apresentada pelo *bulk*, com os átomos de oxigênio contribuindo mais na banda de valência e os átomos de zinco na banda de condução. Observa-se que para a superfície  $(10\bar{1}0)$ , o pico próximo a -2 eV refere-se à contribuição dos orbitais 2p dos átomos de oxigênio junto com a contribuição 3d, em especial  $3d_{(x^2-y^2)}$ , dos átomos de zinco; já os orbitais s e p do zinco, apresentam uma contribuição mais significativa ao longo de toda a banda de condução, com os orbitais s contribuindo próximo à região do *band gap*.

Para a superfície  $(11\bar{2}0)$ , a contribuição dos orbitais 3d dos átomos de zinco é bem menor da observada para a superfície  $(10\bar{1}0)$ , sendo o orbital  $3d_{yz}$  o que mais contribui. A

contribuição permanece sendo dos orbitais s e p dos átomos de zinco na banda de condução, e dos orbitais 2p dos átomos de oxigênio na banda de valência.

Já para a superfície (0001), observa-se que quase não há contribuição dos átomos de oxigênio na banda de condução. Os átomos de zinco contribuem bem pouco na banda de valência, sendo que os orbitais s dos átomos de zinco são os que mais contribuem na região próxima ao *band gap*, tanto na banda de valência como na banda de condução. A contribuição e localização dos orbitais 3d dos átomos de zinco estão de acordo com trabalhos experimentais e teóricos disponíveis na literatura (Schroer *et al.*, 1993; Girard *et al.*, 1997; Morkoç e Özgür, 2009).

Após o estudo das propriedades eletrônicas, a análise topológica foi realizada para as três superfícies com relação à densidade eletrônica do ponto crítico da ligação Zn-O, Laplaciano,  $\nabla^2\rho$ , razão  $|V|/G$  e grau da ligação (Tabela 7).

Tabela 7: Análise topológica da densidade eletrônica ( $\rho(r)$ ), Laplaciano ( $\nabla^2\rho$ ), razão  $|V|/G$ , grau da ligação ( $H/\rho(r)$ ) e cargas de Bader para as superfícies, todos em unidade atômica. As distâncias de ligação dos átomos com relação ao PC estão descritas em Å.

Ligação	$d_{\text{Zn-O}}$	$d_{\text{PC-Zn}}$	$d_{\text{PC-O}}$	$\rho$	$\nabla^2\rho$	$V/G$	$H/\rho(r)$	$\epsilon$	Bader	
									Zn	O
<b>(10<math>\bar{1}</math>0)</b>										
<b>Zn<sub>1</sub>-O<sub>1</sub></b>	1,977	0,956	1,021	0,084	0,41	1,07	-0,097	0,018	1,08	-1,07
<b>Zn<sub>1</sub>-O<sub>2</sub></b>	1,985	0,957	1,028	0,081	0,42	1,06	-0,078	0,009	1,26	-1,27
<b>(11<math>\bar{2}</math>0)</b>										
<b>Zn<sub>1</sub>-O<sub>1</sub></b>	1,984	0,958	1,026	0,082	0,41	1,07	-0,090	0,021	1,10	-1,09
<b>Zn<sub>1</sub>-O<sub>2</sub></b>	1,978	0,955	1,023	0,083	0,42	1,07	-0,089	0,036	1,27	-1,28
<b>(0001)</b>										
<b>Zn<sub>1</sub>-O<sub>1</sub></b>	1,972	0,953	1,019	0,083	0,44	1,06	-0,081	0,010	1,29	-1,29
<b>Zn<sub>1</sub>-O<sub>2</sub></b>	2,001	0,967	1,034	0,076	0,41	1,05	-0,074	0,000	1,30	-1,30

A análise topológica das superfícies mostrou que a ligação Zn-O apresenta um caráter transitório, assim como apresentado pelo *bulk*. As camadas internas apresentam propriedades topológicas similares às apresentadas pelo *bulk*. No entanto, o caráter covalente é mais acentuado nas ligações Zn-O das camadas externas (Zn<sub>1</sub>-O<sub>1</sub>), o que foi observado em todas as

superfícies, devido ao valor apresentado por  $H/\rho(r)$ . Porém, as ligações Zn-O da superfície  $(11\bar{2}0)$  são mais elípticas e com o menor grau de ligação, confirmando que esta superfície apresenta caráter covalente mais acentuado que as demais.

As energias superficiais além de indicar a superfície mais estável, também podem gerar informações a respeito da morfologia do cristal e das direções de crescimento. A Figura 30 mostra a morfologia do ZnO calculada pelo método de Wulff levando em conta as superfícies analisadas anteriormente,  $(10\bar{1}0)$ ,  $(11\bar{2}0)$  e  $(0001)$ .

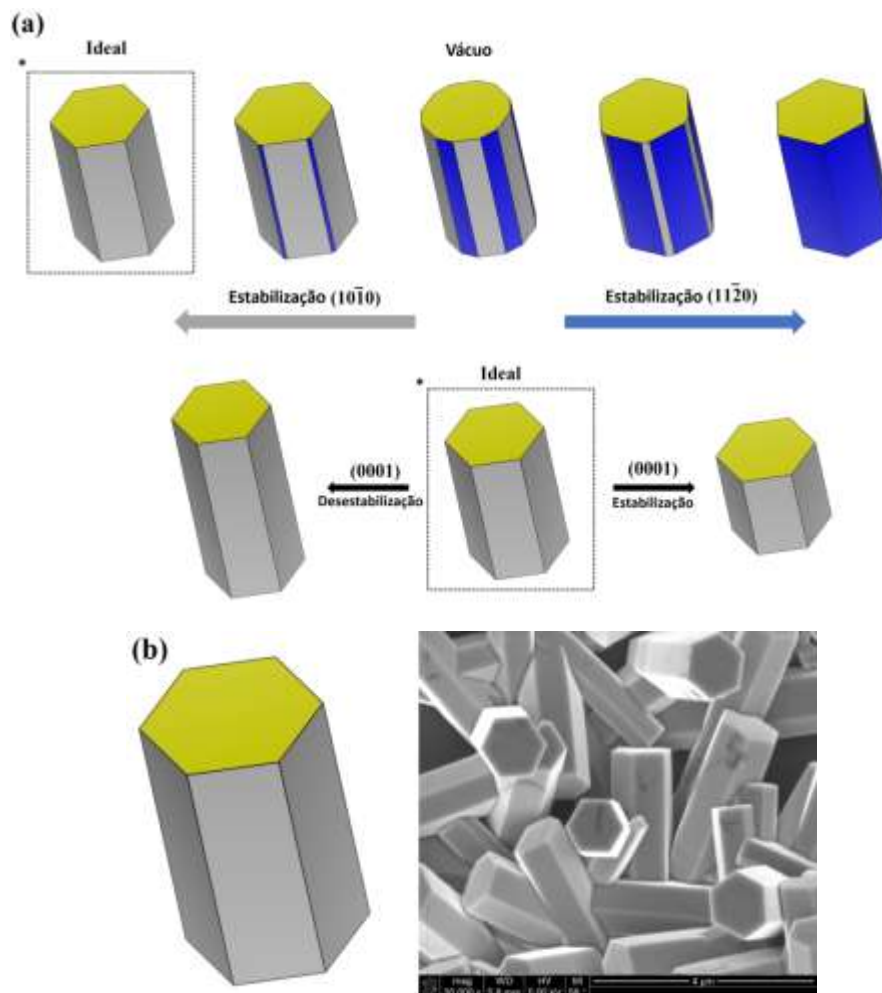


Figura 30: (a) Morfologias do ZnO calculada pelo método de Wulff (b) comparação da morfologia obtida com cristal de ZnO (adaptado de [http://www.amazingrust.com/Experiments/current\\_projects/ZnO-Nanorods.html](http://www.amazingrust.com/Experiments/current_projects/ZnO-Nanorods.html))

A morfologia gerada é a mais observada em sínteses do ZnO e que são encontradas em artigos da literatura. Nestes casos, a morfologia hexagonal é obtida em meios reacionais

totalmente distintos de forma a promover a estabilização desta morfologia (Wang *et al.*, 2006; Shi *et al.*, 2013).

As diferenças observadas entre as superfícies simuladas e o sistema real são dadas principalmente pelo fato de que todos os cálculos foram realizados em vácuo, onde não há nenhum tipo de espécie interagindo com os átomos superficiais. Um meio simples de contornar todos os interferentes e variáveis que podem gerar modificações nos valores das energias superficiais é modificar manualmente as razões entre as energias iniciais até um ponto em que pode ser observada a transformação morfológica. Este tipo de ferramenta tem sido muito útil para o entendimento das interações entre modificações dos meios reacionais e as modificações morfológicas observadas nas partículas (Andrés *et al.*, 2015). Neste contexto, a estrutura de formato hexagonal pode ser obtida de duas formas, desestabilizando a superfície  $(10\bar{1}0)$  ou a  $(11\bar{2}0)$  em um valor de  $\sim 2,0 \text{ J/m}^2$ , como mostrado na Figura 30. Métodos experimentais mostram que as partículas são formadas pela superfície  $(10\bar{1}0)$ , o que pode indicar que a superfície  $(10\bar{1}0)$  tem uma capacidade de estabilização nos meios reacionais maior que a superfície  $(11\bar{2}0)$  (Ahmed *et al.*, 2012).

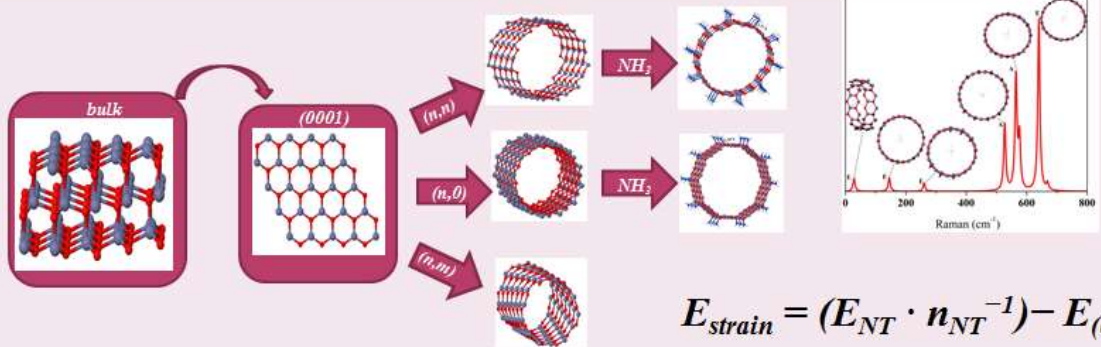
Mesmo que existam muitas semelhanças entre as diversas partículas de morfologias hexagonais nos trabalhos citados anteriormente, nem sempre pode ser dito o mesmo quando estamos observando o comprimento entre estes diferentes sistemas. A modificação e suposição de variação de energias superficiais também podem ser muito úteis para explicar estas alterações morfológicas. Na Figura 30 foi separada a partícula com a morfologia com conjunto de superfícies mais comum a fim de entender qual superfície era a responsável por este fenômeno (morfologia destacada com \*). Assim, foi construída uma segunda linha de morfologias (linha inferior) levando em conta a modificação da energia da superfície  $(0001)$  variando o seu valor para  $3,79 \text{ J/m}^2$  (esquerda) e para  $1,79 \text{ J/m}^2$  (direita). Este tipo de modelo mostra que, mesmo que haja a mesma forma hexagonal entre as diferentes sínteses, pode resultar em uma superfície  $(0001)$  com estabilidades totalmente diferentes. Todos estes fatores, que definem quais superfícies expostas e as suas respectivas estabilidades, podem gerar grandes variações de propriedades vinculadas com as características superficiais, tais como efeito bactericida e catalisador.

## Conclusões

O presente estudo das superfícies de ZnO mostrou que, devido aos valores apresentados das energias de superfície, foi possível verificar que a superfície  $(10\bar{1}0)$  é a mais estável e a  $(0001)$  a menos estável, porém a que apresenta o menor valor de  $E_{gap}$ . As ligações Zn-O, analisadas através da QTAIM, mostraram que as ligações próximas à borda da superfície são mais covalentes do que as ligações das camadas internas, que apresentaram valores semelhantes ao *bulk*.

A superfície  $(0001)$  foi utilizada posteriormente para obtenção dos nanotubos de ZnO (Capítulo 06) e as superfícies  $(10\bar{1}0)$  e  $(11\bar{2}0)$  foram utilizadas para o estudo de interface ZnO/GaN (Capítulo 07).

# Capítulo 6: Nanotubos de camada simples de ZnO



*Neste capítulo são apresentados os resultados referentes ao estudo das propriedades estruturais, eletrônicas, análises vibracionais e topológicas dos nanotubos de camada simples de ZnO, obtidos a partir da monocamada da superfície (0001), bem como o estudo de adsorção de moléculas de NH<sub>3</sub>.*

## 1. *Introdução*

Assim como mencionado no Capítulo 01, desde a descoberta dos nanotubos de carbono por Iijima e coautores, houve uma crescente busca no estudo e aplicação de outros materiais que poderiam ser sintetizados na forma de nanotubos. Assim, um dos materiais que passou a ser sintetizado na forma de nanotubos foi o óxido de zinco, sendo obtidos experimentalmente utilizando diferentes técnicas como redução térmica (Hu *et al.*, 2003; Kim *et al.*, 2013), crescimento em fase vapor (Xing *et al.*, 2003), crescimento hidrotermal (Sun *et al.*, 2005; Li *et al.*, 2010), processo sólido-gás (Kong *et al.*, 2004), processo sol-gel (Wu *et al.*, 2005), crescimento epitaxial de feixe molecular assistida por plasma (Yan *et al.*, 2005), e MOVCD (*metal-organic chemical vapor deposition*) (Xu *et al.*, 2005; Martinson *et al.*, 2007). Cabe destacar que as paredes dos nanotubos de ZnO possuem estrutura similar a superfície (0001) (Yu *et al.*, 2007; Moon *et al.*, 2011), constituída por hexágonos com átomos de Zn e O em vértices alternados, que por sua vez se assemelham a simetria e estrutura observada nas folhas de grafeno e, conseqüentemente, as paredes dos nanotubos de carbono. Dessa forma, os nanotubos de ZnO podem ser obtidos nas três quiralidades: *armchair*, *zigzag* e quiral.

Os nanotubos de ZnO podem ser obtidos de forma simples e com alta simetria (Xu *et al.*, 2005) e, diferente dos nanotubos de carbono, os nanotubos de ZnO são semicondutores e apresentam excelentes propriedades eletrônicas e ópticas (Xing *et al.*, 2003). Devido a isso, as aplicações para os nanotubos de ZnO são muitas, em especial em dispositivos eletrônicos, como em células solares (Martinson *et al.*, 2007), que apresentou ser 1,6% mais eficiente que as demais morfologias de ZnO; e em sensor de gás hidrogênio e etanol (Rout *et al.*, 2006), que mostrou que os nanotubos apresentam uma alta sensibilidade a esses gases. Do ponto de vista teórico, os nanotubos de ZnO apresentam alta estabilidade quando comparados com outros nanotubos, como o e GaN e BN (Wang *et al.*, 2007), e outras nanoestruturas de mesmo tamanho (Shen *et al.*, 2007). Porém, cálculos teóricos demonstraram grande dependência da quiralidade dos nanotubos com a resposta piezoelétrica (Tu e Hu, 2006), sendo os nanotubos *zigzag* os que apresentam maior resposta.

Nos últimos anos, houve um crescimento nos estudos que visam à aplicação de nanotubos de ZnO tanto em sua forma pura, como com dopagens, adsorções, interfaces, entre outros, sendo estes denominados *nanotubos funcionalizados*. Tais nanotubos podem ser aplicados desde a área da medicina, como nanocarregadores, até dispositivos eletrônicos, como em sensores de gás. Na literatura, há alguns relatos de nanotubos de carbono

funcionalizados (Milowska *et al.*, 2013; Milowska e Majewski, 2013a; b; Milowska, 2015), porém são poucos os estudos voltados aos nanotubos de ZnO funcionalizados.

O ZnO, na forma de *bulk* ou superfície (filmes) é um eficiente sensor de gás, em especial, NH<sub>3</sub> (Saito *et al.*, 1985); (Nanto *et al.*, 1986); (Aslam *et al.*, 1999), porém a aplicação de nanotubos de ZnO como sensores de gás amônia ainda não se tem conhecimento. Neste sentido, se fez necessário um estudo aprofundado da adsorção de moléculas de NH<sub>3</sub> na superfície dos nanotubos de ZnO, a forma de como ocorre a adsorção e quais são as alterações ocasionadas nas propriedades dos nanotubos.

No entanto, apesar de diferentes trabalhos experimentais e teóricos disponíveis na literatura (Xu *et al.*, 2005); (Wang *et al.*, 2007); (Mirnezhad *et al.*, 2012) poucos são teóricos e que exploram todas as propriedades dos nanotubos. Assim, os resultados aqui apresentados exploram a dependência do diâmetro dos nanotubos, assim como número de átomos e quiralidade com as propriedades estruturais, eletrônicas, vibracionais e topológicas. Posteriormente, os nanotubos mais estáveis foram utilizados para o estudo de adsorção de moléculas de NH<sub>3</sub>, em que foram analisados além das distorções estruturais causadas pelas moléculas, a energia de adsorção, análise vibracional e topológica, e discutido a possível aplicação desses nanotubos como sensores de gás amônia. Cabe ressaltar que não há relatos na literatura de trabalho similar e que tenha adotado nanotubos com diâmetros de ~100 Å, como no presente trabalho.

## **2. Propriedades estruturais, eletrônicas, vibracionais e topológicas**

Os nanotubos de camada simples de ZnO (SWZnONT) *armchair* ( $n, n$ ), *zigzag* ( $n, 0$ ) e *quiral* ( $n, m$ ) (Figura 31) foram construídos com diâmetros que variam de 5,21 Å a 180,54 Å e, após a otimização, foram analisados de acordo com suas propriedades estruturais, eletrônicas, vibracionais e topológicas. Os nanotubos foram gerados a partir da monocamada da superfície (0001) otimizada. Para a construção dos nanotubos *armchair* e *zigzag* foram utilizados valores de  $n$  iguais a 5, 10, 12, 15, 20, 24, 50 e 100. Já os nanotubos *quirais* foram divididos em quatro grupos de acordo com  $m$ , sendo  $m = 3, 4, 5$  e  $10$ , com  $m < n \leq 2m$  com  $n = 4, 5, 6, \dots, 20$ .

Após a otimização dos nanotubos, os diâmetros, distâncias e ângulos de ligação, comprimento do nanotubo ( $|\vec{L}|$ ), sobreposição populacional (*overlap population*), cargas de



Mulliken, energia *strain* ( $E_{strain}$ ) e formação ( $E_{form}$ ), foram calculados e são exibidos na Tabela 8.

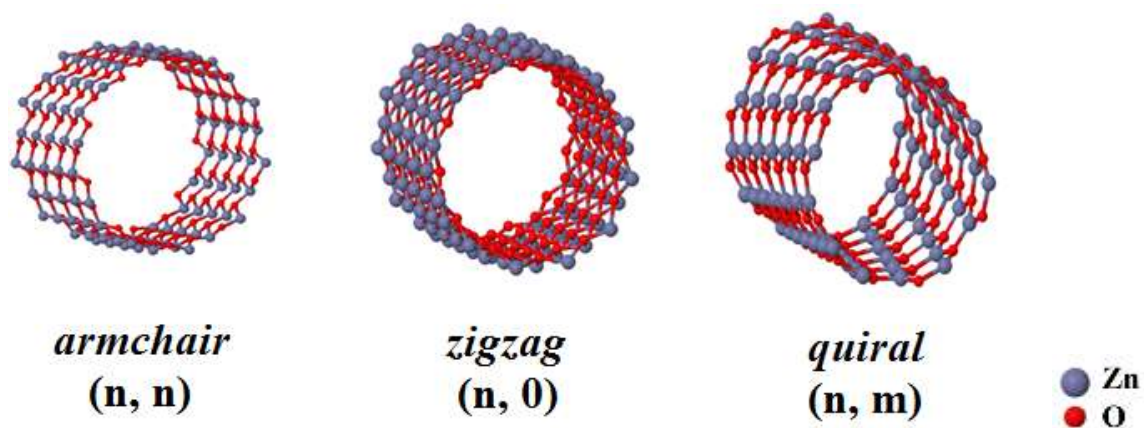


Figura 31: Nanotubos de camada simples de ZnO.

Tabela 8: Número de átomos no nanotubo ( $n_{NT}$ ), diâmetro do nanotubo ( $D$ ; Å), comprimento do nanotubo ( $|\vec{L}|$ ; Å), distância da ligação Zn–O (Å), sobreposição populacional ( $m|e|$ ), ângulo da ligação Zn–O–Zn ( $\theta$ , graus), cargas de *Mulliken* ( $Q$ ), *band gap energy* ( $E_{gap}$ ; eV), energia *strain* ( $E_{strain}$ ; eV/atom), e energia de formação ( $E_{form}$ ; eV/atom).

$n_{NT}$	$D$	$\theta$	$ \vec{L} $	Zn-O (Overlap)	Zn-O-Zn	$Q$	$E_{gap}$	$E_{strain}$	$E_{form}$	
<b>Armchair</b>										
(5,5)	20	9,03	30,0	3,26	1,88(195)	118,83	0,883	4,46	0,03	0,43
(10,10)	40	18,05	30,0	3,26	1,89 (197)	119,79	0,885	4,52	0,01	0,40
(12,12)	48	21,60	30,0	3,26	1,89 (197)	119,81	0,885	4,53	0,01	0,40
(15,15)	60	27,08	30,0	3,26	1,89 (197)	119,86	0,885	4,53	0,00	0,40
(20,20)	80	36,11	30,0	3,26	1,89 (197)	119,94	0,885	4,54	0,00	0,40
(24,24)	96	42,4	30,0	3,26	1,89 (197)	119,96	0,885	4,54	0,00	0,40
(50,50)	200	90,27	30,0	3,26	1,89 (197)	119,98	0,885	4,54	0,00	0,40
(100,100)	400	180,54	30,0	3,26	1,89 (197)	119,99	0,885	4,54	0,00	0,40
<b>Zigzag</b>										
(5,0)	20	5,21	0,0	5,67	1,87 (189)	112,95	0,883	4,32	0,11	0,51
(10,0)	40	10,42	0,0	5,67	1,89 (195)	118,77	0,884	4,49	0,02	0,42
(12,0)	48	12,3	0,0	5,67	1,89 (195)	118,90	0,885	4,50	0,02	0,42
(15,0)	60	15,64	0,0	5,67	1,89 (196)	119,14	0,885	4,52	0,01	0,41
(20,0)	80	20,85	0,0	5,67	1,89 (197)	119,80	0,885	4,53	0,01	0,40
(24,0)	96	25,00	0,0	5,67	1,89 (197)	119,88	0,885	4,54	0,00	0,40
(50,0)	200	52,12	0,0	5,67	1,89 (197)	119,96	0,885	4,54	0,00	0,40
(100,0)	400	104,23	0,0	5,67	1,89 (197)	120,00	0,885	4,54	0,00	0,40
<b>Quiral</b>										
(4,3)	148	6,34	25,29	34,50	1,88 (194)	117,67	0,882	4,38	0,07	0,46
(5,3)	196	7,30	21,79	39,70	1,88 (195)	118,18	0,883	4,42	0,05	0,45
(6,3)	84	8,27	19,11	15,03	1,89 (195)	118,56	0,883	4,45	0,04	0,43
(5,4)	244	8,14	49,11	44,52	1,89 (195)	118,53	0,883	4,44	0,04	0,43
(6,4)	152	9,09	23,41	24,80	1,89 (195)	118,81	0,883	4,46	0,03	0,43
(7,4)	124	10,05	21,05	18,26	1,89 (195)	119,01	0,884	4,48	0,03	0,42
(8,4)	112	11,03	19,11	15,01	1,89 (196)	119,18	0,884	4,49	0,02	0,42
(6,5)	364	9,94	26,99	54,11	1,89 (195)	118,60	0,879	4,53	0,02	0,41
(7,5)	436	10,88	24,50	59,22	1,89 (195)	118,79	0,880	4,53	0,02	0,41
(8,5)	172	11,84	22,44	21,47	1,89 (196)	119,21	0,881	4,53	0,01	0,41
(9,5)	604	12,81	20,63	69,70	1,89 (196)	119,35	0,881	4,53	0,01	0,41
(10,5)	140	13,79	19,11	15,01	1,89 (196)	119,42	0,882	4,53	0,01	0,41
(11,10)	1324	18,96	28,43	103,19	1,89 (197)	119,72	0,883	4,53	0,01	0,40
(12,10)	728	19,89	26,99	54,11	1,89 (197)	119,73	0,884	4,54	0,01	0,40
(13,10)	532	20,82	25,69	37,77	1,89 (197)	119,77	0,884	4,54	0,01	0,40
(14,10)	872	21,77	24,50	59,22	1,89 (197)	119,78	0,884	4,54	0,01	0,40
(15,10)	380	22,72	23,41	24,72	1,89 (197)	119,80	0,884	4,54	0,00	0,40
(16,10)	344	23,68	22,41	21,47	1,89 (197)	119,82	0,884	4,54	0,00	0,40
(17,10)	2236	24,64	21,49	134,11	1,89 (197)	119,83	0,884	4,54	0,00	0,40
(18,10)	1208	25,62	20,63	69,70	1,89 (197)	119,85	0,884	4,54	0,00	0,40
(19,10)	868	26,60	19,84	48,24	1,89 (197)	119,88	0,884	4,54	0,00	0,40
(20,10)	280	27,58	19,11	15,01	1,89 (197)	119,90	0,884	4,54	0,00	0,40

De acordo com a Tabela 8, os SWZnONTs mostraram que a distância de ligação Zn-O é  $\sim 1,89 \text{ \AA}$ , enquanto os ângulos de ligação Zn-O-Zn é  $\sim 119^\circ$ . O aumento do diâmetro dos nanotubos resulta em distâncias e ângulos de ligação similares aos obtidos para a superfície de monocamada (0001). Zhou e coautores (Zhou *et al.*, 2008) reportaram que a estrutura obtida para os nanotubos *zigzag* é muito similar à estrutura da superfície (0001). O mesmo foi observado por Lacivita (Lacivita *et al.*, 2013) para o estudo teórico de nanotubos *armchair*, que apresentou distância de ligação Zn-O de  $1,897 \text{ \AA}$ , a mesma obtida para o presente estudo. Wang e colaboradores (Wang *et al.*, 2007) retrataram a mesma tendência para diferentes quiralidades, entretanto analisaram nanotubos com pequenos diâmetros, aproximadamente  $6 \text{ \AA}$ .

A  $E_{strain}$  e  $E_{form}$  podem indicar a quiralidade preferencial de formação dos SWZnONTs. A Figura 32 ilustra a relação entre  $E_{strain}$ ,  $E_{form}$  e  $E_{gap}$  em função do diâmetro dos nanotubos para as três quiralidades analisadas.

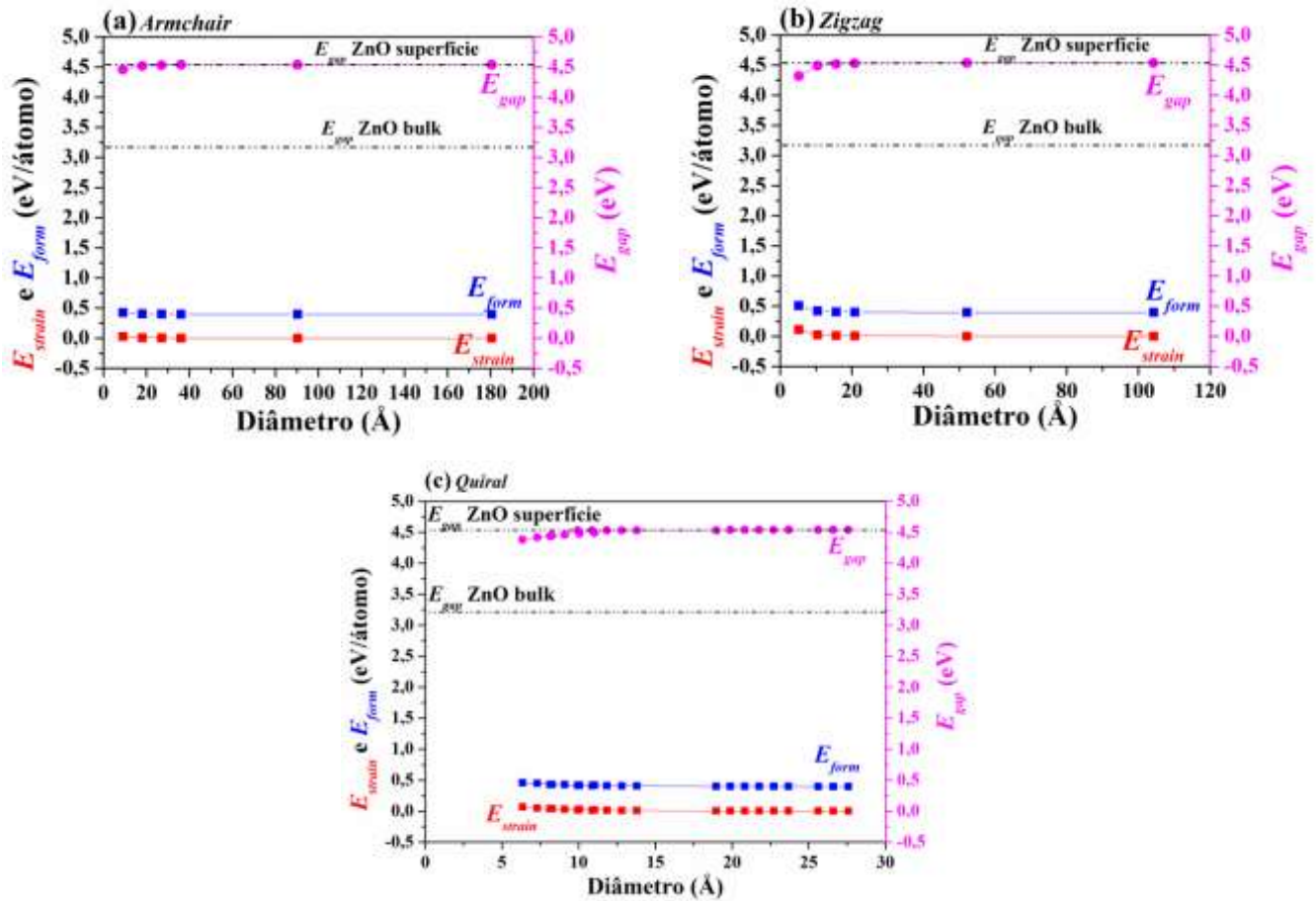


Figura 32: Energia *strain*, de formação e *band gap* em função do diâmetro para SWZnONT (a) *armchair*, (b) *zigzag* e (c) quiral.

De acordo com a Tabela 8 e Figura 32, o aumento do diâmetro dos SWZnONTs mostram uma redução na  $E_{strain}$  e  $E_{form}$  e leva a uma convergência a partir dos nanotubos (15, 15) e (20, 0). Ambas as energias apresentam o mesmo valor e comportamento para os nanotubos *armchair* e *zigzag* de diâmetros equivalentes; entretanto, comparando os nanotubos com o mesmo número de átomos, as energias dos nanotubos *zigzag* é 0,01 eV/átomo a mais que os nanotubos *armchair*. Esta pequena diferença pode ser causada pela metodologia e acúmulo de erro no processo numérico. Xu e coautores (Xu *et al.*, 2005) sintetizaram dois tipos de nanotubos de ZnO em substrato de silício, que foram obtidos simultaneamente, que podem ser os nanotubos *armchair* e *zigzag* devido à pouca diferença de energia existente entre eles.

De forma geral, a  $E_{form}$  é maior que  $E_{strain}$  para ambos os nanotubos, indicando que possivelmente os nanotubos são formados mais facilmente a partir da superfície do que a partir do *bulk*. O nanotubo (5, 0) apresenta o menor diâmetro, 5,21 Å, e maiores  $E_{strain}$  e  $E_{form}$ . As interações entre os átomos no interior da cavidade do nanotubo (5, 0) podem ocasionar altas energias e baixa estabilidade.

Para os nanotubos *quirais* com diâmetros pequenos, as  $E_{strain}$  e  $E_{form}$  são maiores que as energias de nanotubos *quirais* com diâmetros maiores e mesmo ângulo quiral. Pode-se destacar os nanotubos (6, 3) e (10, 5), ambos apresentam  $\theta = 19,11^\circ$ , porém as  $E_{strain}$  e  $E_{form}$  apresentadas pelo nanotubo (6, 3) são 0,04 eV/átomo e 0,43 eV/átomo, respectivamente, enquanto que para o nanotubo (10, 5) são 0,01 eV/átomo e 0,41 eV/átomo. Estes resultados mostram que nanotubos com diâmetros pequenos podem ser mais difíceis de serem obtidos do que nanotubos com diâmetros grandes. No entanto, as três quiralidades dos SWZnONTs podem ser obtidos com a mesma facilidade para nanotubos com diâmetro acima de 20 Å, pois apresentam mesma  $E_{strain}$  e  $E_{form}$ .

A análise das propriedades topológicas foi realizada para os SWZnONTs e comparada as propriedades do *bulk* e superfície, como mostra a Tabela 9. Tais análises foram realizadas pela primeira vez e não há trabalhos teóricos para comparação.

Tabela 9: Análise topológica da densidade eletrônica ( $\rho(r)$ ), Laplaciano ( $\nabla^2\rho$ ), razão V/G, grau da ligação ( $H/\rho(r)$ ) e cargas de Bader (Q), todos em unidade atômica. As distâncias de ligação (Zn-O) e do PC com relação ao átomo estão descritas em Å.

	$d_l$	$d_{PC-Zn}$	$d_{PC-O}$	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho$	V/G	$H/\rho(r)$	$\epsilon$	Q	
									Zn	O
<i>bulk</i>	1,99	0,96	1,04	0,08	0,41	1,06	-0,08	0,000	1,30	-1,30
(0001)	1,89	0,92	0,97	0,10	0,59	1,06	-0,09	0,029	1,27	-1,27
(24, 24)	1,89	0,92	0,97	0,10	0,59	1,06	-0,09	0,029	1,27	-1,27
(24, 0)	1,89	0,92	0,97	0,10	0,59	1,06	-0,10	0,029	1,27	-1,27
(4, 4)	1,87	0,91	0,95	0,10	0,63	1,06	-0,10	0,027	1,27	-1,27
	1,89	0,92	0,97	0,10	0,58	1,06	-0,09	0,029		
(4, 0)	1,86	0,91	0,95	0,11	0,66	1,07	-0,11	0,018	1,27	-1,27
	1,90	0,92	0,98	0,10	0,57	1,06	-0,10	0,032		

Embora haja uma diferença entre as três morfologias, *bulk*, superfície e nanotubo, a estrutura da ligação e densidade de carga não são muito diferentes. Na superfície, a distância Zn-O diminui, a carga é ligeiramente menos polarizada entre os dois átomos.

A análise das propriedades topológicas para todos os sistemas indicam uma ligação pertencente à região de transição, nem iônica e nem covalente. Os pontos críticos são quase equidistantes dos dois átomos. O grau de ligação negativo, embora pequeno em valores absolutos, indicam um excesso de locais de energia potencial, como dado por ligações covalentes; porém os valores pequenos de elipticidade sugerem uma ligação de forma cilíndrica, simétrica e com pouca capacidade de direcionamento. Por outro lado, as densidades do PC em torno de 0,1 e/bohr<sup>3</sup> e os valores positivos do Laplaciano implicam em uma ligação de natureza iônica. Assim, a análise topológica confirma que a natureza da ligação Zn-O dos nanotubos também é do tipo iônica com um caráter covalente acentuado.

Do ponto de vista das principais propriedades topológicas, os nanotubos (24, 24) e (24, 0) são quase indistinguíveis da superfície. A Figura 33 retrata o Laplaciano da densidade eletrônica para os nanotubos (4, 4), (24, 24), (4, 0) e (24, 0) e superfície (0001).

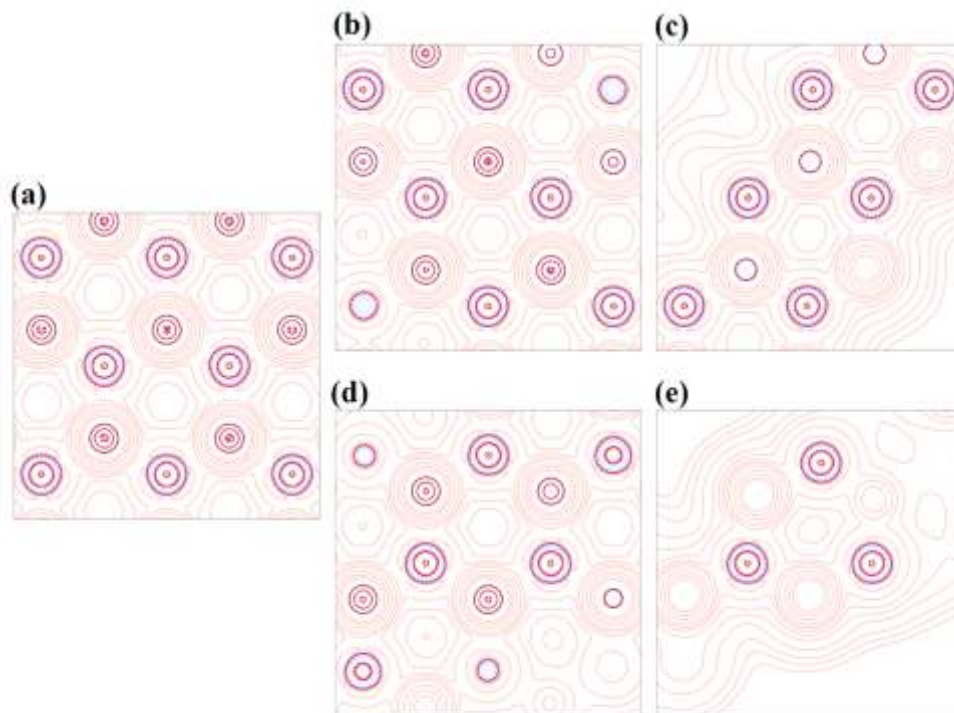


Figura 33: Laplaciano da densidade eletrônica no plano contendo átomos de oxigênio para (a) superfície de monocamada (0001), (b) (24,24), (c) (4,4), (d) (24,0) e (e) (4,0). A escala logarítmica adotada está entre -8,0 e 8,0 u.a. A linha contínua em vermelha e pontilhada em azul indicam os níveis positivos e negativos, respectivamente.

Como pode ser observado na Figura 33, as regiões de depleção e de conservação de carga são igualmente representadas e a distribuição eletrônica não é afetada pela dimensão finita da superfície dos nanotubos (24, 24) e (24, 0). As poucas deformações que aparecem no Laplaciano dos nanotubos (4, 4) e (4, 0) são relativas à concentração de densidade de carga próxima à borda dos nanotubos, porém não interferem na natureza da ligação Zn-O.

Em relação às propriedades eletrônicas dos SWZnONTs, observa-se com base na Tabela 8 e Figura 32, que com o aumento do diâmetro dos nanotubos, a  $E_{gap}$  aumenta, porém, a energia converge em  $\sim 4,54$  eV para nanotubos com diâmetros acima de  $20 \text{ \AA}$ , para as três quiralidades. No entanto, o trabalho teórico de Wang e colaboradores (Wang *et al.*, 2007) apontam que a  $E_{gap}$  diminui com o aumento do diâmetro. Já Zhu (Zhu *et al.*, 2008) demonstra, através de cálculos realizados com DMol, a mesma tendência apresentada pelo presente trabalho. A diferença de metodologia, funcional e funções de base utilizados nos três trabalhos pode ser responsável pela diferença no comportamento apresentado pela  $E_{gap}$ .

Não somente a geometria dos nanotubos *de camada simples* se aproxima da superfície de monocamada (0001), mas também a  $E_{gap}$ . A estrutura de bandas e DOS dos SWZnONTs foram obtidos e comparados com a superfície e *bulk*, como mostram as Figuras 34 e 35.

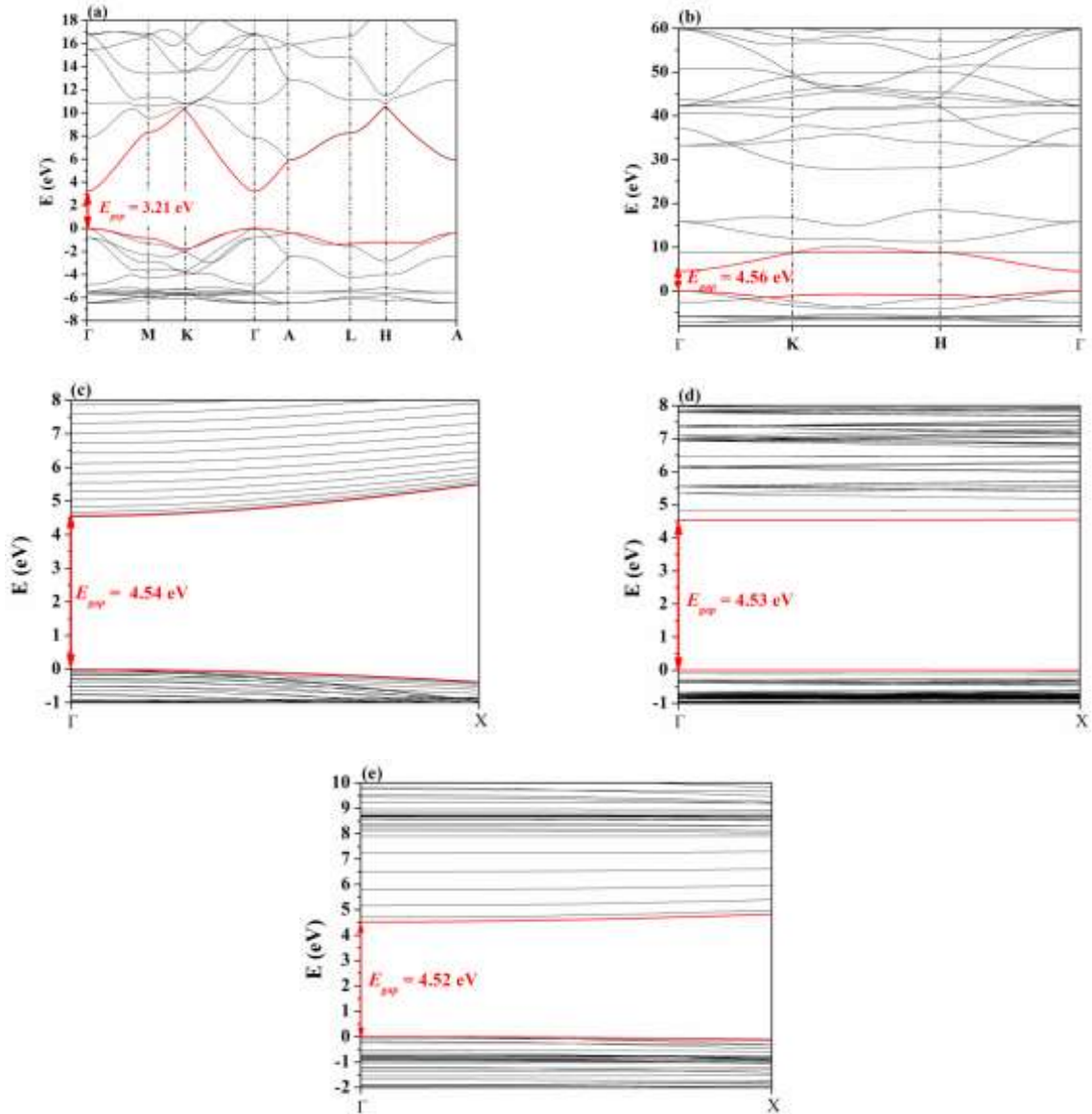
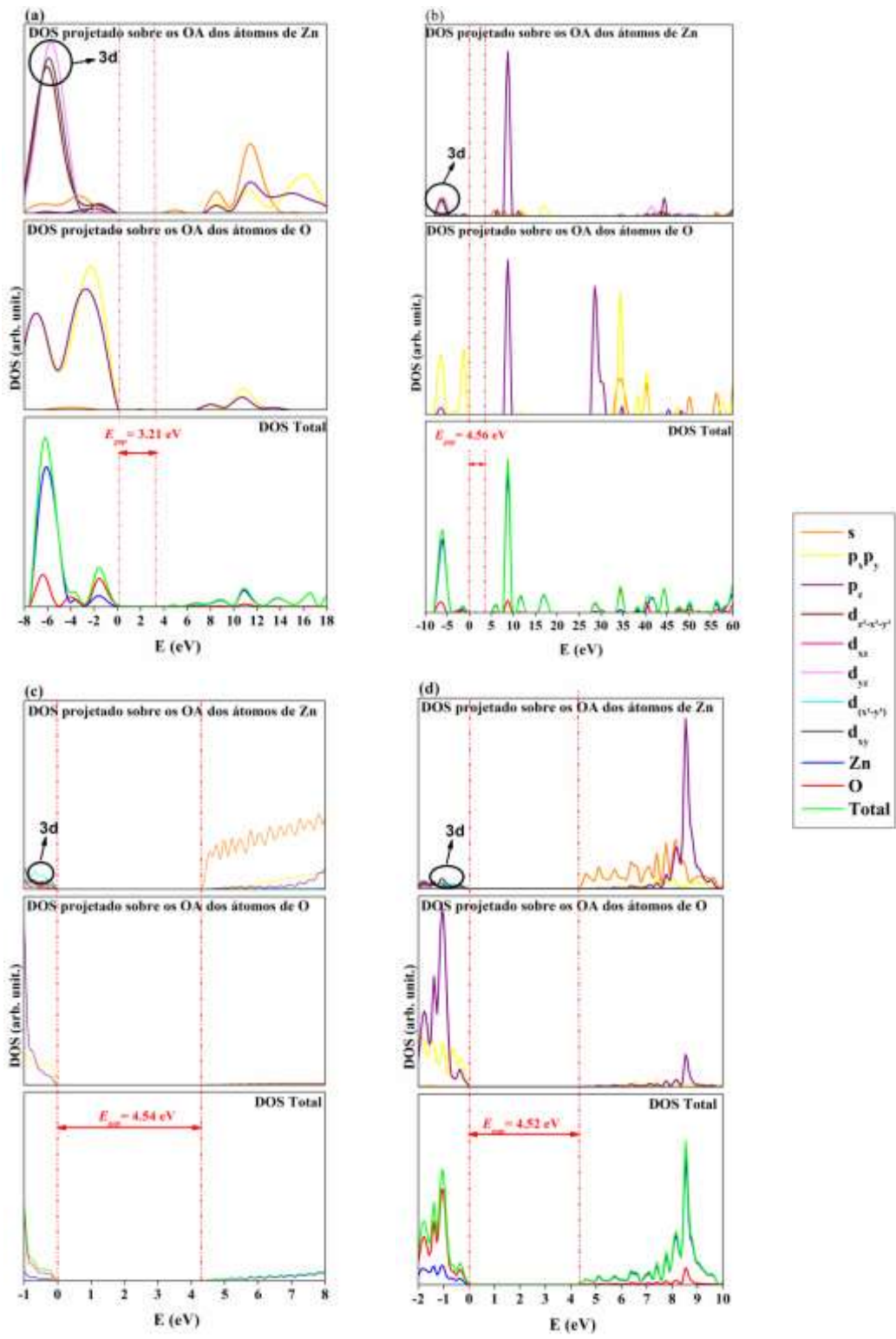


Figura 34: Estruturas de bandas para (a) *bulk*, (b) superfície de monocamada (0001), e para os SWZnONTs (c) (20,20), (d) (15,0) e (e) (8,5).







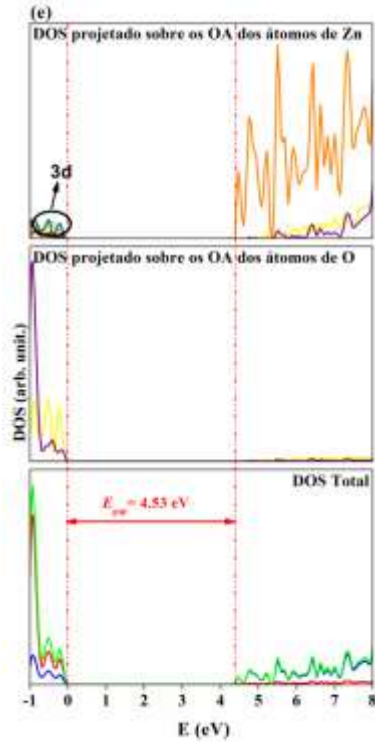


Figura 35: Densidades de estados para (a) *bulk*, (b) superfície de monocamada (0001), e para os SWZnONTs (c) (20,20), (d) (15,0) e (e) (8,5).

As estruturas de bandas das três quiralidade de nanotubos apresentaram um comportamento similar, com *band gap* direto entre os pontos  $\Gamma$ , assim como para o *bulk* e superfície, porém mais concentradas na região próxima ao *band gap*. As bandas para os nanotubos *quiral* e *zigzag* são mais planas que para o *armchair*.

A DOS para os SWZnONTs mostraram uma maior contribuição dos átomos de oxigênio na banda de valência e dos átomos de zinco na banda de condução, o mesmo observado para o *bulk*, porém, para a superfície, os átomos de zinco são os que mais contribuem em ambas as regiões.

A DOS projetada sobre os orbitais atômicos mostrou que, para o *bulk* e superfície, o topo da banda de valência consiste, principalmente, dos orbitais  $2p_x p_y$  e  $3d_{yz}$  dos átomos de zinco, entre -10 eV e -4 eV. A região próxima ao *band gap* na banda de condução é composta, quase que exclusivamente, pelos orbitais s dos átomos de zinco, para todas as morfologias analisadas, porém, os orbitais  $2p_z$  dos átomos de zinco apresentam intensa contribuição na região de  $\sim 10$ eV.

Todas as DOS para os SWZnONTs mostraram que os orbitais  $2p_x p_y$  dos átomos de zinco e oxigênio contribuem ao longo da banda de valência. Na banda de condução, os

orbitais  $s$  dos átomos de zinco são os que mais apresentaram contribuição. Entretanto, os orbitais  $3d$  apresentaram grande contribuição na banda de condução (em aproximadamente  $-1\text{eV}$ ), sendo os orbitais  $3d_{xy}$  e  $3d_{x^2-y^2}$  os que apresentaram a maior contribuição. Cabe lembrar que os orbitais  $3d$  dos átomos de zinco apresentaram um intenso pico em todas as morfologias analisadas.

O *overlap population* para os SWZnONTs de diâmetros acima de  $20\text{Å}$  (Tabela 8) mostraram o mesmo valor da superfície (0001),  $197\text{ m}|e|$ . Entretanto, os nanotubos e a superfície exibem um intenso caráter covalente da ligação, como também mostrado pela análise topológica, ao contrário do *bulk*.

As cargas de Bader calculadas para todos os nanotubos apontaram valores iguais a  $1,29\text{ au}$  e  $-1,29\text{ au}$  para os átomos de zinco e oxigênio, respectivamente. Por comparação, as cargas de Mulliken também foram calculadas, com cargas iguais a  $0,883$  e  $-0,883$ , para os átomos de zinco e oxigênio. Ambas as quiralidades apresentaram cargas de Bader e Mulliken próximas às obtidas para a superfície de monocamada (0001).

Os valores obtidos para ambas as análises de carga não podem ser diretamente comparados em relação à sua magnitude, mas podem ser comparados pela tendência apresentada. De fato, não são os únicos métodos de cálculo de carga atômica, que depende diretamente da base dos átomos e método de cálculo. Em particular, as cargas de Mulliken não são baseadas na análise da densidade e podem ser diretamente obtidas pela correspondência da função de onda do átomo. Entretanto, não é muito preciso por causa da sobreposição das funções de onda dos átomos vizinhos.

Os mapas eletrostáticos e de densidade de carga ao longo da ligação Zn-O (Figura 36 e 37) não mostraram uma diferença significativa na ligação, ou seja, a ligação apresenta um caráter iônico, como mencionado anteriormente, e independe da quiralidade. No entanto, em nanotubos menores, com ligações mais tensionadas, tendem a ser mais polares e, conseqüentemente, o *band gap* é alterado (o que resulta, também, na instabilidade de obtenção de nanotubos quirais com diâmetros pequenos).

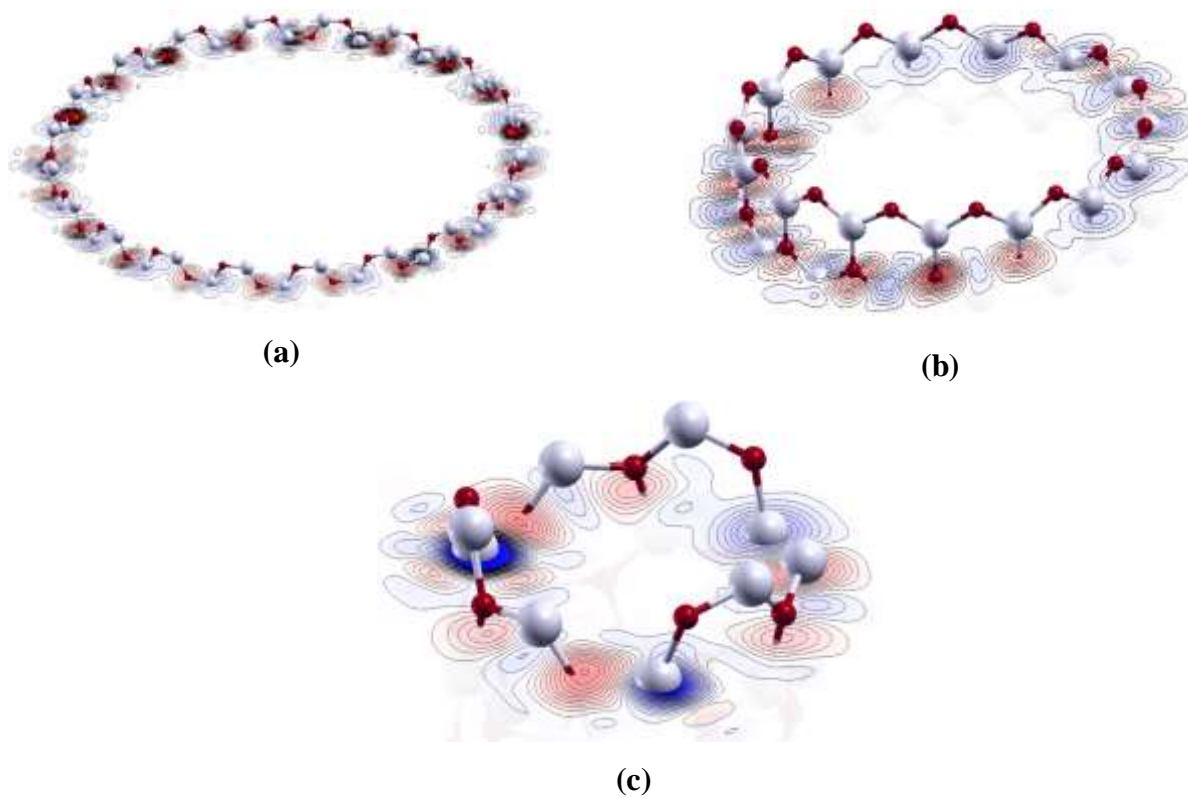


Figura 36: Mapa de densidade de carga para os SWZnONTs (a) (20, 20), (b) 15, 0 e (c) (8,5).

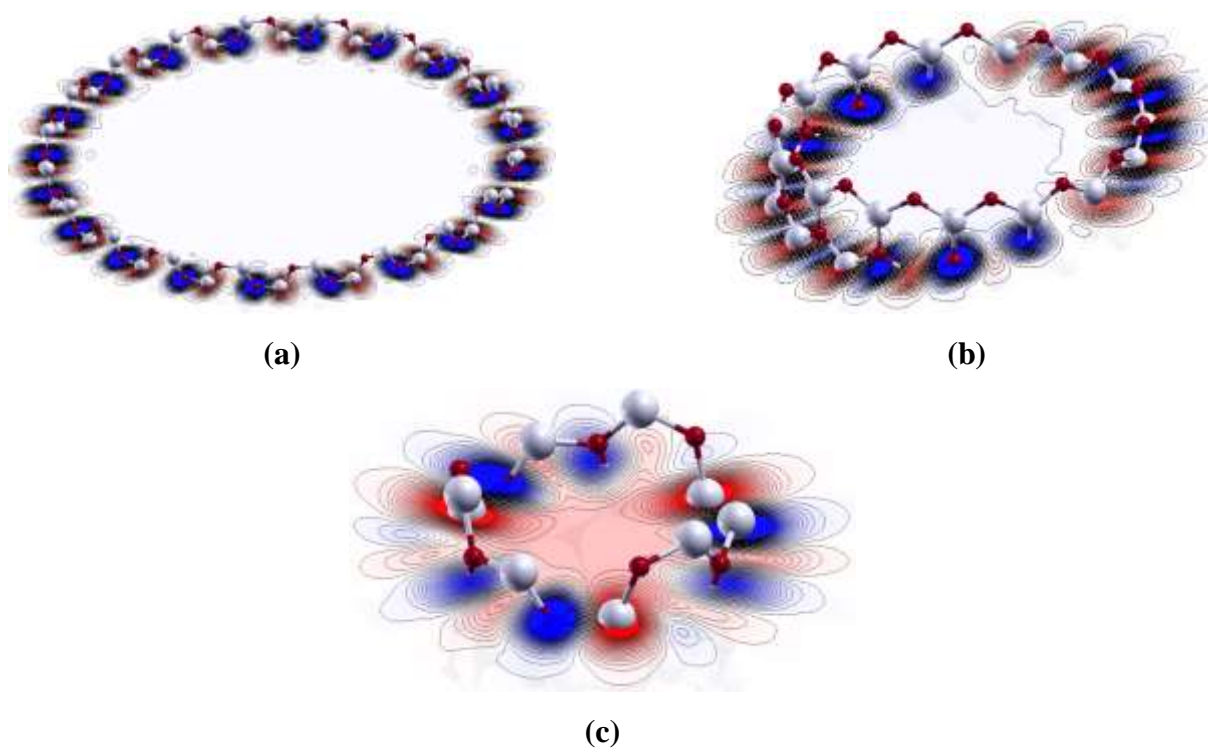


Figura 37: Mapa de potencial eletrostático para os SWZnONTs (a) (20, 20), (b) 15, 0 e (c) (8,5).

A análise vibracional foi realizada a partir dos espectros de IV e Raman dos nanotubos (12, 12), (12, 0) e (8, 5) e comparados com os espectros do *bulk* e superfície de monocamada (0001). Até onde se tem conhecimento, não há relatos de trabalhos experimentais que tenham realizado tal análise, apenas um trabalho teórico para os nanotubos *armchair* (Lacivita *et al.*, 2013).

Para o nanotubo (12, 12) (Figura 38), existem três modos ativos no IV (Figura 37a),  $290,56\text{ cm}^{-1}$  ( $E''_3$ ),  $558,86\text{ cm}^{-1}$  ( $A''_u$ ), e  $620,65\text{ cm}^{-1}$  ( $E''_3$ ); e seis modos ativos no Raman (Figura 37b),  $90,71\text{ cm}^{-1}$  ( $E'_5$ ),  $278,72\text{ cm}^{-1}$  ( $E'_5$ ),  $301,27\text{ cm}^{-1}$  ( $A'_g$ ),  $559,96\text{ cm}^{-1}$  ( $E''_3$ ),  $562,31\text{ cm}^{-1}$  ( $A'_g$ ) e  $650,54\text{ cm}^{-1}$  ( $E'_5$ ). Assim, nenhum dos modos de IR e Raman são correspondentes. Análise semelhante foi realizada por Lacivita e coautores (Lacivita *et al.*, 2013) e apresentaram resultados similares, sendo que o pequeno desvio deve-se ao nível de teoria aplicado.

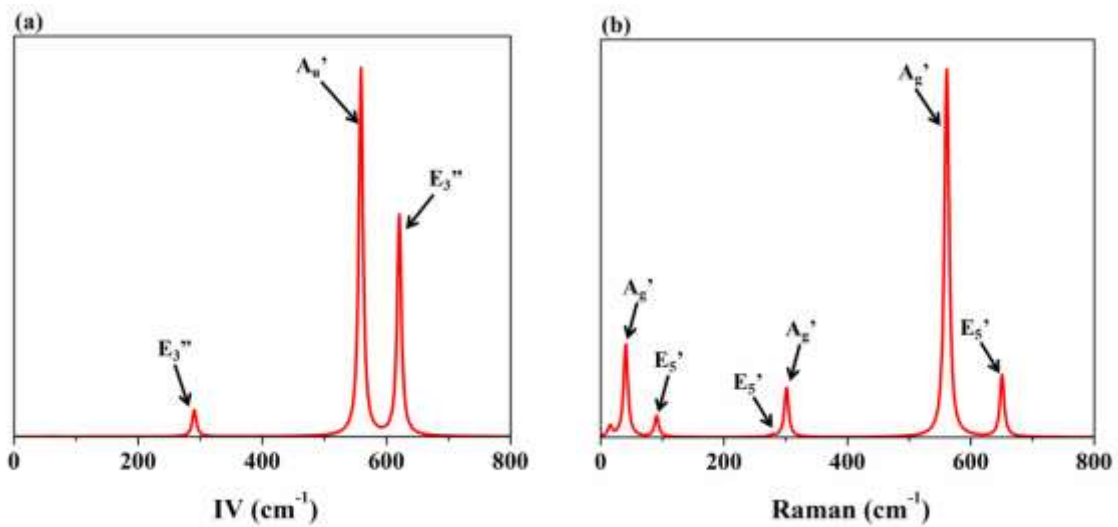


Figura 38: Espectros vibracionais para o nanotubo (12, 12): (a) Infravermelho e (b) Raman.

O nanotubo (12, 0) apresenta  $2A_1+2E_5$  modos ativos em IV e Raman (Figura 39),  $282,63\text{ cm}^{-1}$  ( $E_5$ ),  $527,24\text{ cm}^{-1}$  ( $A_1$ ),  $576,27\text{ cm}^{-1}$  ( $A_1$ ) e  $640,17\text{ cm}^{-1}$  ( $E_5$ ); e  $E_5+E_{10}$  somente ativos em Raman,  $28,46\text{ cm}^{-1}$  ( $E_5$ ),  $144,90\text{ cm}^{-1}$  ( $E_{10}$ ).

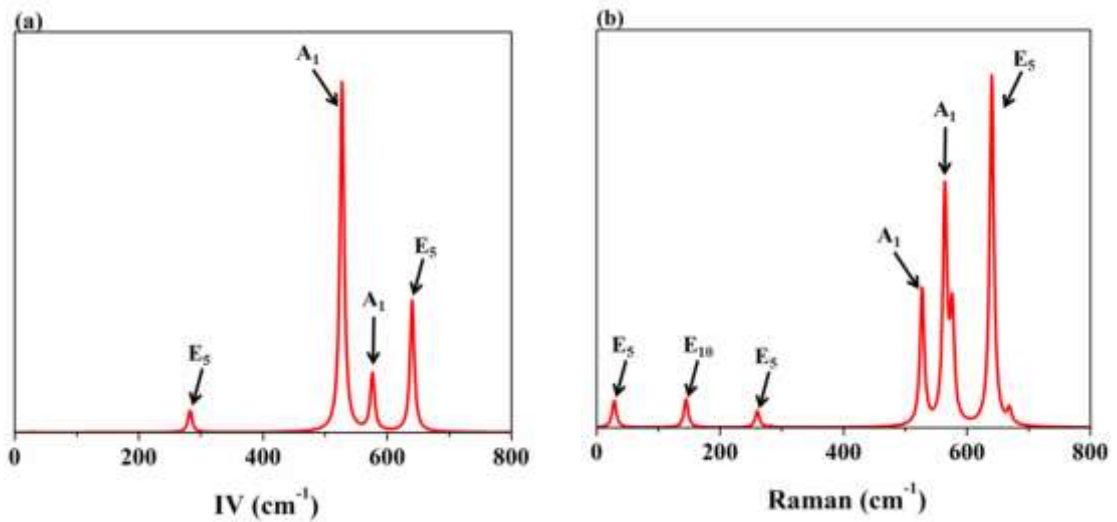


Figura 39: Espectros vibracionais para o nanotubo (12, 0): (a) Infravermelho e (b) Raman

Já o nanotubo quiral (8, 5) (Figura 40) apresenta  $5E_{33} + 3A$ , ativos no IV e Raman, localizados em  $4,18 \text{ cm}^{-1}$  (A),  $31,22 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_{33}$ ),  $101,62 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_{33}$ ),  $292,83 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_{33}$ ),  $311,57 \text{ cm}^{-1}$  (A),  $547,45 \text{ cm}^{-1}$  (A),  $566,20 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_{33}$ ) e  $634,36 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_{33}$ ); e  $4E_{20}$  ativos apenas no Raman, localizados em  $59,37 \text{ cm}^{-1}$ ,  $152,91 \text{ cm}^{-1}$ ,  $272,00 \text{ cm}^{-1}$  e  $662,03 \text{ cm}^{-1}$ . Os sinais que não aparecem nos espectros são devidos à baixa intensidade ou sobreposição dos mesmos.

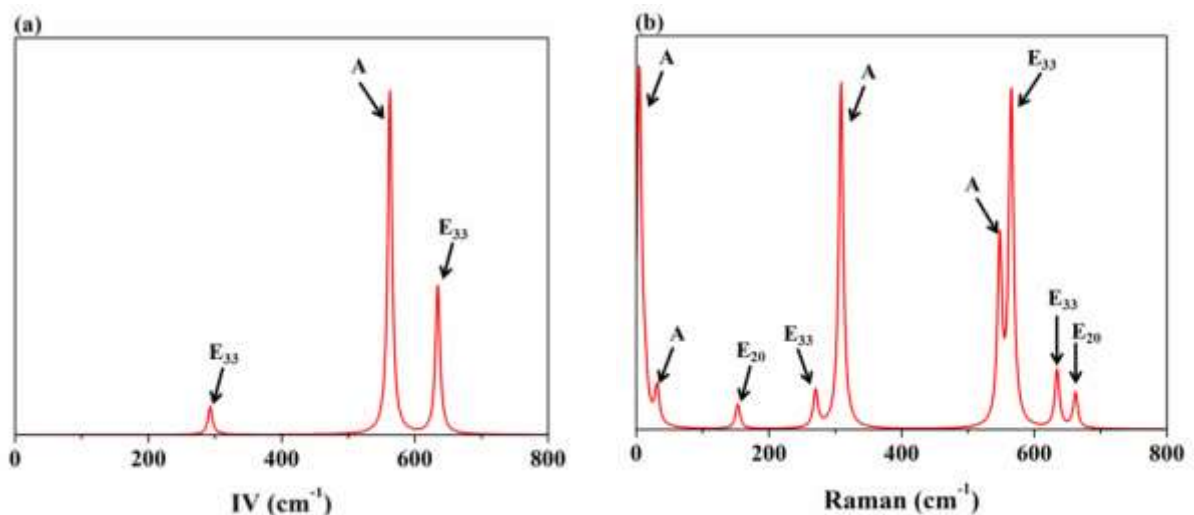


Figura 40: Espectros vibracionais para o nanotubo (8,5): (a) Infravermelho e (b) Raman.

A superfície de monocamada (0001) (Figura 41) apresenta apenas dois modos ativos em IV e Raman simultaneamente,  $302,47 \text{ cm}^{-1}$  (A) e  $555,41 \text{ cm}^{-1}$  (E). Os modos apresentados pelos nanotubos não apresentaram qualquer correspondência com os modos da superfície e

*bulk*. Assim, os espectros de Infravermelho e Raman podem ser utilizados experimentalmente para verificar se o nanotubo de fato foi obtido e em qual quiralidade.

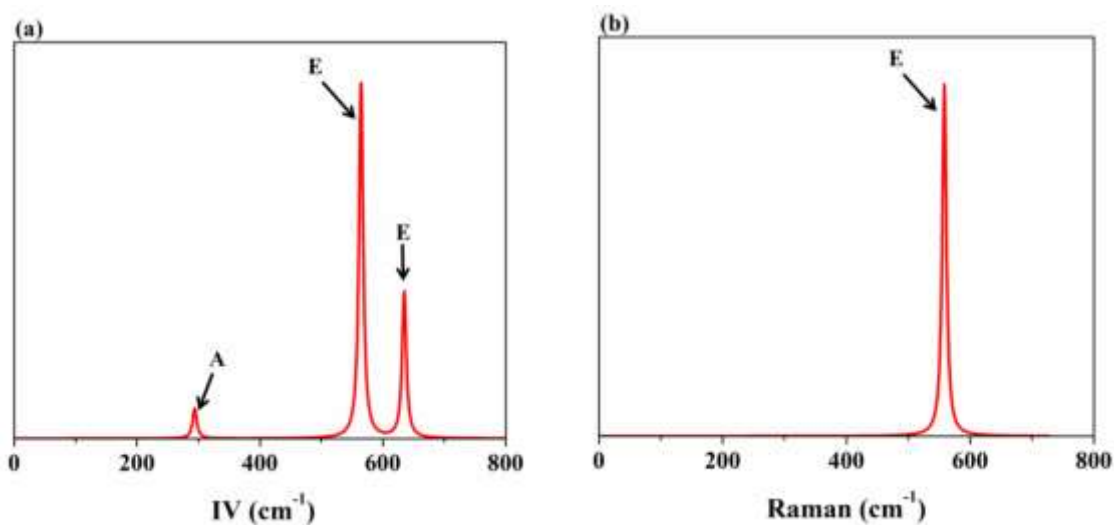


Figura 41: Espectros vibracionais para superfície de monocamada (0001): (a) Infravermelho e (b) Raman.

### 3. *Adsorção de moléculas NH<sub>3</sub> nos nanotubos armchair (10, 10) e zigzag (20, 0)*

Na simulação utilizando-se DFT, na ausência de quaisquer efeitos dinâmicos e térmicos, a configuração final de um adsorvato é significativamente influenciada pela sua posição inicial. Para explorar todas as possibilidades, foram investigadas diferentes configurações geométricas em cada sítio. Na Figura 42, quatro sítios de adsorção foram considerados para os nanotubos *armchair*: Zn e O na posição axial e equatorial (42a-1, 42a-2, 42a-3 e 42a-4, respectivamente). Para cada sítio de adsorção, foi considerada a adsorção ocorrendo via nitrogênio em sítio de zinco (42a-1 e 42a-2) e via hidrogênio em sítio oxigênio (42a-3 e 42a-4). Entretanto, no caso do nanotubo *zigzag*, todos os sítios de adsorção são equivalentes, portanto somente o modo de adsorção de NH<sub>3</sub> foi considerado (Figura 42c). Cabe ressaltar que os cálculos são periódicos, assim, não ocorre a adsorção de apenas uma molécula de NH<sub>3</sub>, e sim de uma “linha” de moléculas de NH<sub>3</sub> ao longo da direção *x*.

Além disso, foi considerada a possibilidade de moléculas de amônia serem adsorvidas em posições vizinhas, e então três possibilidades foram previstas: ambas na posição equatorial

(Figure 42b-5) ou axial (42b-7) ou uma amônia na posição axial e outra na posição equatorial (42b-6).

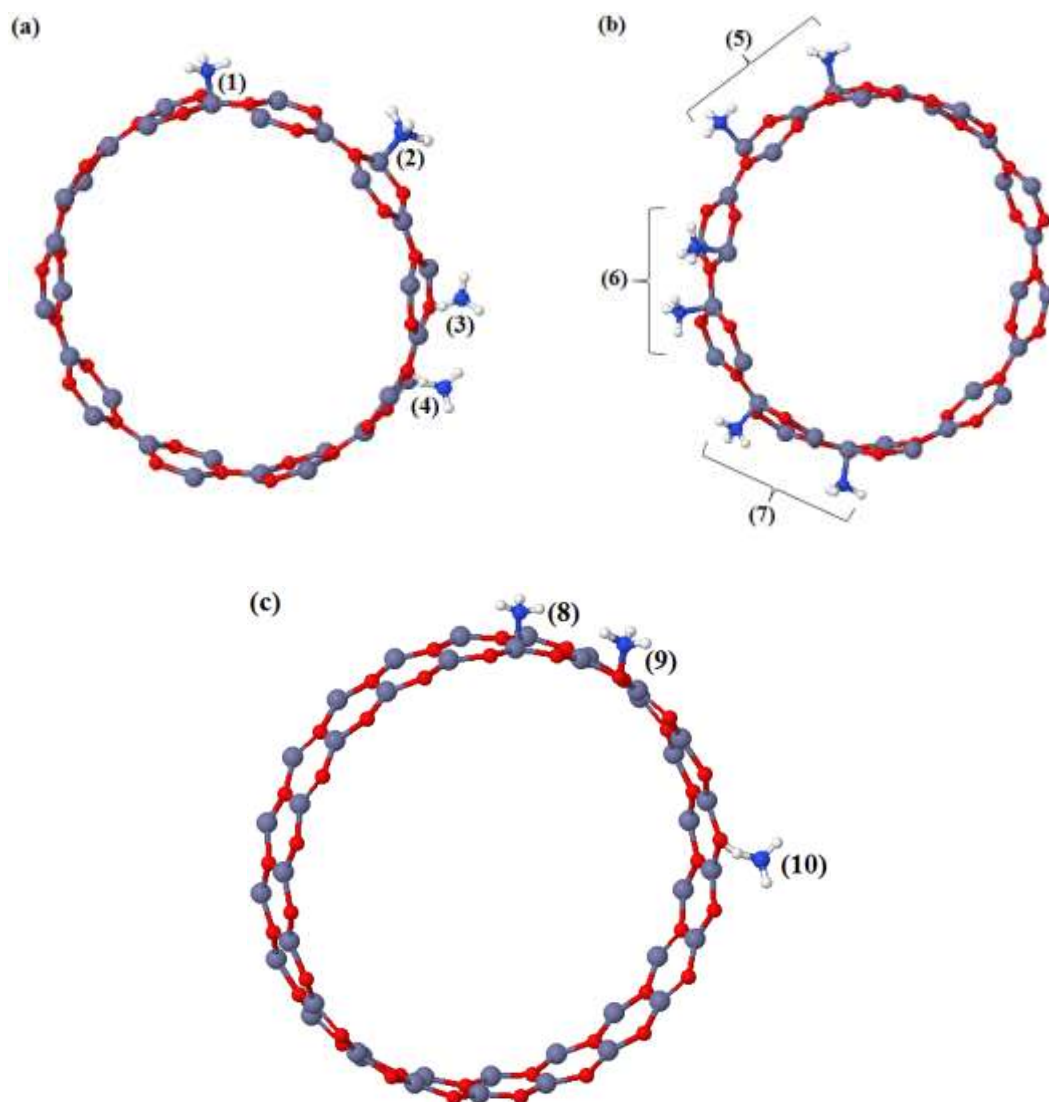


Figura 42: Adsorção de NH<sub>3</sub> em diferentes sítios e recobrimento para os nanotubos *armchair* (a) (1) Modelo A – Zn<sub>AX</sub>-NH<sub>3</sub>, (2) Modelo B – Zn<sub>Eq</sub>-NH<sub>3</sub>, (3) Modelo C – O-HNH<sub>2</sub>, (4) Modelo D – O-HNH<sub>2</sub>, adsorção simultânea (b) (5) ambos Zn<sub>Eq</sub>, (6) Zn<sub>Eq</sub> e Zn<sub>AX</sub>, e (7) ambos Zn<sub>AX</sub>, e *zigzag* (c) (8) Modelo E – Zn-NH<sub>3</sub>, (9) Modelo F – O-NH<sub>2</sub> e (10) Modelo G – O-HNH<sub>2</sub>.

Com base nas análises dos sítios de adsorção, foi confirmado que a adsorção ocorre via nitrogênio e, no caso do nanotubo *armchair*, as moléculas se ligam ao átomo de zinco na posição axial. A energia de adsorção via nitrogênio em sítio de Zn equatorial tem energia de



adsorção igual a  $-7,59$  kJ/mol, e via hidrogênio em sítio de oxigênio igual a  $22,21$  kJ/mol. Assim, a configuração mais estável dentre todas as geometrias analisadas foi repetida de 2 a 10 moléculas, sendo que 10  $\text{NH}_3$  representa a configuração de saturação, como representado nas Figuras 43 e 44. Os resultados estão dispostos na Tabela 10.

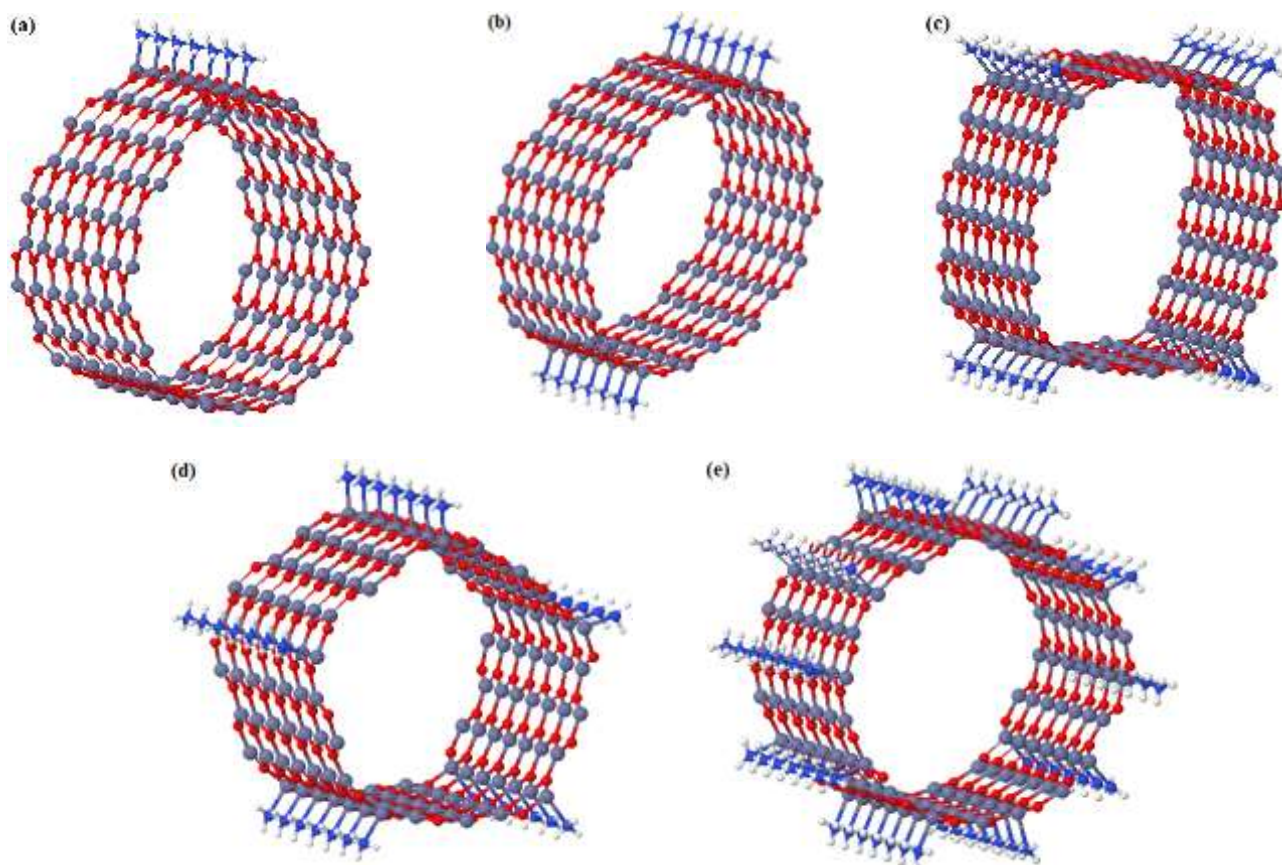


Figura 43: Deformação do nanotubo *armchair* após a adsorção de  $\text{NH}_3$  (a) 1, (b) 2 (c) 4, (d) 5 e (e) 10 moléculas de  $\text{NH}_3$ .



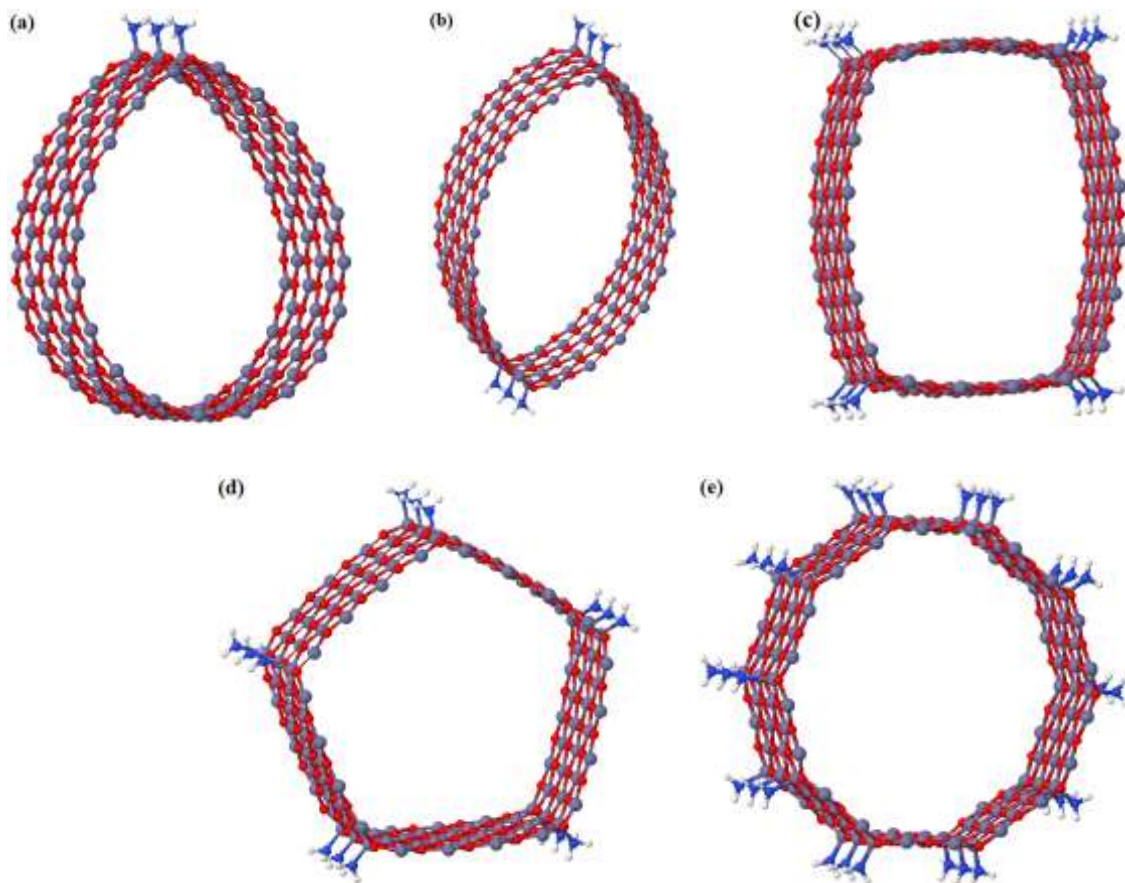


Figura 44: Deformação do nanotubo *zigzag* após a adsorção de NH<sub>3</sub> (a) 1, (b) 2 (c) 4, (d) 5 e (e) 10 moléculas de NH<sub>3</sub>.

Tabela 10: Distância de ligação Zn-O, N-H, e Zn-N ( $d$ , em Å), ângulos de ligação Zn-Ô-Zn e H- $\hat{N}$ -H ( $\alpha$ , em graus) energia de distorção ( $E_{dist}$ ) e energia de adsorção ( $E_{ads}$ ) em kJ/mol, e  $E_{gap}$  (eV) de  $n\text{NH}_3@Zn\text{ONT}$ , em que  $n$  representa a quantidade de linhas de  $\text{NH}_3$  adsorvidas (@) no nanotubo de ZnO (ZnONT). O subíndice  $s$  refere-se aos átomos pertencentes ao sítio de adsorção.

$n\text{NH}_3$	$d_{Zn-O}$	$d_{s(Zn-O)}$	$\alpha_{Zn-O-Zn}$	$\alpha_{sZn-O-Zn}$	$d_{Zn-N}$	$d_{N-H}$	$\alpha_{H-N-H}$	$E_{dist}$	$E_{ads}$	$E_{ads} + E_{BSSE}$	$E_{gap}$
<i>armchair</i>											
<b>0</b>	1,89	1,89	119,79	119,79	-	-	-	0,00	-	-	4,52
<b>1</b>	1,89	1,93	119,88	116,12	2,32	1,02	107,49	14,02	-70,17	-18,66	4,18
<b>1-linha</b>	1,91	1,94	119,74	117,88	2,32	1,02	103,02	10,25	-40,59	-22,85	4,36
<b>2-linha</b>	1,90	1,94	119,64	117,87	2,30	1,02	107,35	22,55	-60,17	-20,71	4,43
<b>4-linha</b>	1,90	1,94	119,87	118,17	2,31	1,02	107,30	15,56	-66,07	-26,90	4,38
<b>5-linha</b>	1,90	1,94	119,90	118,28	2,33	1,02	106,40	14,64	-66,27	-27,11	4,37
<b>10-linha</b>	1,90	1,93	119,90	118,93	2,37	1,02	106,33	8,95	-64,68	-26,40	4,22
<i>zigzag</i>											
<b>0</b>	1,89	1,89	119,90	119,90	-	-	-	0,00	-	-	4,53
<b>1</b>	1,89	1,94	119,80	119,70	2,17	1,02	107,24	89,58	66,13	39,94	4,47
<b>1-linha</b>	1,89	1,96	119,91	113,20	2,18	1,02	107,40	82,92	-29,43	25,20	4,43
<b>2-linha</b>	1,89	1,96	118,23	114,39	2,18	1,02	107,40	57,29	-57,18	-2,50	4,46
<b>4-linha</b>	1,89	1,95	119,95	114,55	2,19	1,02	107,41	44,70	-68,64	-13,39	4,44
<b>5-linha</b>	1,89	1,95	119,98	114,66	2,19	1,02	107,44	42,06	-70,38	-14,90	4,43
<b>10-linha</b>	1,89	1,95	119,98	119,96	2,20	1,02	107,45	34,52	-77,45	-15,74	4,40
<b>6 (6, 0)<sup>a</sup></b>	1,94	-	-	-	2,16	-	-	-	-78,91	-	2,25
<b>1 (0001)<sup>b</sup></b>	-	-	-	-	2,04	-	-	-	213,00	-	-
<b>1 (10<math>\bar{1}</math>0)<sup>c</sup></b>	-	-	-	-	2,06	1,02	107,00	-	146,00	-	-
<b>1 (10<math>\bar{1}</math>0)<sup>d</sup></b>	-	-	-	-	2,06	1,01	-	-	175,81	-	-

<sup>a</sup>(An *et al.*, 2008), <sup>b</sup>(Casarin *et al.*, 1994a), <sup>c</sup>(Casarin *et al.*, 1999) e <sup>d</sup>(Martins *et al.*, 2004)

Com base nos resultados da Tabela 10, conclui-se que a distância de equilíbrio Zn-N é de 2,30 Å e 2,17 Å, para os nanotubos *armchair* e *zigzag*, respectivamente. A energia de adsorção considerando a molécula de  $\text{NH}_3$  isolada é de -18,66 kJ/mol e 39,94 kJ/mol, para *armchair* e *zigzag*, respectivamente. O valor positivo referente à adsorção isolada da molécula de  $\text{NH}_3$  ao nanotubo *zigzag* de ZnO confirma que a adsorção não ocorre. Quando o modelo  $1\text{NH}_3@Zn\text{ONT}$  (em linha) é considerado, as energias de adsorção decrescem e a diferença entre os valores proporcionam uma boa estimativa da interação que ocorre entre as moléculas adsorvidas próximas à superfície do nanotubo. A estrutura da molécula de  $\text{NH}_3$  é mantida mesmo após a adsorção, com distâncias de ligação N-H de 1,02 Å e ângulos de ligação de  $\sim 107^\circ$ . No nanotubo *armchair*, os átomos de hidrogênio não mostram qualquer interação com os átomos de oxigênio da superfície do nanotubo. Por outro lado, no nanotubo *zigzag*, os átomos de hidrogênio interagem com os oxigênios da superfície do nanotubo, como será discutido mais adiante com as análises topológicas.

A respeito da geometria do nanotubo, os átomos envolvidos no processo de adsorção mostraram uma elongação na ligação Zn-O e os ângulos Zn-O-Zn tornam-se mais estreitos. Em contrapartida, os átomos de Zn e O pertencente aos demais hexágonos não são afetados e mantêm a geometria inicial. De acordo com a  $E_{dist}$ , conforme ocorre o aumento de moléculas adsorvidas, o nanotubo torna-se menos distorcido, sendo que o máximo da distorção da geometria ocorre em  $1NH_3@ZnONT$  e  $2NH_3@ZnONT$ , e o mínimo em  $10NH_3@ZnONT$ .

A  $E_{ads}$  calculada no presente trabalho é menor do que a apresentada por outros trabalhos em sistemas similares (Casarin *et al.*, 1994b; a; Casarin *et al.*, 1999; Martins *et al.*, 2004; An *et al.*, 2008). Cabe ressaltar que tais trabalhos não levaram em consideração o cálculo de correção da sobreposição de base (BSSE). No presente trabalho, as BSSEs calculadas são da ordem de 38,0 kJ/mol e 55,0 kJ/mol, para *armchair* e *zigzag*, respectivamente, um valor que, se negligenciado, pode ocasionar uma interpretação errônea, embora seja mais próximo dos dados disponíveis na literatura (que não levam em consideração a BSSE ou utilizam métodos computacionais que não precisam ser calculados, tais como ondas planas). Além disso, os trabalhos disponíveis na literatura simulam modelos com adsorções de moléculas isoladas e não levam em consideração a interação entre elas. Assim, como pode ser visto nas Figuras 43 e 44 e Tabela 10, a interação com as moléculas de amônia induzem a deformações estruturais na superfície do nanotubo, estimadas na ordem de 8-14 kJ/mol e 34-89 kJ/mol, para *armchair* e *zigzag*, respectivamente, deformações estas que são totalmente ausentes no caso de superfícies. Além disso, algumas superfícies apresentam uma topologia diferente, como é o caso da superfície  $(10\bar{1}0)$ , em que os átomos de Zn e O estão expostos e podem interagir facilmente com a molécula de  $NH_3$ .

Com o intuito de estimar a entalpia da reação de adsorção, os calores de adsorção foram calculados, a 0 e 298K, e estão dispostos na Tabela 11. No caso do nanotubo *zigzag*, o processo de adsorção é promovido pelo aumento de moléculas de  $NH_3$  adsorvidas, sendo que para  $1NH_3@ZnONT$  o processo é endotérmico e com o aumento de moléculas passa a ser exotérmico. Já para todas as concentrações de  $NH_3$  analisadas para o nanotubo *armchair*, a fisorção de  $NH_3$  ocorre como um processo exotérmico que é pouco afetado pelo aumento da temperatura.

Tabela 11: Energias de adsorção e entalpia a 0 e 298 K, em kJ/mol.

$n\text{NH}_3$	$E_{ads} + E_{BSSE}$	$H_{ads}$ (0K)	$H_{ads}$ (298K)
<i>armchair</i>			
<b>1-linha</b>	-22.85	-13.81	-11.88
<b>4-linhas</b>	-26.90	-17.99	-17.62
<b>10-linhas</b>	-26.40	-18.03	-17.91
<i>zigzag</i>			
<b>1-linha</b>	25.20	30.00	38.53
<b>4-linhas</b>	-13.40	-3.07	-2.47
<b>10-linhas</b>	-15.74	-5.90	-4.53

A respeito da estrutura eletrônica, de um modo geral, a adsorção de  $\text{NH}_3$  acarreta em uma leve redução na  $E_{gap}$ . Qualitativamente, variações tão pequenas na  $E_{gap}$  são difíceis de serem mensuradas, especialmente do ponto de vista experimental, embora existam experimentos relacionados com distúrbios estruturais que levam a pequenas alterações no *band gap* (Lima et al., 2008). No entanto, apesar das dificuldades experimentais, o intuito é destacar a existência dessas variações para que não ocorram conclusões experimentais equivocadas. No caso do nanotubo *armchair*, o modelo  $2\text{NH}_3@\text{ZnONT}$  apresenta a maior  $E_{dist}$ , o que acarreta na maior  $E_{gap}$ . Cabe destacar que para o nanotubo *zigzag*, a adsorção efetiva só ocorre a partir deste modelo, uma vez que, a partir deste modelo, as energias de adsorção tornam-se negativas e, conseqüentemente, mostra que há adsorção e não apenas interação, como no modelo de *supercell* e uma única molécula de  $\text{NH}_3$  e o modelo  $1\text{NH}_3@\text{ZnONT}$ , além disso, o modelo  $2\text{NH}_3@\text{ZnONT}$  também apresenta a maior  $E_{gap}$  calculada. Neste sentido, a redução é mais acentuada com a saturação de  $\text{NH}_3$ ,  $10\text{NH}_3@\text{ZnONT}$ , em que o nanotubo *armchair* apresentou uma redução de 0,30 eV, enquanto o nanotubo *zigzag* foi de 0,13 eV. Essa diferença pode ser devido não somente ao nanotubo *zigzag* sofrer mais distorções em sua estrutura, como também pela presença de interações do tipo van der Waals.

A fim de investigar a influência das moléculas de  $\text{NH}_3$  na contribuição eletrônica, as estruturas de bandas e DOS do modelo  $10\text{NH}_3@\text{ZnONT}$  foram feitos e comparados com os nanotubo puros. Como pode ser visto na Figura 45, a adsorção de moléculas de  $\text{NH}_3$  não altera o comportamento das estruturas de bandas. Por outro lado, a DOS (Figura 46) analisada após a adsorção mostra uma maior concentração dos orbitais 3d dos átomos de zinco próximos a região do gap, em especial, os orbitais  $3d_{(x^2-y^2)}$  e  $3d_{xy}$  que sofrem um deslocamento maior que os demais orbitais. Na banda de condução,  $\sim 9,0$  eV, os orbitais p dos átomos de

zinc mantêm a contribuição, enquanto os átomos de oxigênio apresentam uma contribuição menor após a adsorção. Com relação às moléculas de  $\text{NH}_3$ , os átomos de nitrogênio contribuem mais na banda de valência, enquanto os átomos de hidrogênio contribuem mais na banda de condução. O orbital  $2p_{x,y}$  dos átomos de nitrogênio é o que mais contribui dentro do intervalo analisado.

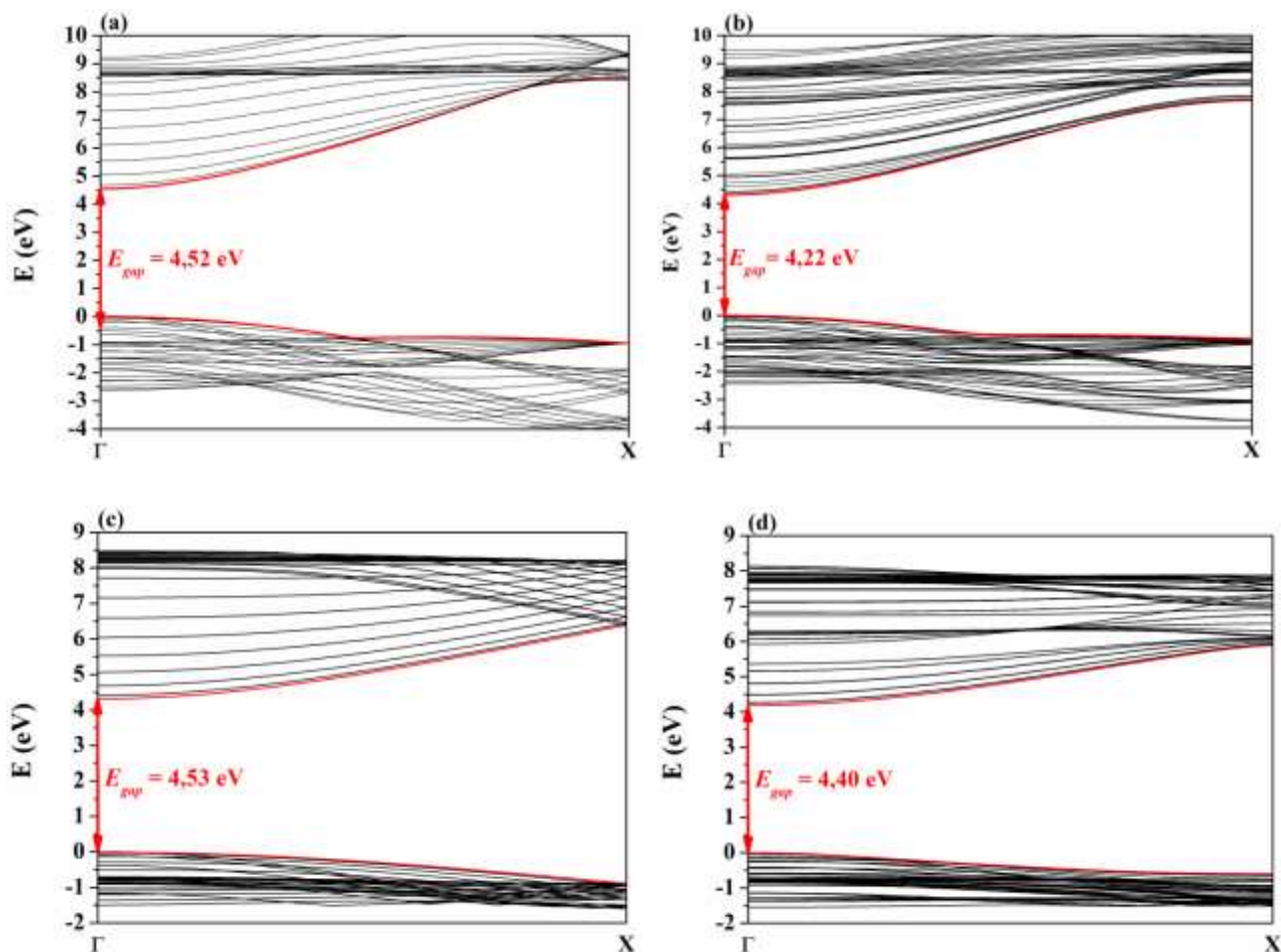


Figura 45: Estruturas de bandas para os nanotubos *armchair* (a) (10, 10) puro, (b)  $10\text{NH}_3@ZnONT$ , e *zigzag* (c) (20, 0) puro e (d)  $10\text{NH}_3@ZnONT$ .

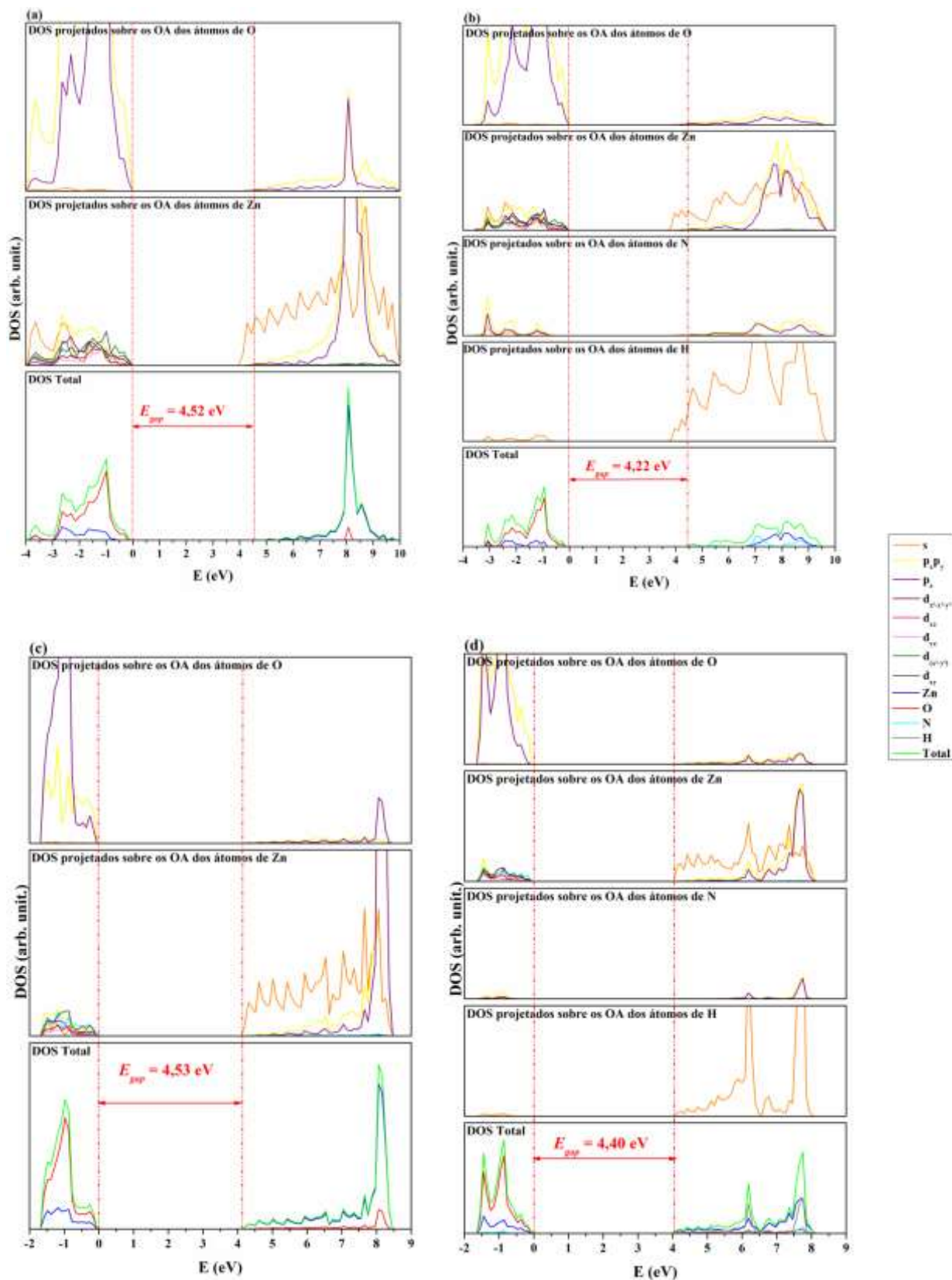
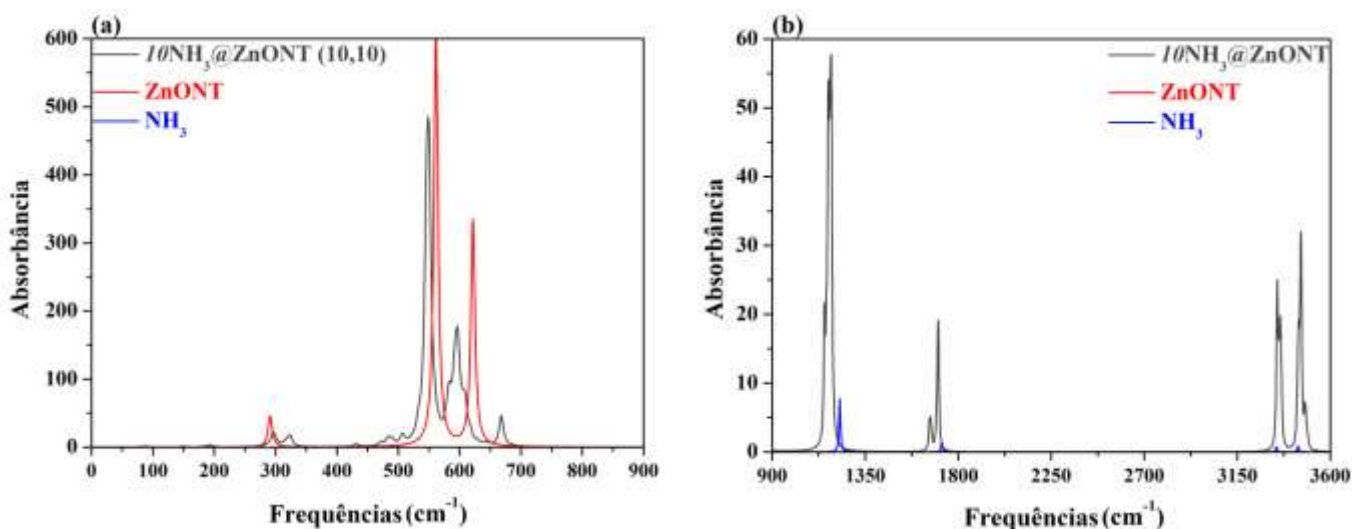


Figura 46: Densidade de estados para os nanotubos *armchair* (a) (10, 10) puro, (b)  $10\text{NH}_3@ZnONT$ , e *zigzag* (c) (20, 0) puro e (d)  $10\text{NH}_3@ZnONT$ .

Com o intuito de analisar a influência das moléculas de  $\text{NH}_3$  nas frequências dos nanotubos *armchair* e *zigzag*, o espectro de infravermelho para os modelos  $10\text{NH}_3@\text{ZnONT}$  foram calculados e comparados com os espectros de infravermelho dos nanotubos puros e da molécula de  $\text{NH}_3$  isolada. Para facilitar a comparação e compreensão, os espectros foram divididos em duas partes: frequência baixa ( $0\text{-}900\text{ cm}^{-1}$  – Figuras 47a e 48a) e alta ( $900\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$  – Figuras 47b e 48b).

Como pode ser visto nas Figura 47a e 48a, a vibração do nanotubo se concentra entre  $0\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ . Com a adsorção, os picos entre  $546\text{-}553\text{ cm}^{-1}$ , correspondentes a vibração das ligações Zn-O (*oxygen stretching*), são divididos em vários sinais. Ainda na região de baixa frequência, em  $\sim 190\text{ cm}^{-1}$  e  $288\text{ cm}^{-1}$ , para *armchair* e *zigzag*, respectivamente, foi observado a vibração da ligação Zn-N (Figuras 47c e 48c), o que confirma que as moléculas de  $\text{NH}_3$  estão ligadas aos nanotubos.

Acima de  $700\text{ cm}^{-1}$ , a vibração dos nanotubos não foi detectada e os sinais correspondentes à vibração das ligações N-H começam a aparecer. As frequências calculadas para a molécula de  $\text{NH}_3$  isolada são  $1226$ ,  $1720$  (*bending*),  $3340$  e  $3443\text{ cm}^{-1}$  (*stretching*) e os resultados se encontram em boa concordância com trabalhos experimental (Morimoto *et al.*, 1976) e teórico (Alecú *et al.*, 2010). Após a adsorção, os dois sinais em alta frequência aparecem inalterados, como esperado, enquanto os modos ativos em baixa frequência são deslocados e divididos, emergindo para a região de  $1170$  e  $1700\text{ cm}^{-1}$ .





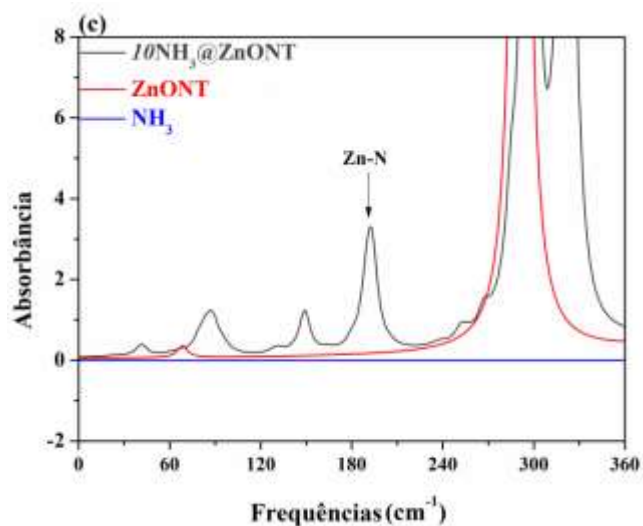
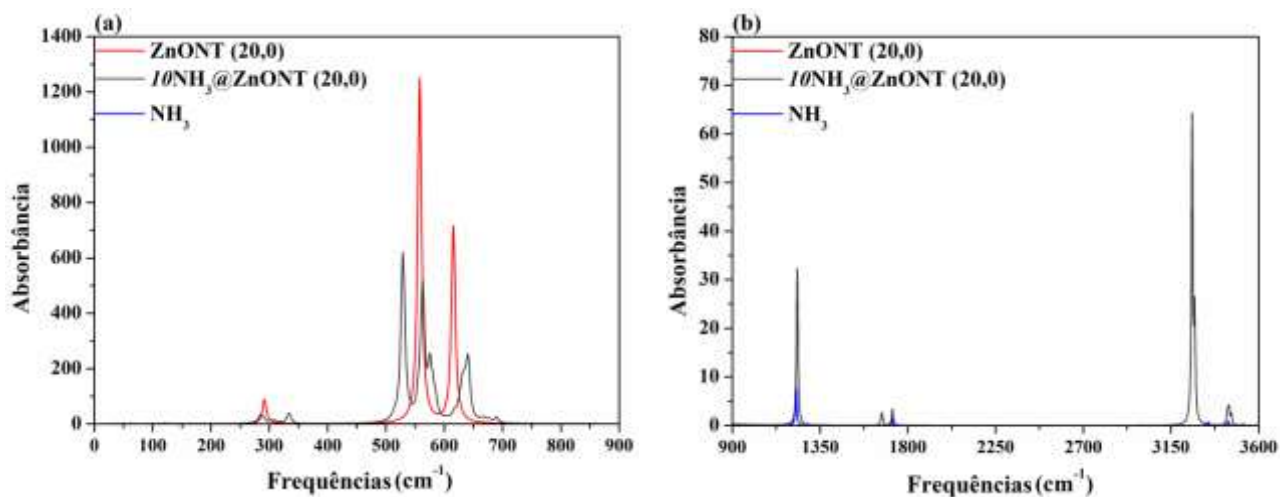


Figura 47: Espectros de Infravermelho da adsorção de moléculas de  $NH_3$  ao  $ZnONT$  (10, 10): (a) baixa frequência, (b) alta frequência e (c) vibração da ligação Zn-N.





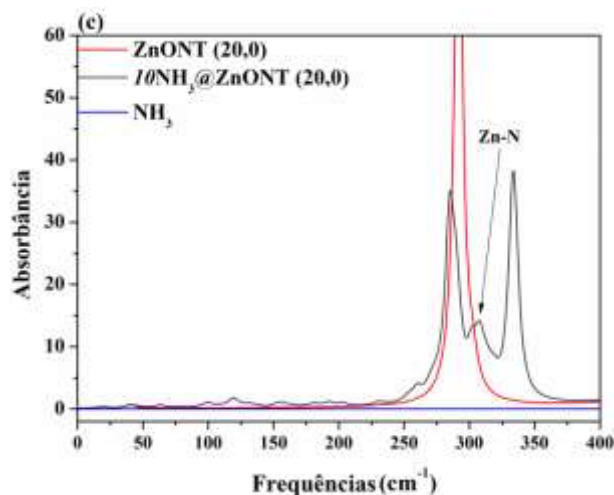


Figura 48: Espectros de Infravermelho da adsorção de moléculas de  $\text{NH}_3$  ao ZnONT (20, 0): (a) baixa frequência, (b) alta frequência e (c) vibração da ligação Zn-N.

A análise topológica da densidade eletrônica foi realizada com especial atenção ao sítio de adsorção para analisar a interação ZnONT- $\text{NH}_3$ . Os átomos analisados estão destacados na Figura 49 e os resultados da análise estão dispostos nas Tabelas 12 e 13. Segundo a análise dos pontos críticos da ligação, as ligações Zn-O podem ser classificadas como transitória, tanto para os nanotubos puros quanto para os nanotubos com moléculas de  $\text{NH}_3$  adsorvidas. A ligação Zn-N também pode ser incluída como uma ligação transitória. O valor do momento de dipolo aumenta com a aproximação das moléculas de  $\text{NH}_3$  como demonstrado pela transferência de carga do hidrogênio para o nitrogênio. Por outro lado, não foi observada transferência de carga significativa entre os átomos do sítio de adsorção: Zn, N e O. No entanto, no caso do *armchair*, as moléculas de  $\text{NH}_3$  pertencentes à mesma linha (devido à periodicidade) interagem entre si formando ligações de hidrogênio, um átomo de H de cada molécula interage com o átomo de N da molécula seguinte, o que auxilia a estabilidade da estrutura. Já no caso do nanotubo *zigzag*, uma interação entre os átomos de H das moléculas de amônia e os átomos de O da superfície do nanotubo apresentam uma interação do tipo van der Waals.

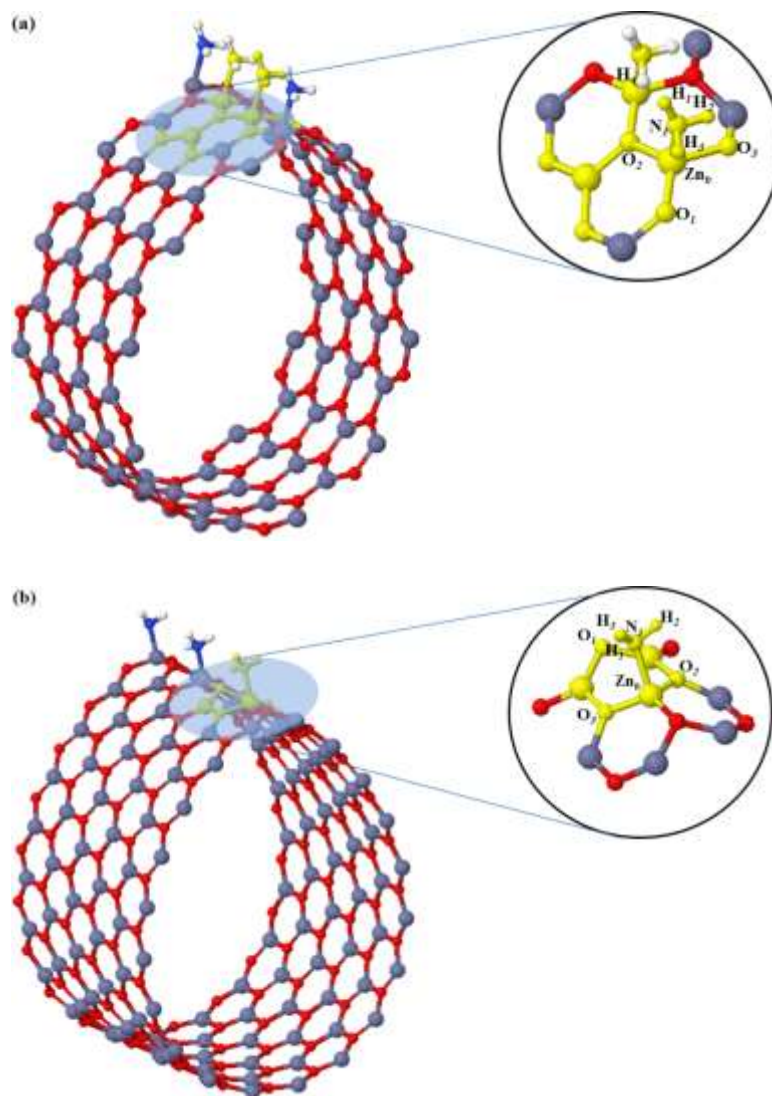


Figura 49: Plano selecionado (em amarelo) para a análise topológica de  $\text{NH}_3@ZnONT$ .

Tabela 12: Propriedades topológicas do ponto crítico da ligação para o nanotubo *armchair* puro e com moléculas de NH<sub>3</sub> (densidade de carga eletrônica ( $\rho(r)$ ), Laplaciano ( $\nabla^2\rho$ ), razão  $|V|/G$ , grau da ligação  $H/\rho(r)$ , elipiticidade  $\epsilon$ ), cargas de Bader (Q, unidade atômica) e volumes atômicos (V, unidade atômica). Subíndice *f* refere-se ao nanotubo e moléculas de NH<sub>3</sub> isolados; *t*, *cov* e ligação-*H* referem-se ao tipo de ligação: transitória, covalente e ligação de hidrogênio, respectivamente.

Propriedades Topológicas									Propriedades Atômicas	
	$d_{PC-Zn/N}$	$d_{PC-O/H}$	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho$	$ V /G$	$H/\rho(r)$	$\epsilon$	ligação	Q	V
<b>Zn<sub>f</sub></b>									1,27	79,80
<b>O<sub>f</sub></b>	0,919	0,970	0,098	0,571	1,06	-0,09	0,028	<i>t</i>	-1,12	112,67
<b>O<sub>2</sub></b>	0,920	0,971	0,090	0,508	1,05	-0,08	0,028	<i>t</i>	-1,20	111,58
<b>N<sub>f</sub></b>									-0,84	94,36
<b>H<sub>f</sub></b>	0,747	0,279	0,320	-1,359	8,36	-1,23	0,037	<i>cov</i>	0,28	38,83
<b>1NH<sub>3</sub>@ZnONT</b>										
<b>Zn<sub>b</sub></b>									1,29	78,93
<b>O<sub>f</sub></b>	0,922	0,975	0,098	0,573	1,06	-0,09	0,026	<i>t</i>	-1,11	111,82
<b>O<sub>2</sub></b>	0,972	0,983	0,095	0,551	1,06	-0,09	0,025	<i>t</i>	-1,19	111,38
<b>O<sub>3</sub></b>	0,941	1,004	0,088	0,489	1,05	-0,08	0,011	<i>t</i>	-1,04	108,96
<b>N<sub>f</sub></b>	1,104	1,197	0,043	0,121	1,23	-0,21	0,034	<i>t</i>	-1,08	111,84
<b>N<sub>f</sub></b>									-1,08	112,83
<b>H<sub>f</sub></b>	0,748	0,279	0,323	-1,413	9,01	-1,25	0,028	<i>cov</i>	0,34	32,40
<b>H<sub>2</sub></b>	0,756	0,267	0,323	-1,454	9,73	-1,27	0,027	<i>cov</i>	0,38	29,90
<b>H<sub>3</sub></b>	0,760	0,263	0,323	-1,472	9,97	-1,28	0,025	<i>cov</i>	0,40	23,11
<b>H<sub>4</sub></b>	1,479	0,880	0,013	0,045	0,91	0,07	0,193	<i>H-bond</i>	0,38	37,71
<b>10NH<sub>3</sub>@ZnONT</b>										
<b>Zn<sub>b</sub></b>									1,29	80,58
<b>O<sub>f</sub></b>	0,928	0,984	0,094	0,547	1,06	-0,09	0,021	<i>t</i>	-1,12	112,94
<b>O<sub>2</sub></b>	0,923	0,976	0,097	0,569	1,06	-0,09	0,023	<i>t</i>	-1,20	111,38
<b>O<sub>3</sub></b>	0,936	0,997	0,090	0,509	1,05	-0,08	0,013	<i>t</i>	-1,04	108,98
<b>N<sub>f</sub></b>	1,146	1,236	0,036	0,095	1,25	-0,22	0,041	<i>t</i>	-1,08	114,03
<b>N<sub>f</sub></b>									-1,08	114,03
<b>H<sub>f</sub></b>	0,746	0,276	0,323	1,391	8,71	-1,24	0,030	<i>cov</i>	0,33	33,44
<b>H<sub>2</sub></b>	0,762	0,264	0,321	1,457	9,94	-1,28	0,026	<i>cov</i>	0,40	23,36
<b>H<sub>3</sub></b>	0,755	0,268	0,323	1,440	9,52	-1,26	0,028	<i>cov</i>	0,37	30,51
<b>H<sub>4</sub></b>	1,495	0,892	0,013	0,043	0,91	0,07	0,156	<i>ligação-H</i>	0,36	38,26

Tabela 13: Propriedades topológicas do ponto crítico da ligação para o nanotubo *zigzag* puro e com moléculas de NH<sub>3</sub> (densidade de carga eletrônica ( $\rho(r)$ ), Laplaciano ( $\nabla^2\rho$ ), razão  $|V|/G$ , grau da ligação  $H/\rho(r)$ , elipticidade  $\epsilon$ ), cargas de Bader (Q, unidade atômica) e volumes atômicos (V, unidade atômica). Subíndice *f* refere-se ao nanotubo e moléculas de NH<sub>3</sub> isolados; *t*, *cov* e ligação-*H* referem-se ao tipo de ligação: transitória, covalente e ligação de hidrogênio, respectivamente.

Propriedades Topológicas								Propriedades Atômicas		
	$d_{\text{BCP-Zn/H}}$	$d_{\text{BCP-O/N}}$	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho$	$ V /G$	$H/\rho(r)$	$\epsilon$	ligação	Q	V
<b>Zn<sub>f</sub></b>									1,27	82,89
<b>O<sub>1</sub></b>	0,919	0,970	0,099	0,589	1,06	-0,09	0,028	<i>t</i>	-1,15	113,90
<b>O<sub>2</sub></b>	0,919	0,971	0,099	0,587	1,06	-0,09	0,028	<i>t</i>	-1,27	115,46
<b>N<sub>f</sub></b>									-0,84	94,36
<b>H<sub>f</sub></b>	0,747	0,279	0,320	-1,359	8,36	-1,23	0,037	<i>cov</i>	0,28	38,83
<b>1NH<sub>3</sub>@ZnONT</b>										
<b>Zn<sub>b</sub></b>									1,29	78,90
<b>O<sub>1</sub></b>	0,913	0,962	0,103	0,616	1,06	-0,11	0,027	<i>t</i>	-1,07	108,11
<b>O<sub>2</sub></b>	0,920	0,973	0,098	0,583	1,06	-0,09	0,028	<i>t</i>	-1,09	109,23
<b>O<sub>3</sub></b>	0,921	0,973	0,098	0,581	1,06	-0,09	0,028	<i>t</i>	-1,11	110,89
<b>N<sub>1</sub></b>	1,041	1,143	0,0571	0,183	1,18	-0,17	0,024	<i>t</i>	-1,07	109,10
<b>N<sub>1</sub></b>									-1,07	109,10
<b>H<sub>1</sub></b>	0,272	0,750	0,324	-1,439	9,49	-1,26	0,026	<i>cov</i>	0,350	30,43
<b>H<sub>2</sub></b>	0,270	0,751	0,325	-1,448	9,59	-1,26	0,026	<i>cov</i>	0,355	31,10
<b>H<sub>3</sub></b>	0,263	0,768	0,316	-1,42	10,18	-1,26	0,024	<i>cov</i>	0,419	22,55
<b>H<sub>3</sub></b>									0,419	22,55
<b>O<sub>1</sub></b>	0,845	1,443	0,014	0,049	0,89	0,09	0,042	<i>VDW</i>	-1,11	80,50
<b>10NH<sub>3</sub>@ZnONT</b>										
<b>Zn<sub>b</sub></b>									1,29	79,72
<b>O<sub>1</sub></b>	0,911	0,959	0,104	0,628	1,06	-0,11	0,028	<i>t</i>	-1,09	109,69
<b>O<sub>2</sub></b>	0,920	0,973	0,098	0,587	1,06	-0,09	0,029	<i>t</i>	-1,10	109,80
<b>O<sub>3</sub></b>	0,917	0,967	0,101	0,598	1,06	-0,10	0,027	<i>t</i>	-1,13	111,07
<b>N<sub>1</sub></b>	1,051	1,153	0,054	0,170	1,11	-0,18	0,028	<i>t</i>	-1,07	110,87
<b>N<sub>1</sub></b>									-1,07	110,87
<b>H<sub>1</sub></b>	0,273	0,748	0,324	-1,43	9,34	-1,25	0,027	<i>cov</i>	0,348	31,56
<b>H<sub>2</sub></b>	0,274	0,749	0,324	-1,44	9,35	-1,26	0,027	<i>cov</i>	0,353	31,55
<b>H<sub>3</sub></b>	0,262	0,773	0,311	-1,39	10,02	-1,26	0,024	<i>cov</i>	0,417	22,78
<b>H<sub>3</sub></b>									0,417	22,78
<b>O<sub>1</sub></b>	0,777	1,357	0,019	0,069	0,93	0,05	0,044	<i>VDW</i>	-1,09	79,72

A densidade eletrônica total e o Laplaciano foram obtidos e estão dispostos nas Figuras 50 e 51, contendo o plano da ligação Zn-N. Pode-se observar que a densidade de carga dos nanotubos não é alterada após a adsorção, enquanto que sua estrutura é alterada

significativamente. Por outro lado, as moléculas de  $\text{NH}_3$  após a adsorção mantêm quase a mesma geometria que na fase gasosa (molécula isolada), mas sofrem alterações sensíveis em suas características eletrônicas.

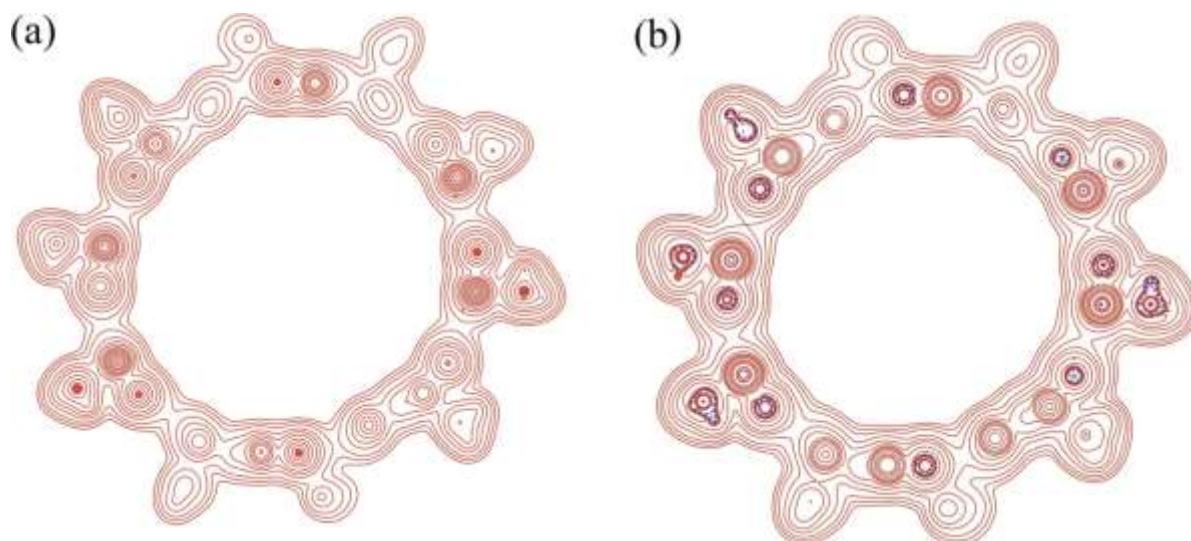


Figure 50:  $10\text{NH}_3@Zn\text{ONT}$  (10, 10) (a) densidade eletrônica e (b) Laplaciano da densidade eletrônica no plano contendo os átomos N-Zn-O. As linhas contínuas vermelhas e tracejadas azuis indicam os níveis positivos e negativos, respectivamente.

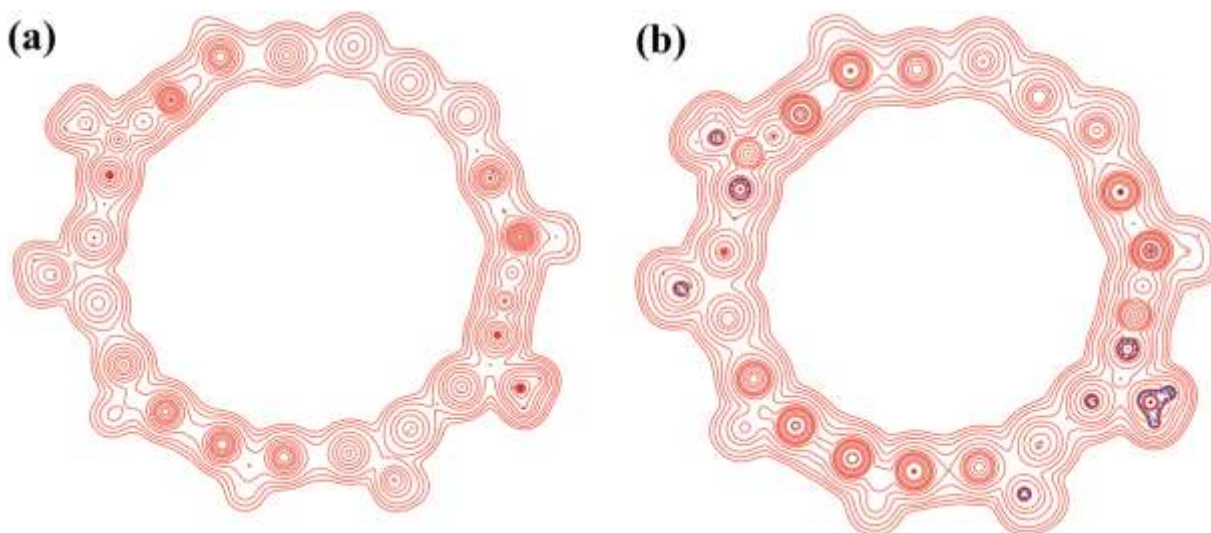


Figure 51:  $10\text{NH}_3@Zn\text{ONT}$  (20, 0) (a) densidade eletrônica e (b) Laplaciano da densidade eletrônica no plano contendo os átomos N-Zn-O. As linhas contínuas vermelhas e tracejadas azuis indicam os níveis positivos e negativos, respectivamente.

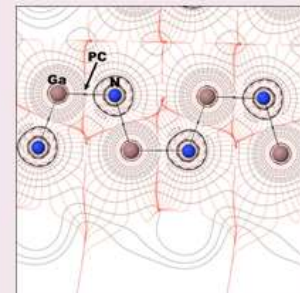
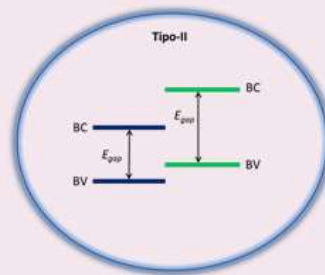
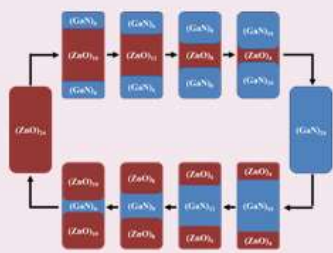
Assim, com base nestes resultados, é possível afirmar que na presença constante do fluxo de  $\text{NH}_3$ , a adsorção das moléculas pelo nanotubo de ZnO pode ocorrer até a completa cobertura dos átomos de zinco. A adsorção de  $\text{NH}_3$  acarreta na deformação estrutural do ZnONT, porém não altera sua estrutura eletrônica e o processo global é auto-catalítico graças à formação de interações atrativas entre as moléculas adsorvidas.

## Conclusões

Após a otimização dos nanotubos, foi observado que houve uma convergência nas propriedades estruturais e eletrônicas dos nanotubos com diâmetros acima de 20 Å. As distâncias e ângulos de ligação permaneceram em 1,89 Å e 119°, respectivamente, e os valores de  $E_{gap}$  convergiram em 4,53 eV, assim como a  $E_{strain}$  e  $E_{form}$ , que apresentaram valores de 0,01 eV/atom e 0,40 eV/atom, respectivamente. Esses valores indicam que os nanotubos são formados mais facilmente a partir da superfície do que a partir do *bulk*. Assim, conclui-se que todas as quiralidades podem ser aplicadas indistintamente já que apresentam propriedades semelhantes para nanotubos com diâmetros acima de 20 Å.

Para o estudo de adsorção de moléculas de  $\text{NH}_3$ , de acordo com as distâncias Zn-N, energia de adsorção, entalpia de adsorção, espectros IV e análise topológica, foi possível concluir que houve efetivamente a adsorção das moléculas. Os resultados apresentados confirmaram que a amônia é adsorvida pelos nanotubos de ZnO via átomos de Zn, caracterizando uma fisorção e não uma quimisorção, já que não foram observadas mudanças nas cargas dos átomos e estrutura eletrônica. Em sensores de gás, a fisorção é importante devido a facilidade de desorção de moléculas, em condições apropriadas, para que o substrato seja regenerado (no presente estudo, os nanotubos). Baseando-se nos resultados obtidos do comprimento de ligação Zn-N, energia de adsorção, análise topológica e espectros de Infravermelho, os nanotubos *armchair* e *zigzag* podem ser potenciais sensores de gás de amônia.

# Capítulo 7: Interface ZnO/GaN



*Os resultados referentes ao estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e análises topológicas da interface ZnO/GaN para bulk, superfícies e nanotubos são abordados neste capítulo. O estudo do mecanismo de alinhamento de bandas foi comparado com os resultados obtidos pela interface que simula o modelo real.*

## 1. Introdução

O ZnO na fase wurtzita é um semicondutor intrínseco do tipo-*n* devido a alterações na estequiometria do material causada por defeitos experimentais como vacâncias de oxigênio e zinco. O ZnO tipo-*p* é difícil de ser obtido devido à auto compensação de defeitos de doadores e, para obtê-lo, é necessário proporcionar a compensação desses defeitos tais como vacâncias de átomos de oxigênio e zinco intersticiais por dopagens. Já o ZnO tipo-*pn* pode ser obtido principalmente por heterojunções do ZnO tipo-*n* com materiais que pertençam ao tipo-*p*.

O nitreto de gálio (GaN), por ser um semicondutor intrínseco do tipo-*p*, é um bom material para formar a heterojunção tipo-*pn* com o ZnO. Ambos, ZnO e GaN, exibem propriedades similares tais como parâmetros de rede aproximados, polarização espontânea e propriedades piezoelétricas, sendo aplicados em diferentes dispositivos eletrônicos, tais como LEDs, sensores, sistemas microeletromecânicos e outros (Bernardini *et al.*, 1997),(Li *et al.*, 2015),(Jeong e Kim, 2015), (Ozgur *et al.*, 2010). As heteroestruturas ZnO/GaN têm atraído muita atenção e são materiais promissores para uso em diversos dispositivos eletrônicos, incluindo dispositivos optoeletrônicos (Maeda *et al.*, 2005).

Lei e coautores (Lei *et al.*, 2015) simularam a interface ZnO/GaN para a superfície (0001) e mostraram uma diferença de polarização entre ZnO e GaN o que leva à indução de carga superficial resultando no acúmulo de elétrons na interface. Já Zhang e coautores (Zhang *et al.*, 2015) mostraram que a interface ZnO/GaN nas superfícies polares e apolares apresentam uma transição de elétrons do GaN da banda de valência para o ZnO da banda de condução, sendo a interface caracterizada como tipo-II.

Além dos trabalhos teóricos realizados para a interface no *bulk*, a interface em nanofios também foi estudada, tal como o trabalho realizado por Pan e Zhang (Pan e Zhang, 2012), que mostraram o efeito de ferromagnetismo na interface Zn-N dopada por Ga-O. Zhang e coautores (Zhang, Y. *et al.*, 2016) utilizando cálculos de primeiros princípios aplicados aos estudos de nanofios ZnO/GaN mostraram a dependência da estabilidade dos nanofios em função da quantidade de GaN existente, sendo que todos os nanofios apresentaram *band gap* menor do que o obtido para o *bulk* de ZnO e GaN.

Apesar da existência de alguns trabalhos teóricos de nanoestruturas com interface ZnO/GaN, não existem relatos de trabalhos de nanotubos com este tipo de interface. No entanto, existem alguns trabalhos experimentais que mostram que estes nanotubos são possíveis de serem sintetizados, como é o caso do proposto por Hong e coautores (Hong *et al.*,



2009) que sintetizaram nanotubos de interface ZnO/GaN, sendo o ZnO o constituinte da camada interna, e verificaram que estes nanotubos apresentam emissões no espectro eletromagnético entre 3,28 eV a 3,39 eV, dentro da faixa do ultravioleta, e, quando recoberto por uma interface GaN/InN, parte dos nanotubos apresentam emissão na faixa do azul, e parte na faixa do verde (~2,38-2,19 eV). Já Lee e coautores (Lee *et al.*, 2011) sintetizaram nanotubos sob um filme fino de GaN, criando um outro tipo de interface entre a base do nanotubo e o filme de GaN, e mostraram que estes nanotubos apresentam emissão de luz na região verde podendo ser aplicado em micro-LEDs.

A razão pela qual há diversos estudos com interfaces de diferentes materiais e sistemas é a busca de melhorias nas propriedades químicas e físicas e obtenção de novos materiais que podem ter aplicações diversas. Estas interfaces podem ser classificadas como tipo I ou de tipo II (Figura 52), dependendo da diferença de energia entre as bandas dos materiais, responsável pela modulação das propriedades destes sistemas. Como visto anteriormente, a interface ZnO/GaN é classificada como sendo tipo-II, e o mecanismo de alinhamento de bandas é uma das formas mais utilizadas para se determinar teoricamente o tipo de interface e como ocorre a transferência de elétrons na interface. Apesar disso, este método nos fornece apenas uma estimativa do que pode ocorrer, podendo, muitas vezes, levar a conclusões precipitadas. Neste sentido, o estudo de alinhamento de bandas foi realizado para o *bulk*, superfícies (10 $\bar{1}$ 0), (11 $\bar{2}$ 0) e (0001) e nanotubos *armchair* e *zigzag*. Posteriormente, os resultados obtidos pelo alinhamento de bandas foram comparados com os modelos de interface que simulam o sistema real em que há a formação das ligações Zn-N e Ga-O na interface entre os dois materiais. Esta metodologia foi comparada com resultados de alinhamento de bandas a fim de mostrar a confiabilidade deste método.

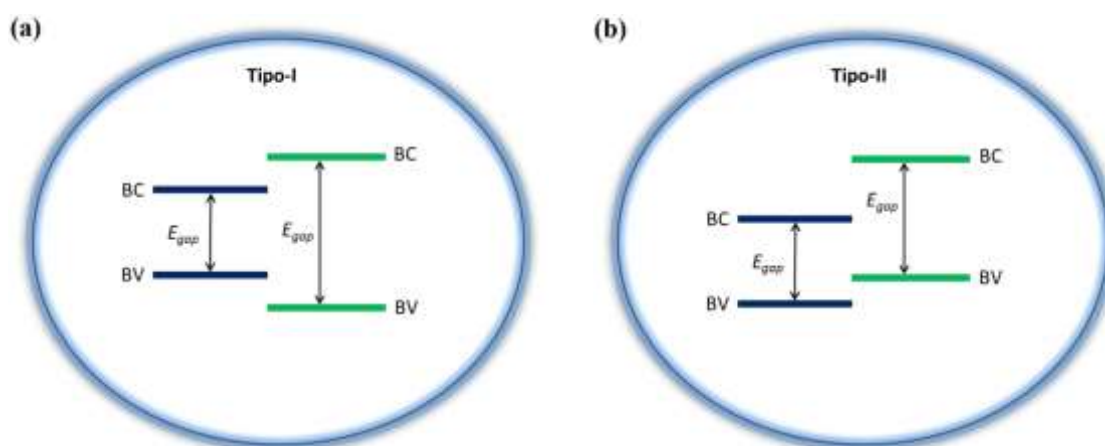


Figura 52: Tipos de interface (a) tipo I e (b) tipo II.

## 2. Bulk - alinhamento de bandas

O tipo de transferência eletrônica existente na interface ZnO/GaN foi analisado pelo mecanismo de alinhamento das bandas dos *bulks* de ZnO e GaN. Cabe ressaltar que para este estudo, os *bulks* dos dois materiais foram analisados separadamente e, posteriormente, as energias das bandas de valência e condução foram comparadas.

Inicialmente, os parâmetros de rede ( $a$  e  $c$ ), parâmetro interno  $u$  e coordenadas internas dos átomos do *bulk* de GaN foram otimizados a partir dos parâmetros experimentais, utilizando o mesmo nível de teoria para o estudo do ZnO. Posteriormente, os valores das energias do máximo da banda de valência, mínimo da banda de condução e a  $E_{gap}$  foram calculados. Por fim, o diagrama de alinhamento de bandas do ZnO e GaN foi obtido.

Os parâmetros de rede e parâmetro interno otimizados para o GaN foram  $a = 3,21 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,206 \text{ \AA}$  e  $u = 0,381$ , respectivamente. A  $E_{gap}$  calculada foi de 3,81 eV, sendo o *band gap* direto entre os pontos  $\Gamma$ . Os valores obtidos estão de acordo com dados experimentais e teóricos obtidos na literatura (Gomes *et al.*, 2011).

O alinhamento de bandas foi analisado concluindo que a interface ZnO/GaN pertence ao tipo-II, com a transição eletrônica ocorrendo entre a banda de valência do GaN e a banda de condução do ZnO e  $E_{gap}$  efetiva de 1,98 eV, como mostra a Figure 53. As diferenças de energia entre as BV e BC são de 1,23 eV e 1,83 eV, respectivamente. Tais resultados estão de acordo com trabalhos apresentados na literatura (Huda *et al.*, 2008).

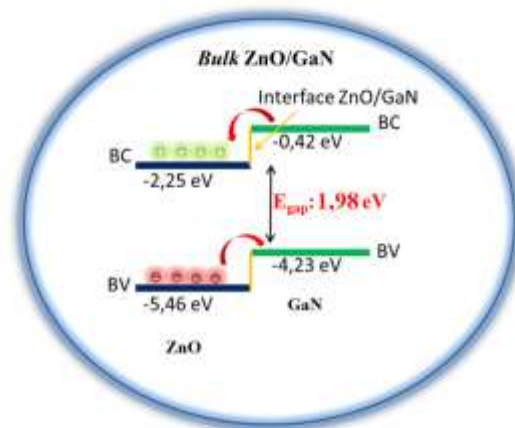


Figura 53: Representação esquemática do alinhamento de bandas previsto para a interface ZnO/GaN tipo-II do *bulk*.

As estruturas de bandas (Figura 54) foram calculadas para ZnO e GaN e ambos possuem um *band gap* direto localizado no ponto  $\Gamma$ . A análise da DOS (Figura 55) projetada

sobre os átomos mostraram que os átomos de O e N apresentam maior contribuição na banda de valência com os orbitais  $p_x p_y$ ; e os átomos de Zn e Ga apresentam maior contribuição na banda de condução, com os orbitais  $s$  e  $p_x p_y$ . Assim, a transição eletrônica prevista pelo alinhamento de bandas deve ocorrer entre os orbitais  $p_x p_y$  dos átomos de N para os orbitais  $s$  dos átomos de Zn.

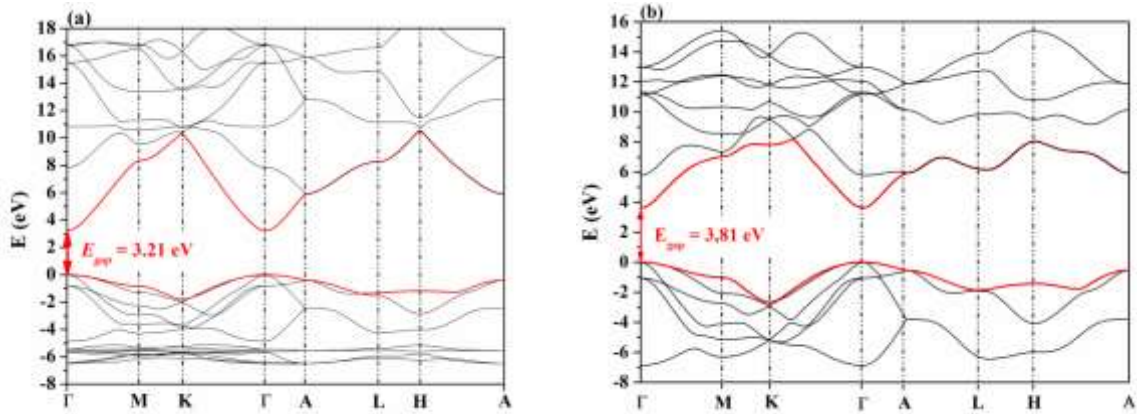


Figura 54: Estruturas de bandas (a) ZnO e (b) GaN bulk.

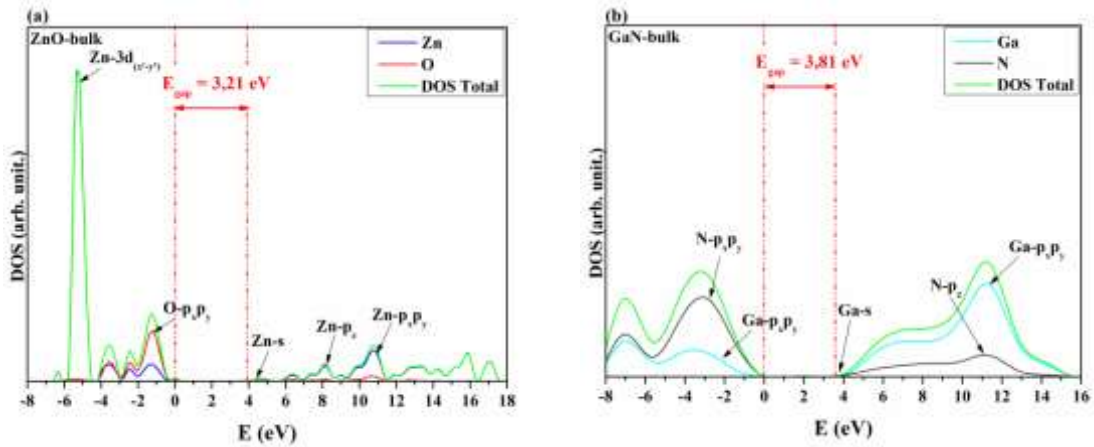


Figura 55: Densidade de estados (a) ZnO e (b) GaN bulk.

### 3. Superfícies $(10\bar{1}0)$ e $(11\bar{2}0)$

A partir do *bulk* otimizado, as superfícies  $(10\bar{1}0)$  e  $(11\bar{2}0)$  com 24 camadas de ZnO e GaN foram construídas e otimizadas. A interface ZnO/GaN na superfície foi feita pela substituição das camadas externas (de “fora para dentro”) de modo progressivo até o preenchimento total da superfície (vide Figura 56). Cabe ressaltar que para manter a simetria

do sistema, as superfícies externas, inferior e posterior, foram substituídas simultaneamente até que ocorresse a completa substituição de ZnO por GaN e vice-versa. Após a substituição, as superfícies foram re-otimizadas de modo a observar as modificações estruturais causadas pela interface.

Após a otimização das superfícies ZnO/GaN/ZnO e GaN/ZnO/GaN, as distâncias de ligação Zn-O e Ga-N permanecem inalteradas, 1,99 Å e 1,97 Å, respectivamente, para os átomos das camadas internas e 1,86 Å e 1,82 Å, respectivamente, para os átomos da camada externa, para ambas as superfícies. As distâncias de ligação das interfaces Zn-N e Ga-O, 1,99Å e 1,94 Å, respectivamente, são as mesmas para ambas as superfícies, não importando se a substituição ocorre de ZnO para GaN (caminho (A)) ou GaN para ZnO (caminho (B)).

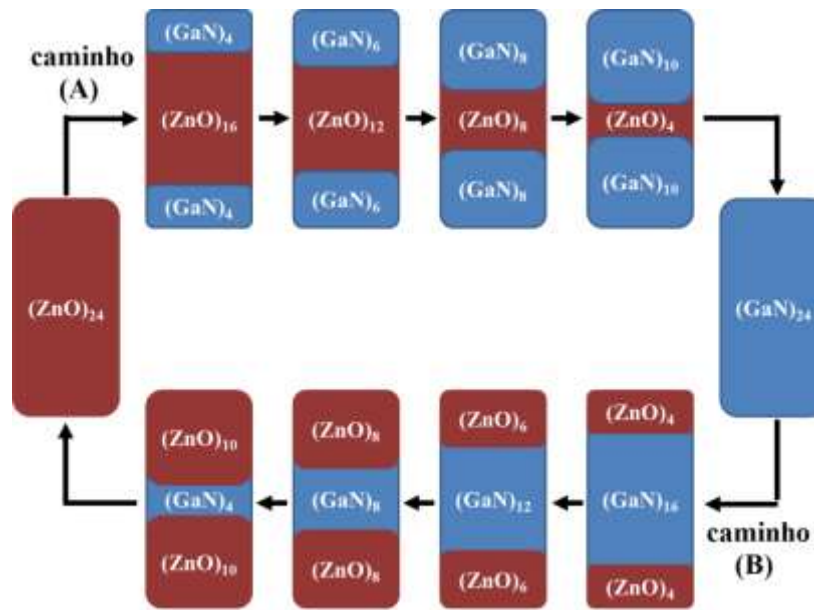


Figura 56: Esquema de substituição de ZnO por GaN e GaN por ZnO para formar os modelos de interfaces para as superfícies  $(10\bar{1}0)$  e  $(11\bar{2}0)$ . Os números indicam a quantidade de camadas de cada material.

As energias superficiais para os modelos de interface ZnO/GaN/ZnO e GaN/ZnO/GaN foram calculadas segundo a equação (64) e os resultados obtidos, assim como  $E_{gap}$ , estão dispostos na Tabela 14.

Cabe ressaltar que as energias superficiais do ZnO e GaN puros não podem ser comparadas diretamente, somente os modelos de interface ZnO/GaN podem ser comparados

por se tratar de um sistema que envolve os mesmos átomos. Assim, de acordo com as energias superficiais calculadas, as superfícies puras  $(10\bar{1}0)$  de ZnO e GaN foram as que apresentaram os menores valores de  $E_{sup}$ , sendo esta a superfície mais estável. Após a substituição de ZnO por GaN, ambas as superfícies mantiveram a ordem de estabilidade. Porém, as superfícies que possuem o óxido de zinco nas extremidades, ou seja, ZnO/GaN/ZnO, são mais estáveis. Dessa forma, o aumento do número de camadas de GaN nas superfícies  $(10\bar{1}0)$  e  $(11\bar{2}0)$  de ZnO, acarretou em um aumento nas energias superficiais e menor estabilidade. Analisando as superfícies com o mesmo número de unidades de ZnO e GaN, observa-se que a interface  $(\text{ZnO})_6/(\text{GaN})_{12}/(\text{ZnO})_6$  da superfície  $(10\bar{1}0)$  é a mais estável, embora apresente a maior  $E_{gap}$ . Já a interface  $(\text{GaN})_6/(\text{ZnO})_{12}/(\text{GaN})_6$  da superfície  $(11\bar{2}0)$  apresenta a maior  $E_{sup}$  e uma  $E_{gap}$  intermediária.

Tabela 14: Energia de superfície e  $E_{gap}$  direto e indireto para as superfícies  $(10\bar{1}0)$  e  $(11\bar{2}0)$ . Os subíndices indicam a quantidade de camadas de ZnO e GaN.

<b>ZnO <math>(10\bar{1}0)</math> caminho (A)</b>			
	$E_{sup}$ (J/m <sup>2</sup> )	$E_{gap}$ (eV) $\Gamma$ - $\Gamma$	$E_{gap}$ (eV) $M'$ - $\Gamma$
(ZnO) <sub>24</sub>	1,33	<b>2,89</b>	2,94
(GaN) <sub>4</sub> /(ZnO) <sub>16</sub> /(GaN) <sub>4</sub>	2,37	2,32	<b>2,24</b>
(GaN) <sub>6</sub> /(ZnO) <sub>12</sub> /(GaN) <sub>6</sub>	2,47	2,34	<b>2,27</b>
(GaN) <sub>8</sub> /(ZnO) <sub>8</sub> /(GaN) <sub>8</sub>	2,52	2,51	<b>2,45</b>
(GaN) <sub>10</sub> /(ZnO) <sub>4</sub> /(GaN) <sub>10</sub>	2,53	2,94	<b>2,90</b>
(GaN) <sub>24</sub>	2,56	3,47	<b>3,45</b>
<b>GaN <math>(10\bar{1}0)</math> caminho (B)</b>			
	$E_{sup}$ (J/m <sup>2</sup> )	$E_{gap}$ (eV) $\Gamma$ - $\Gamma$	$E_{gap}$ (eV) $M'$ - $\Gamma$
(GaN) <sub>24</sub>	2,56	3,47	<b>3,45</b>
(ZnO) <sub>4</sub> /(GaN) <sub>16</sub> /(ZnO) <sub>4</sub>	1,65	<b>2,97</b>	3,29
(ZnO) <sub>6</sub> /(GaN) <sub>12</sub> /(ZnO) <sub>6</sub>	1,58	<b>2,76</b>	3,12
(ZnO) <sub>8</sub> /(GaN) <sub>8</sub> /(ZnO) <sub>8</sub>	1,53	<b>2,63</b>	2,97
(ZnO) <sub>10</sub> /(GaN) <sub>4</sub> /(ZnO) <sub>10</sub>	1,47	<b>2,59</b>	3,01
(ZnO) <sub>24</sub>	1,33	<b>2,89</b>	2,94
<b>ZnO <math>(11\bar{2}0)</math> caminho (A)</b>			
	$E_{sup}$ (J/m <sup>2</sup> )	$E_{gap}$ (eV) $\Gamma$ - $\Gamma$	$E_{gap}$ (eV) $M'$ - $\Gamma$
(ZnO) <sub>24</sub>	1,64	<b>3,28</b>	3,39
(GaN) <sub>4</sub> /(ZnO) <sub>16</sub> /(GaN) <sub>4</sub>	2,54	<b>2,29</b>	2,43
(GaN) <sub>6</sub> /(ZnO) <sub>12</sub> /(GaN) <sub>6</sub>	2,61	<b>2,35</b>	2,48
(GaN) <sub>8</sub> /(ZnO) <sub>8</sub> /(GaN) <sub>8</sub>	2,66	<b>2,41</b>	2,58
(GaN) <sub>10</sub> /(ZnO) <sub>4</sub> /(GaN) <sub>10</sub>	2,68	<b>2,95</b>	3,12
(GaN) <sub>24</sub>	2,71	<b>3,65</b>	3,83
<b>GaN <math>(11\bar{2}0)</math> caminho (B)</b>			
	$E_{sup}$ (J/m <sup>2</sup> )	$E_{gap}$ (eV) $\Gamma$ - $\Gamma$	$E_{gap}$ (eV) $M'$ - $\Gamma$
(GaN) <sub>24</sub>	2,71	<b>3,65</b>	3,83
(ZnO) <sub>4</sub> /(GaN) <sub>16</sub> /(ZnO) <sub>4</sub>	1,71	<b>2,94</b>	3,40
(ZnO) <sub>6</sub> /(GaN) <sub>12</sub> /(ZnO) <sub>6</sub>	1,67	<b>2,69</b>	3,14
(ZnO) <sub>8</sub> /(GaN) <sub>8</sub> /(ZnO) <sub>8</sub>	1,63	<b>2,57</b>	3,03
(ZnO) <sub>10</sub> /(GaN) <sub>4</sub> /(ZnO) <sub>10</sub>	1,56	<b>2,55</b>	3,02
(ZnO) <sub>24</sub>	1,64	<b>3,28</b>	3,39

Para ambas as superfícies, o aumento do número de camadas de GaN leva a uma  $E_{gap}$  maior, o que já era esperado pois as superfícies de GaN possuem uma  $E_{gap}$  maior. Para a superfície  $(10\bar{1}0)$ , a energia do *band gap* indireto entre os pontos  $M'$ - $\Gamma$  é, em média, 0,05 eV menor do que a  $E_{gap}$  direta entre os pontos  $\Gamma$ , sendo que o aumento do número de camadas de

GaN leva a uma redução na diferença entre a  $E_{gap}$  direto e indireto. Porém, o caminho inverso, ou seja, caminho (B), apresenta somente *band gap* direto, assim como para todos os modelos propostos para a superfície  $(11\bar{2}0)$ . Cabe ressaltar que a pequena diferença observada entre os *band gaps* diretos e indiretos apresentados pelas superfícies pode ser devido a uma margem de precisão dos cálculos.

Analisando a interface ZnO/GaN das superfícies puras com o mecanismo de alinhamento de bandas (Figura 57), verifica-se que a interface corresponde ao tipo-II, assim como o observado para o *bulk*. A  $E_{gap}$  efetiva calculada pelo alinhamento de bandas para a interface ZnO/GaN da superfície  $(10\bar{1}0)$  é de 1,87 eV, 0,11 eV abaixo da  $E_{gap}$  efetiva calculada para a interface do *bulk*, enquanto que para a superfície  $(11\bar{2}0)$  é de 2,49 eV, 0,51 eV acima da  $E_{gap}$  efetiva calculada para a interface do *bulk*. A pequena diferença entre as bandas de valência do ZnO e GaN para a superfície  $(11\bar{2}0)$ , ~0,02 eV, também pode estar dentro da margem de precisão dos cálculos, o que alteraria o comportamento de tipo-II para tipo-I.

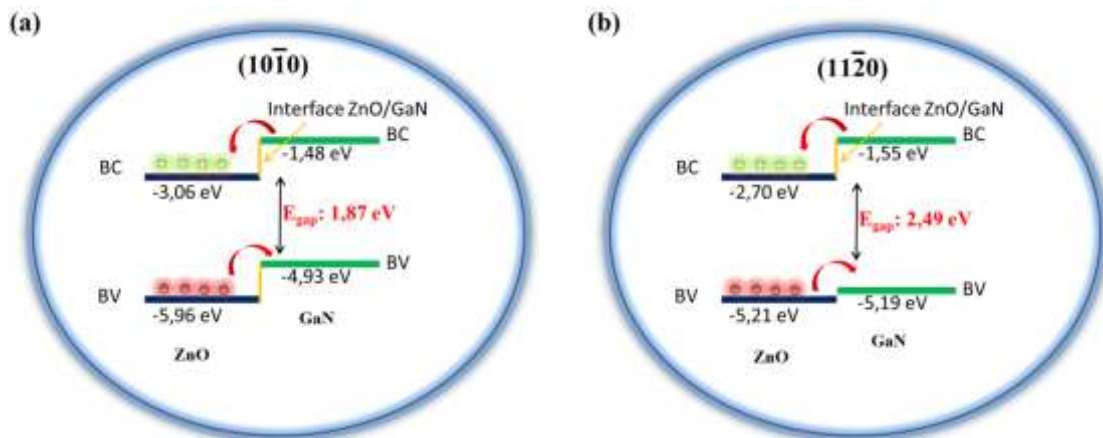
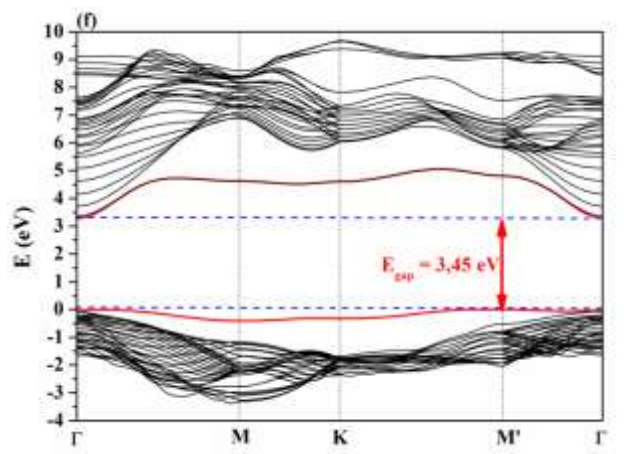
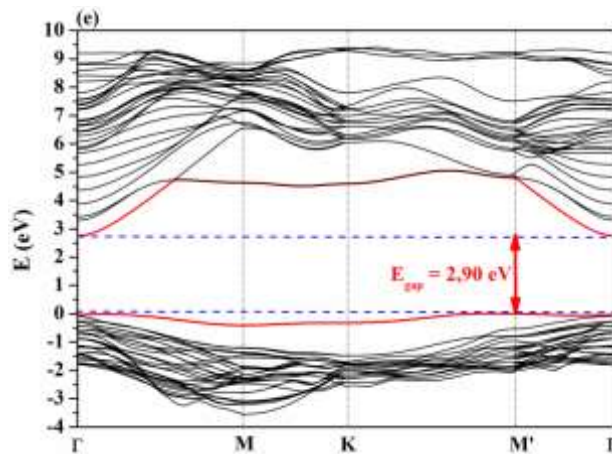
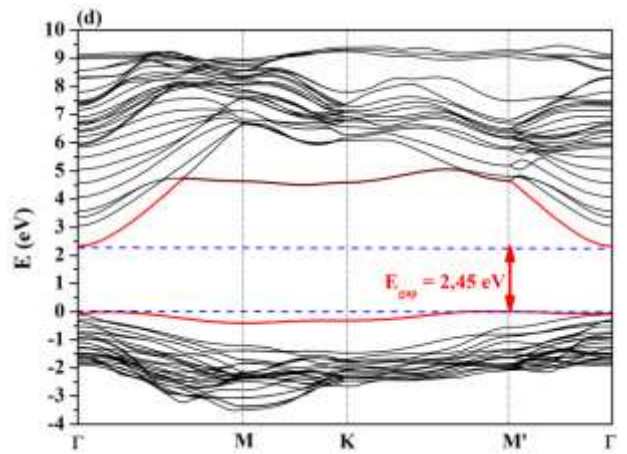
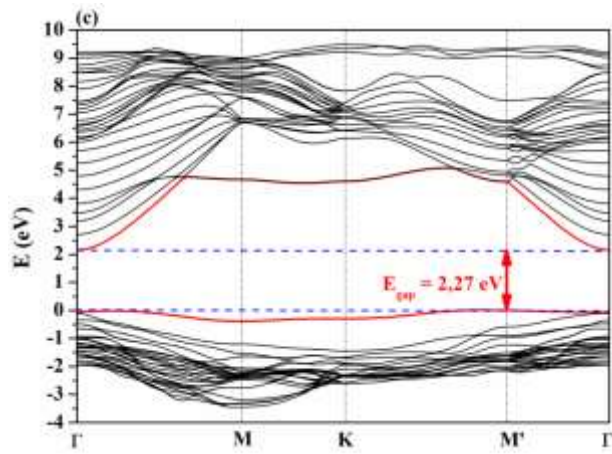
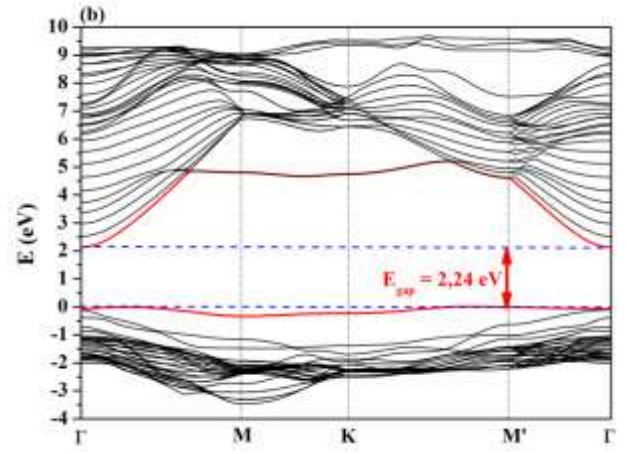
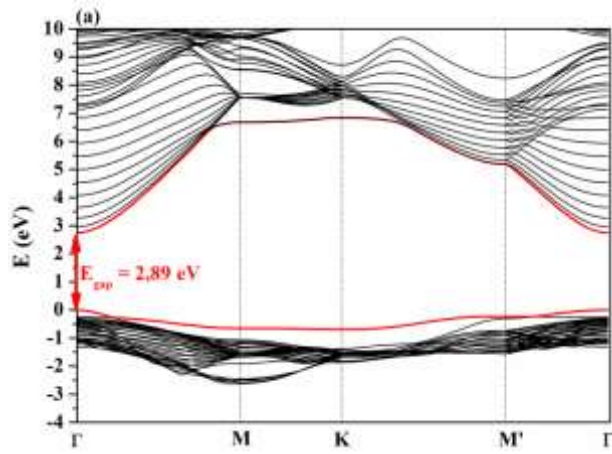


Figura 57: Representação esquemática do alinhamento de bandas previsto para a interface ZnO/GaN das superfícies (a)  $(10\bar{1}0)$  e (b)  $(11\bar{2}0)$ .

A fim de comparar os dados de alinhamento de bandas com os dados obtidos da interface ZnO/GaN, que simula o modelo real, as estruturas de bandas e DOS de todos os modelos foram obtidos e estão dispostos nas Figuras 58 a 61.







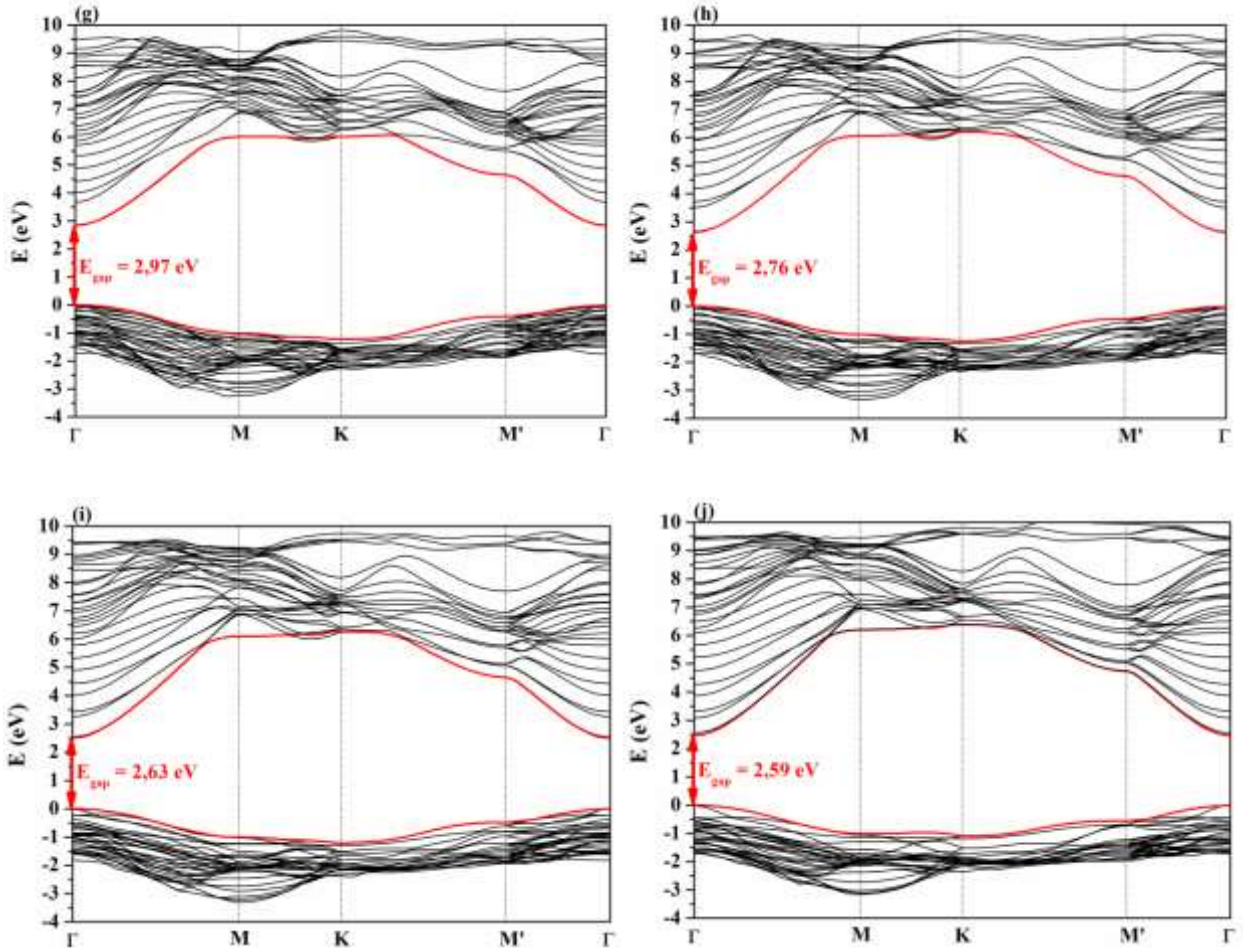
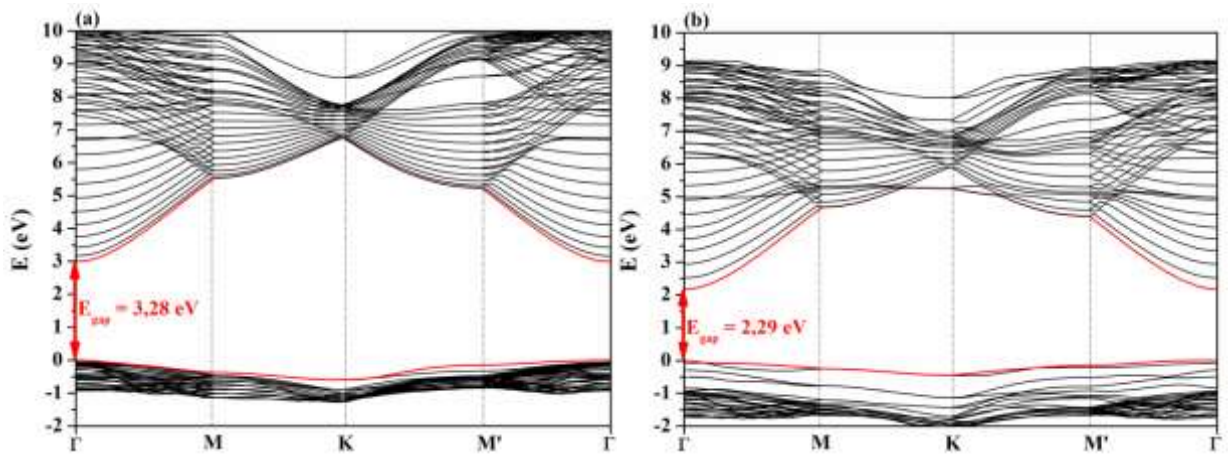
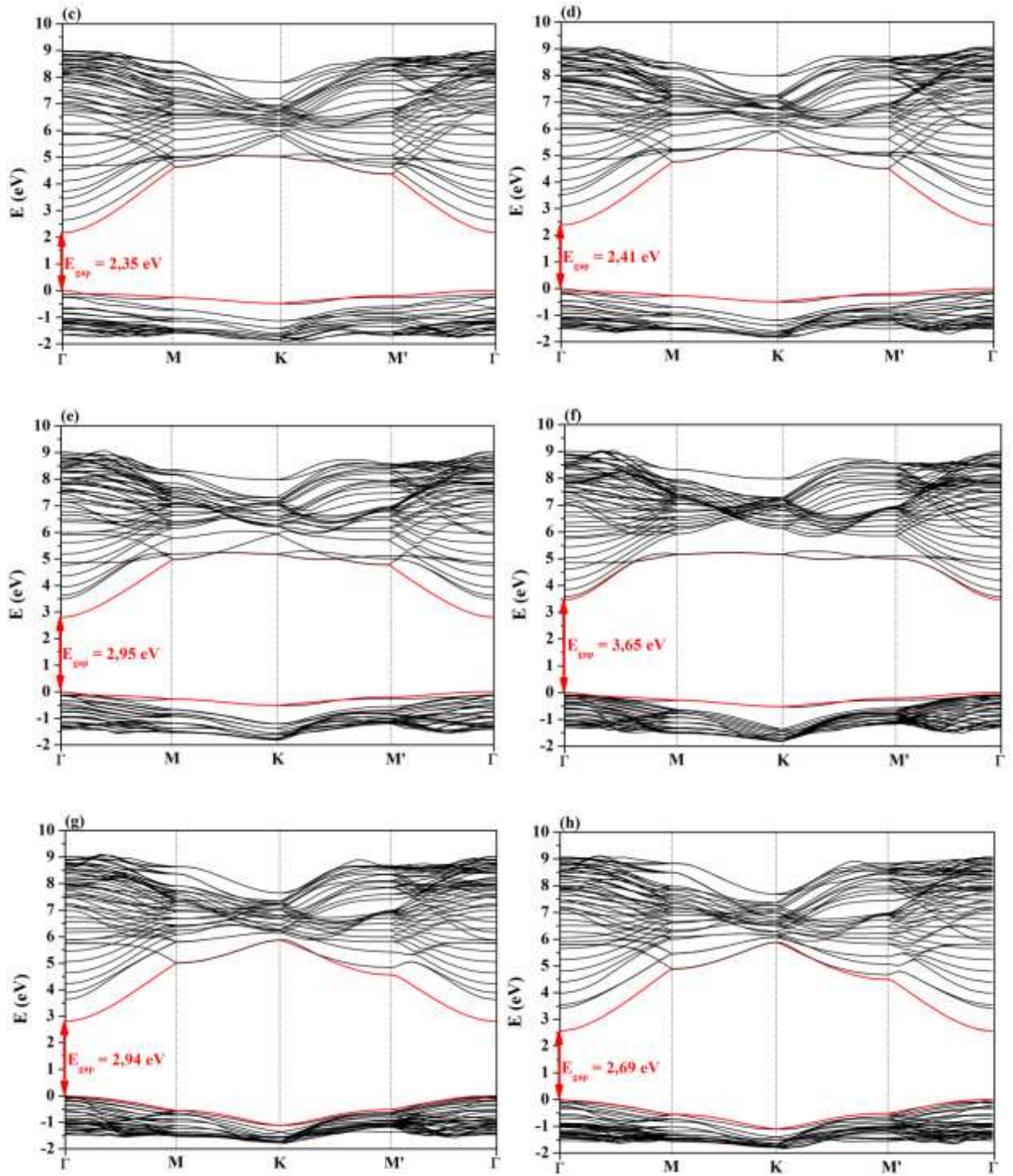


Figura 58: Estruturas de bandas para a superfície  $(10\bar{1}0)$  (a)  $(\text{ZnO})_{24}$ , (b)  $(\text{GaN})_4/(\text{ZnO})_{16}/(\text{GaN})_4$ , (c)  $(\text{GaN})_6/(\text{ZnO})_{12}/(\text{GaN})_6$ , (d)  $(\text{GaN})_8/(\text{ZnO})_8/(\text{GaN})_8$ , (e)  $(\text{GaN})_{10}/(\text{ZnO})_4/(\text{GaN})_{10}$ , (f)  $(\text{GaN})_{24}$ , (g)  $(\text{ZnO})_4/(\text{GaN})_{16}/(\text{GaN})_4$ , (h)  $(\text{ZnO})_6/(\text{GaN})_{12}/(\text{ZnO})_6$ , (i)  $(\text{ZnO})_8/(\text{GaN})_8/(\text{ZnO})_8$  e (j)  $(\text{ZnO})_{10}/(\text{GaN})_4/(\text{ZnO})_{10}$ .





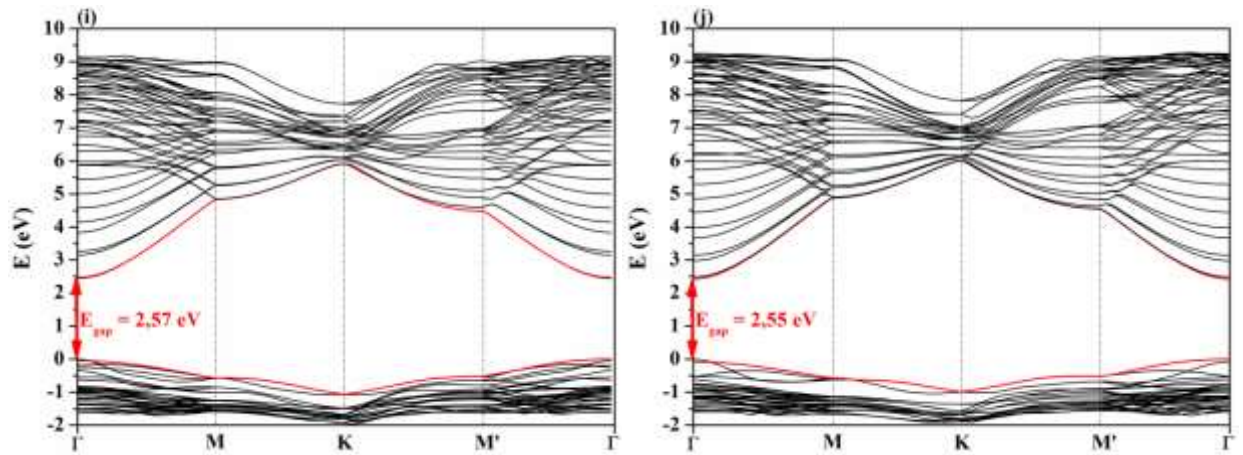
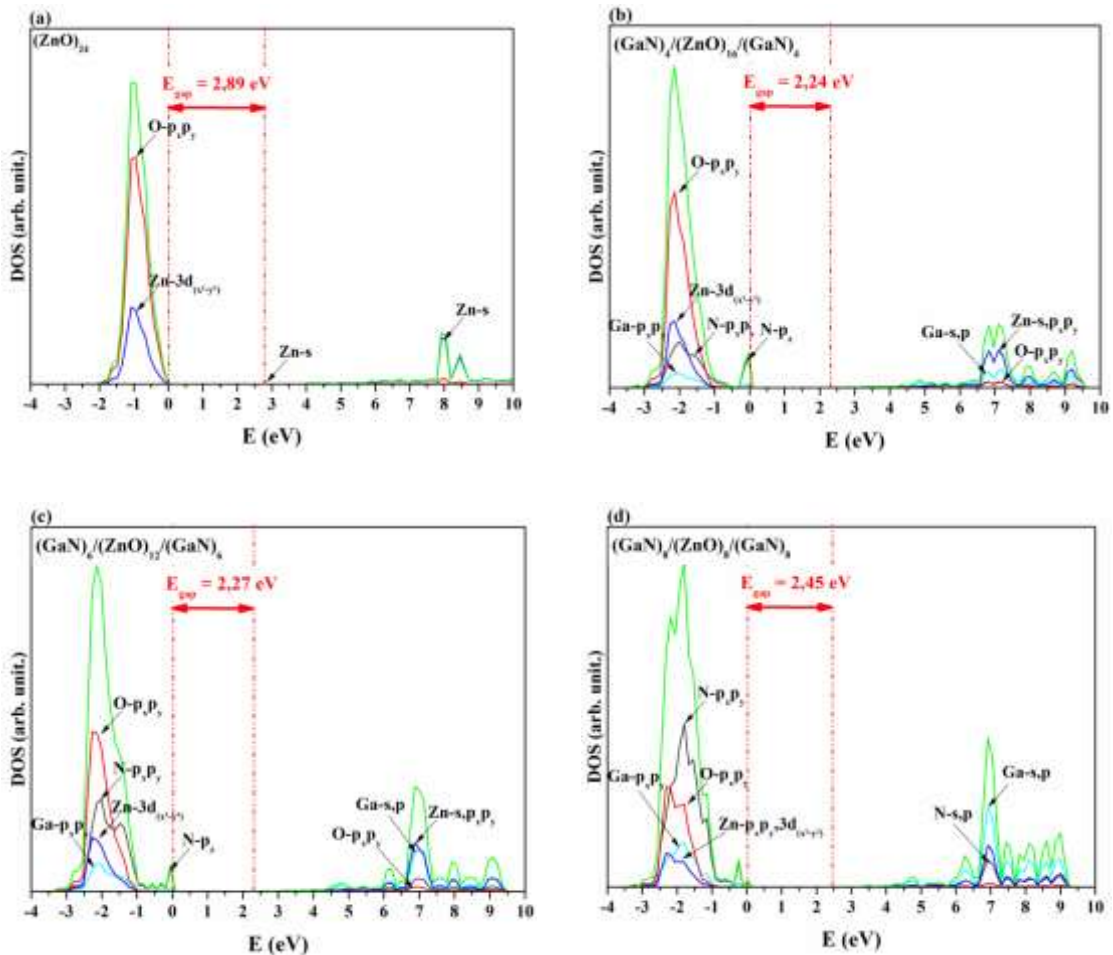


Figura 59: Estruturas de bandas para a superfície  $(11\bar{2}0)$  (a)  $(\text{ZnO})_{24}$ , (b)  $(\text{GaN})_4/(\text{ZnO})_{16}/(\text{GaN})_4$ , (c)  $(\text{GaN})_6/(\text{ZnO})_{12}/(\text{GaN})_6$ , (d)  $(\text{GaN})_8/(\text{ZnO})_8/(\text{GaN})_8$ , (e)  $(\text{GaN})_{10}/(\text{ZnO})_4/(\text{GaN})_{10}$ , (f)  $(\text{GaN})_{24}$ , (g)  $(\text{ZnO})_4/(\text{GaN})_{16}/(\text{GaN})_4$ , (h)  $(\text{ZnO})_6/(\text{GaN})_{12}/(\text{ZnO})_6$ , (i)  $(\text{ZnO})_8/(\text{GaN})_8/(\text{ZnO})_8$  e (j)  $(\text{ZnO})_{10}/(\text{GaN})_4/(\text{ZnO})_{10}$ .





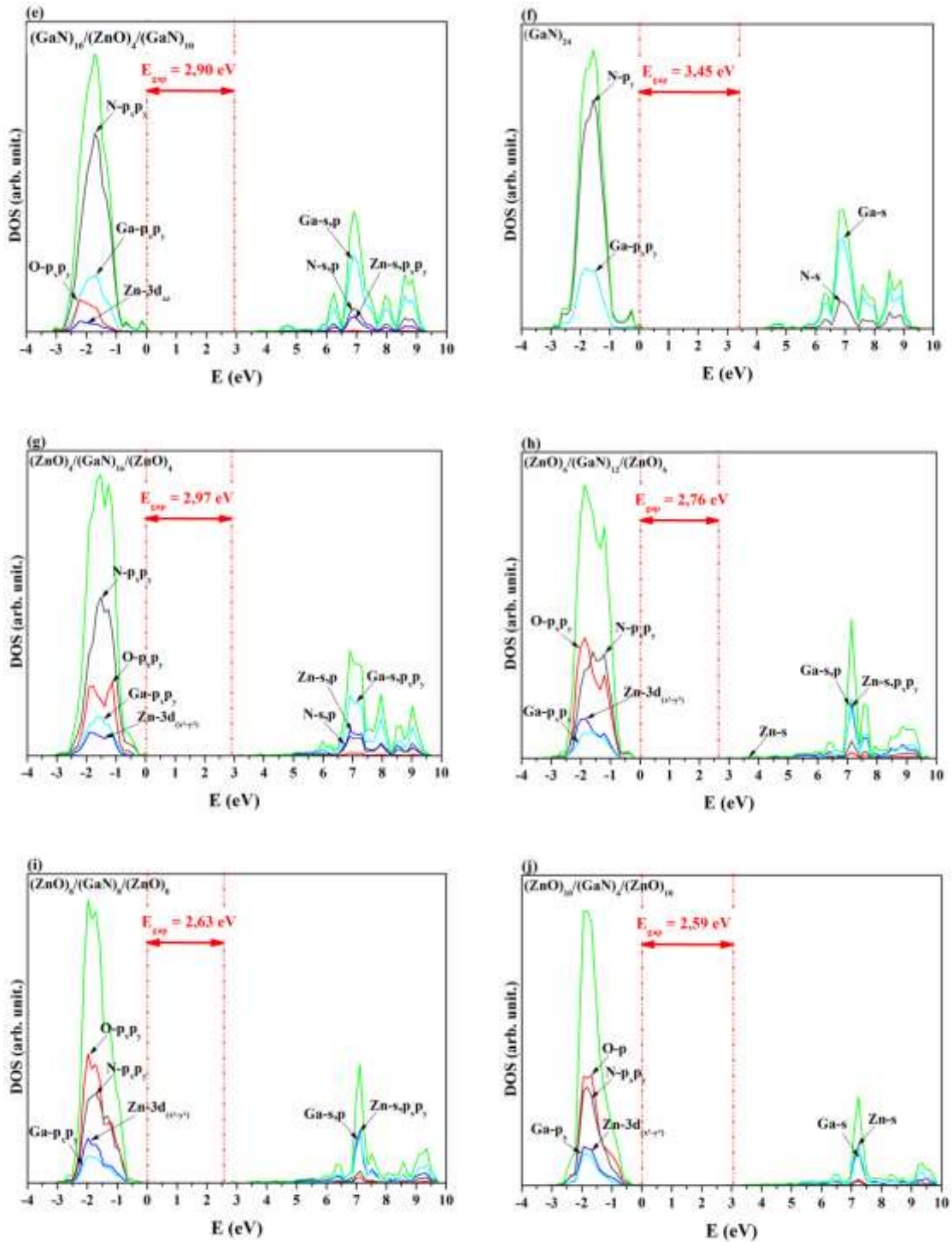
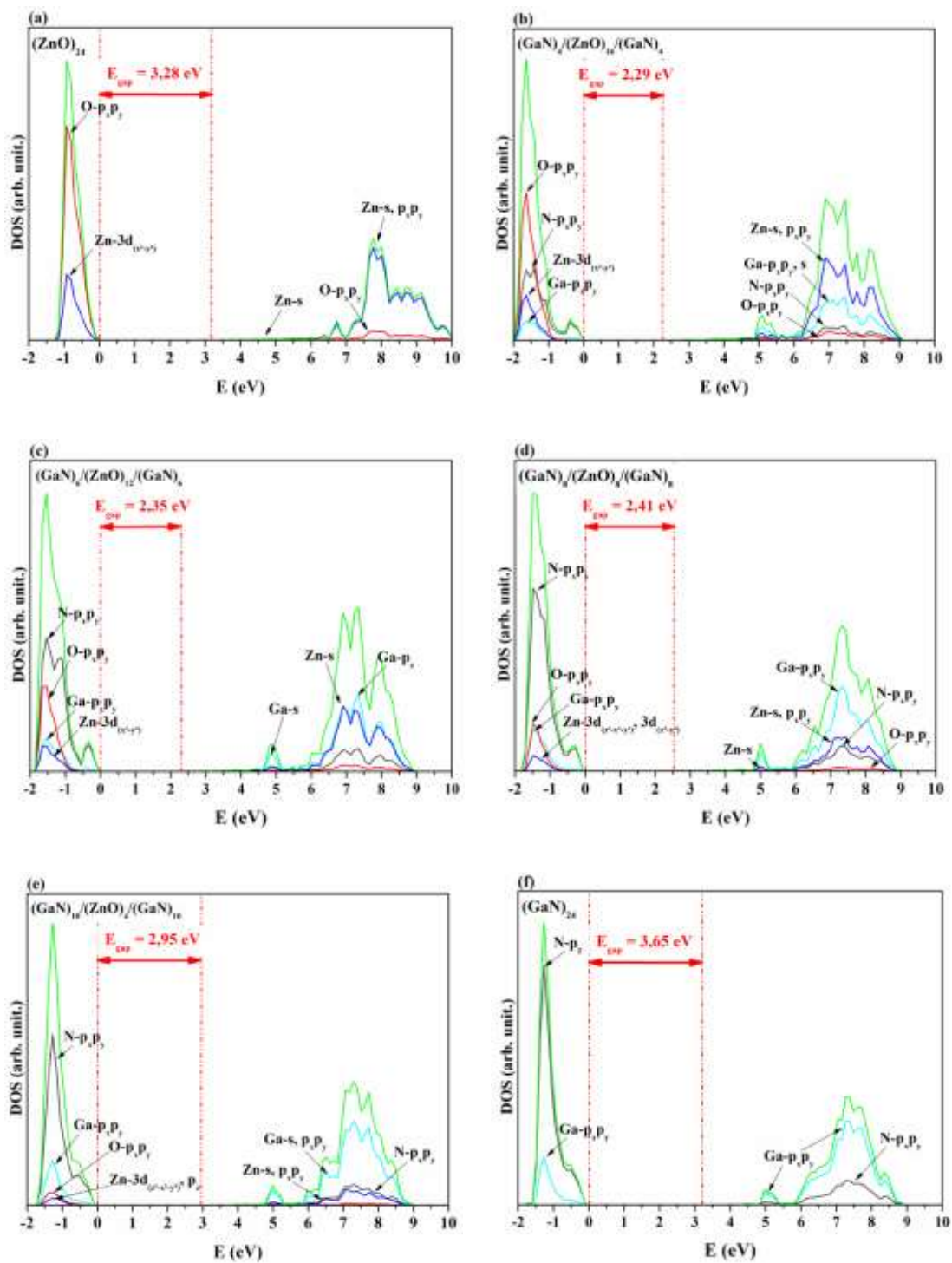


Figura 60: DOS para a superfície  $(10\bar{1}0)$  (a)  $(\text{ZnO})_{24}$ , (b)  $(\text{GaN})_4/(\text{ZnO})_{16}/(\text{GaN})_4$ , (c)  $(\text{GaN})_6/(\text{ZnO})_{12}/(\text{GaN})_6$ , (d)  $(\text{GaN})_8/(\text{ZnO})_8/(\text{GaN})_8$ , (e)  $(\text{GaN})_{10}/(\text{ZnO})_4/(\text{GaN})_{10}$ , (f)  $(\text{GaN})_{24}$ , (g)  $(\text{ZnO})_4/(\text{GaN})_{16}/(\text{GaN})_4$ , (h)  $(\text{ZnO})_6/(\text{GaN})_{12}/(\text{ZnO})_6$ , (i)  $(\text{ZnO})_8/(\text{GaN})_8/(\text{ZnO})_8$  e (j)  $(\text{ZnO})_{10}/(\text{GaN})_4/(\text{ZnO})_{10}$ .



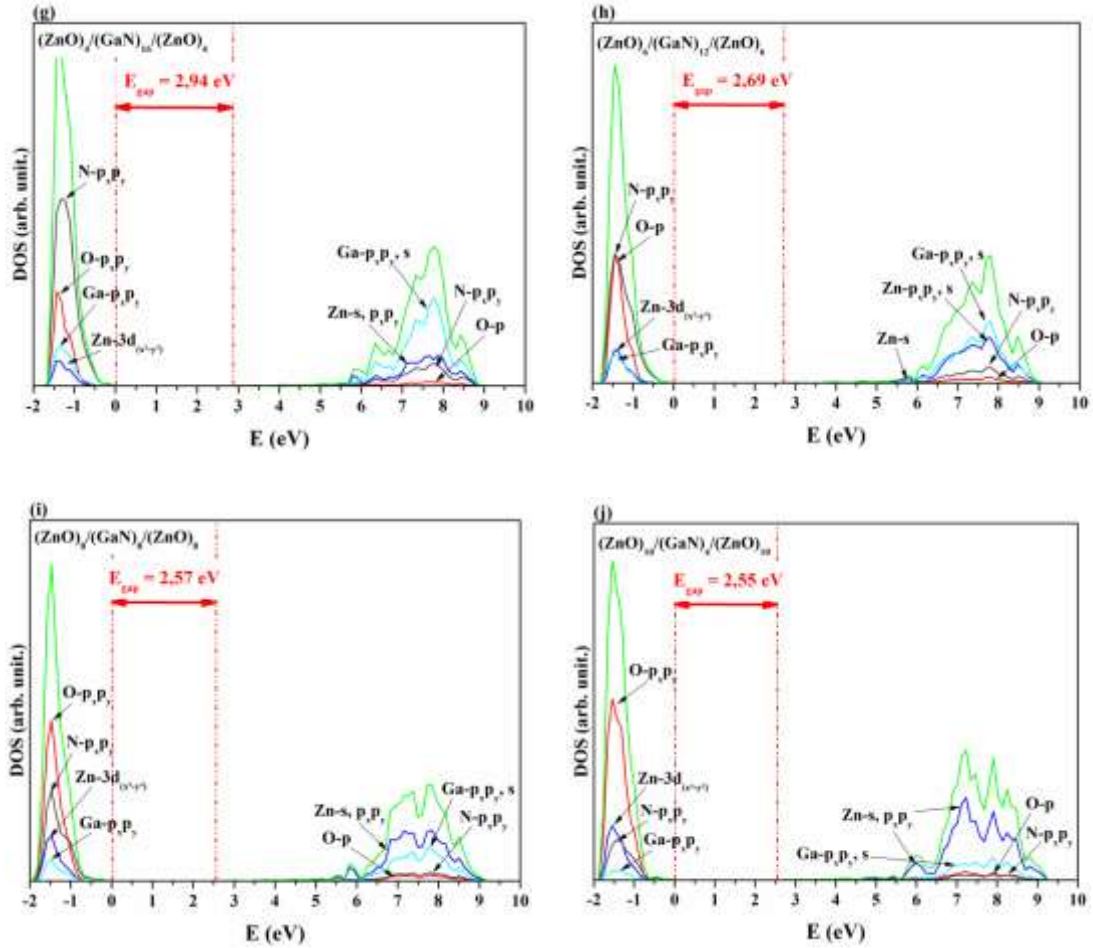


Figura 61: DOS para a superfície  $(11\bar{2}0)$  (a)  $(\text{ZnO})_{24}$ , (b)  $(\text{GaN})_4/(\text{ZnO})_{16}/(\text{GaN})_4$ , (c)  $(\text{GaN})_6/(\text{ZnO})_{12}/(\text{GaN})_6$ , (d)  $(\text{GaN})_8/(\text{ZnO})_8/(\text{GaN})_8$ , (e)  $(\text{GaN})_{10}/(\text{ZnO})_4/(\text{GaN})_{10}$ , (f)  $(\text{GaN})_{24}$ , (g)  $(\text{ZnO})_4/(\text{GaN})_{16}/(\text{GaN})_4$ , (h)  $(\text{ZnO})_6/(\text{GaN})_{12}/(\text{ZnO})_6$ , (i)  $(\text{ZnO})_8/(\text{GaN})_8/(\text{ZnO})_8$  e (j)  $(\text{ZnO})_{10}/(\text{GaN})_4/(\text{ZnO})_{10}$ .

Pela análise das Figuras 58 e 59, as estruturas de bandas apresentam uma mudança em seu comportamento após a substituição das primeiras camadas de ZnO por GaN e GaN por ZnO. Após a substituição da primeira camada, as estruturas de bandas passam a assumir características mais acentuadas do material presente nas extremidades. Assim, as estruturas de bandas da interface ZnO/GaN/ZnO apresentam comportamento similar às estruturas de bandas do ZnO e as estruturas de bandas da interface GaN/ZnO/GaN, o comportamento das estruturas de bandas do GaN. Como dito anteriormente, a interface da superfície  $(10\bar{1}0)$  GaN/ZnO/GaN, apresenta *band gap* indireto entre os pontos  $M'$ -  $\Gamma$ , como pode ser visto na Figura 58.

De modo geral, a DOS mostrou que para ambas as superfícies de todos os modelos analisados, os átomos de zinco e gálio apresentam maior contribuição na banda de condução, enquanto que os átomos de oxigênio e nitrogênio contribuem mais na banda de valência. Para todas as DOS analisadas, a contribuição dos átomos de zinco na banda de valência ocorre nas camadas mais internas com os orbitais  $3d_{(x^2-y^2)}$ , assim como a contribuição dos átomos de gálio com os orbitais  $p_x p_y$ . Na banda de condução, ambos os átomos apresentam maior contribuição com os orbitais  $s$  (na região próxima ao *band gap*) e orbitais  $p_x p_y$ . Já os átomos de oxigênio e nitrogênio, os orbitais que mais contribuem na banda de valência são os orbitais  $p_x p_y$ .

Com o auxílio da análise das densidades de estados das interfaces, foi possível observar que a transferência de elétrons ocorre entre os átomos de O da banda de valência para os átomos de Zn da banda de condução, para os modelos  $(\text{GaN})_4/(\text{ZnO})_{16}/(\text{GaN})_4$ ,  $(\text{GaN})_6/(\text{ZnO})_{12}/(\text{GaN})_6$ ,  $(\text{ZnO})_8/(\text{ZnO})_8/(\text{GaN})_8$  e  $(\text{ZnO})_{10}/(\text{GaN})_4/(\text{ZnO})_{10}$ , sendo estas interfaces pertencentes ao tipo-I, para ambas as superfícies, assim como os modelos  $(\text{GaN})_{10}/(\text{ZnO})_4/(\text{GaN})_{10}$ , que a transferência de elétrons ocorre entre os átomos de N da banda de valência para os átomos de Ga da banda de condução. Para os demais modelos, a transferência de elétrons ocorre entre os átomos de nitrogênio da banda de valência e zinco da banda de condução, sendo estes modelos os únicos pertencentes ao tipo-II.

Assim, o mecanismo de alinhamento de bandas pode prever o tipo de interface existente e como se dá a transferência de elétrons, porém, como demonstrado no presente estudo, não prevê corretamente para todos os casos, já que em 10 dos 16 modelos de interface analisados, a interface pertence ao tipo-I e não ao tipo-II como previsto pelo mecanismo.

Com a análise das energias do *band gap* para as interfaces das superfícies  $(10\bar{1}0)$  e  $(11\bar{2}0)$  é possível determinar a região de emissão no espectro eletromagnético e a relação com a quantidade de camadas de ZnO e GaN. Sabe-se que o *bulk* de ZnO e GaN apresentam  $E_{gap}$  de 3,21 eV e 3,89, respectivamente, e que se encontram na faixa entre o ultravioleta próximo (UVA) e o violeta, entre 315-435 nm, aproximadamente, o que está de acordo com o observado experimentalmente (Morkoç *et al.*, 1994; Ozgur *et al.*, 2005). Para as superfícies  $(10\bar{1}0)$  e  $(11\bar{2}0)$  de ZnO, a faixa de emissão é o azul e o UVA, respectivamente. Já para as superfícies  $(10\bar{1}0)$  e  $(11\bar{2}0)$  de GaN, ambas as superfícies apresentam emissão no UVA. Tais resultados podem ser verificados experimentalmente, por exemplo, em LEDs de filmes finos de ZnO e GaN. Porém, como observado pela análise das  $E_{gaps}$ , há uma influência significativa da quantidade de camadas dos modelos de interface ZnO/GaN das superfícies com a  $E_{gap}$  calculada e, dessa forma, há uma alteração na faixa de emissão no espectro eletromagnético.

Na Figura 62 é possível observar a relação entre a quantidade de camadas,  $E_{gap}$  e faixa de emissão no espectro eletromagnético para as superfícies  $(10\bar{1}0)$  e  $(11\bar{2}0)$ , respectivamente.

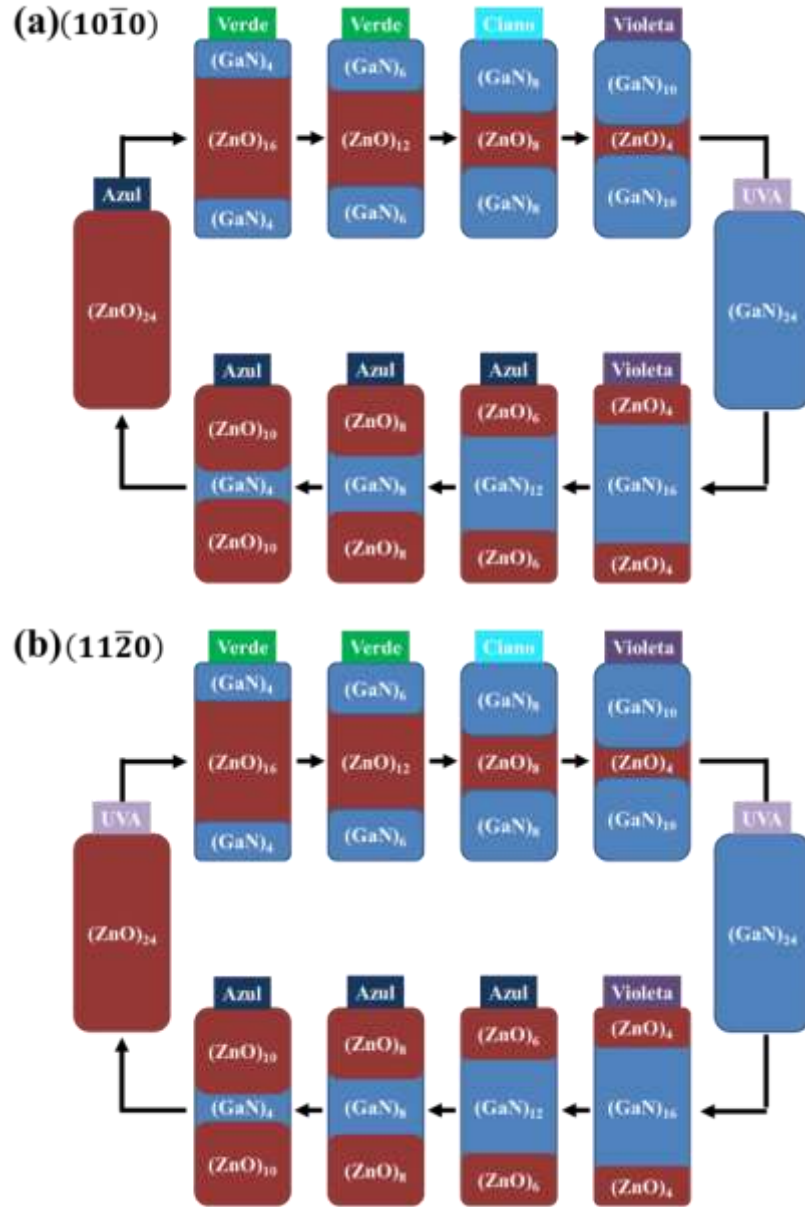


Figura 62: Esquema representativo da relação entre a quantidade de camadas da interface ZnO/GaN e a emissão no espectro eletromagnético (a)  $(10\bar{1}0)$  e (b)  $(11\bar{2}0)$ .

Assim, para uma possível aplicação em LEDs, por exemplo, a coloração esperada pode ser violeta, azul ou verde (~380-565 nm), dependendo do material presente nas camadas externas e espessura das camadas.

As propriedades topológicas foram calculadas para os modelos de interface  $(\text{GaN})_6/(\text{ZnO})_{12}/(\text{GaN})_6$  e  $(\text{ZnO})_6/(\text{GaN})_{12}/(\text{ZnO})_6$  das superfícies  $(10\bar{1}0)$  e  $(11\bar{2}0)$  (Tabelas 15



e 16), em que foram considerados os átomos pertencentes à ligação da interface, Zn-N e Ga-O, assim como os átomos pertencentes as ligações não próximas a interface. Os dados foram comparados aos dados de ambas as superfícies dos materiais puros.

Tabela 15: Análise topológica da densidade eletrônica ( $\rho(r)$ ), Laplaciano ( $\nabla^2\rho$ ), razão  $|V|/G$ , grau da ligação ( $H/\rho(r)$ ), elipiticidade ( $\epsilon$ ) e cargas de Bader para a superfície  $(10\bar{1}0)$ , todos em unidade atômica. As distâncias do ponto crítico da ligação ao átomo estão descritas em Å.

Ligação	$d_{PC-Zn}$	$d_{PC-O}$	$d_{PC-Ga}$	$d_{PC-N}$	$\rho$	$\nabla^2\rho$	$V/G$	$H/\rho(r)$	$\epsilon$	Bader	
										Zn/Ga	O/N
<b>ZnO - <math>(10\bar{1}0)</math></b>											
<b>Zn<sub>1</sub>-O<sub>2</sub></b>	0,91	0,95	-	-	0,11	0,63	1,08	-0,13	0,01	1,08	-1,07
<b>Zn<sub>23</sub>-O<sub>24</sub></b>	0,96	1,03	-	-	0,08	0,41	1,05	-0,07	0,00	1,26	-1,27
<b>GaN - <math>(10\bar{1}0)</math></b>											
<b>Ga<sub>1</sub>-N<sub>2</sub></b>	-	-	0,88	0,94	0,14	0,51	1,24	-0,29	0,07	1,53	-1,53
<b>Ga<sub>23</sub>-N<sub>24</sub></b>	-	-	0,93	1,03	0,99	0,30	1,26	-0,27	0,00	1,66	-1,65
<b><math>(GaN)_6/(ZnO)_{12}/(GaN)_6</math></b>											
<b>Zn-O</b>	0,96	1,03	-	-	0,08	0,44	1,05	-0,07	0,00	1,15	-1,16
<b>Zn-N</b>	0,96	-	-	1,03	0,09	0,36	1,12	-0,15	0,00	1,08	-1,31
<b>Ga-O</b>	-	1,02	0,93	-	0,09	0,40	1,15	-0,19	0,00	1,37	-1,13
<b>Ga-N</b>	-	-	0,93	1,02	0,10	0,32	1,26	-0,27	0,00	1,33	-1,34
<b><math>(ZnO)_6/(GaN)_{12}/(ZnO)_6</math></b>											
<b>Zn-O</b>	0,96	1,03	-	-	0,08	0,44	1,06	-0,08	0,00	1,17	-1,19
<b>Zn-N</b>	0,96	-	-	1,03	0,09	0,36	1,13	-0,14	0,05	1,10	-1,32
<b>Ga-O</b>	-	1,02	0,93	-	0,09	0,40	1,15	-0,19	0,00	1,38	-1,15
<b>Ga-N</b>	-	-	0,94	1,04	0,10	0,29	1,27	-0,27	0,00	1,35	-1,36

Tabela 16: Análise topológica da densidade eletrônica ( $\rho(r)$ ), Laplaciano ( $\nabla^2\rho$ ), razão  $|V|/G$ , grau da ligação ( $H/\rho(r)$ ) elipiticidade ( $\epsilon$ ) e cargas de Bader para a superfície  $(11\bar{2}0)$ , todos em unidade atômica. As distâncias do ponto crítico da ligação ao átomo estão descritas em Å.

Ligação	$d_{PC-Zn}$	$d_{PC-O}$	$d_{PC-Ga}$	$d_{PC-N}$	$\rho$	$\nabla^2\rho$	$V/G$	$H/\rho(r)$	$\epsilon$	Bader	
										Zn/Ga	O/N
<b>ZnO - <math>(11\bar{2}0)</math></b>											
<b>Zn<sub>1</sub>-O<sub>2</sub></b>	0,91	0,96	-	-	0,10	0,61	1,07	-0,11	0,01	1,10	-1,09
<b>Zn<sub>23</sub>-O<sub>24</sub></b>	0,96	1,04	-	-	0,08	0,41	1,06	-0,08	0,00	1,27	-1,28
<b>GaN - <math>(11\bar{2}0)</math></b>											
<b>Ga<sub>1</sub>-N<sub>2</sub></b>	-	-	0,90	0,97	0,12	0,43	1,24	-0,28	0,04	1,55	-1,54
<b>Ga<sub>23</sub>-N<sub>24</sub></b>	-	-	0,94	1,03	0,10	0,30	1,26	-0,27	0,00	1,67	-1,65
<b>(GaN)<sub>6</sub>/(ZnO)<sub>12</sub>/(GaN)<sub>6</sub></b>											
<b>Zn-O</b>	0,98	1,05	-	-	0,07	0,37	1,06	-0,07	0,00	1,17	-1,17
<b>Zn-N</b>	0,96	-	-	1,03	0,09	0,37	1,12	-0,14	0,00	1,09	-1,33
<b>Ga-O</b>	-	1,02	0,93	-	0,09	0,39	1,15	-0,19	0,00	1,37	-1,15
<b>Ga-N</b>	-	-	0,94	1,04	0,10	0,30	1,27	-0,27	0,00	1,34	-1,36
<b>(ZnO)<sub>6</sub>/(GaN)<sub>12</sub>/(ZnO)<sub>6</sub></b>											
<b>Zn-O</b>	0,96	1,03	-	-	0,08	0,42	1,06	-0,08	0,00	1,17	-1,18
<b>Zn-N</b>	0,96	-	-	1,03	0,09	0,37	1,12	-0,14	0,01	1,10	-1,33
<b>Ga-O</b>	-	1,02	0,93	-	0,09	0,39	1,15	-0,19	0,00	1,38	-1,16
<b>Ga-N</b>	-	-	0,94	1,04	0,10	0,29	1,27	-0,27	0,00	1,33	-1,35

Com a análise das Tabelas 15 e 16 pode-se verificar que as ligações das superfícies puras  $(10\bar{1}0)$  e  $(11\bar{2}0)$  do GaN apresentam um caráter covalente mais acentuado que as superfícies do ZnO, já que apresentam um grau de ligação ( $H/\rho(r)$ ) maior. As camadas externas de ambas as superfícies de ZnO e GaN possuem maior densidade eletrônica ( $\rho(r)$ ) e caráter covalente mais acentuado que as camadas internas. Embora algumas propriedades apontem um caráter covalente e uma ligação com um formato mais circular (característico de uma ligação iônica), a ligação Zn-O e Ga-N é do tipo transitória.

Os modelos de interface  $(GaN)_6/(ZnO)_{12}/(GaN)_6$  e  $(ZnO)_6/(GaN)_{12}/(ZnO)_6$  para ambas as superfícies apresentam propriedades topológicas similares com valores bem próximos. Nestes modelos, a ligação Ga-N permanece com um caráter covalente mais acentuado e uma maior densidade eletrônica que as demais ligações. As ligações pertencentes à interface, Zn-N e Ga-O, apresentam valores bem próximos para as propriedades topológicas, embora todas sejam ligações do tipo transitórias.

Com relação as cargas de Bader, os átomos de Ga possuem uma carga maior que os átomos de Zn, assim como o esperado. Os átomos pertencentes à primeira camada da superfície possuem uma carga menor que os átomos que estão no interior. Este fenômeno é observado para ambas as superfícies dos dois materiais. Quando ocorre a interface, na ligação Zn-N há transferência de carga dos átomos de N para os átomos de Zn, que apresentam uma redução de ~16% em relação a sua carga e de ~18% em relação ao seu volume iônico, quando presente na ligação Zn-O. O mesmo é observado na ligação Ga-O da interface. Porém, embora haja uma transferência de carga para os átomos de O e N, ambos apresentam um volume iônico menor nas ligações da interface (Zn-O e Zn-N) do que nas ligações Zn-O e Ga-N.

Os mapas da Figura 63 ilustram as trajetórias traçadas pelo Laplaciano aplicado a densidade eletrônica, ou seja, os vetores gradiente da densidade. Os mapas de contorno são sobrepostos às trajetórias de  $\nabla^2\rho$  e associados aos pontos críticos da ligação, que definem os caminhos da ligação e a intersecção das superfícies interatômicas com o plano do diagrama. Os mapas foram feitos para as superfícies  $(10\bar{1}0)$  e  $(11\bar{2}0)$  de ZnO e GaN e as interfaces  $(\text{GaN})_6/(\text{ZnO})_{12}/(\text{GaN})_6$  e  $(\text{ZnO})_6/(\text{GaN})_{12}/(\text{ZnO})_6$  de ambas as superfícies. Como se pode observar pela análise da Figura 62, as ligações Ga-N e Zn-N possuem uma densidade eletrônica maior que as demais ligações. Os átomos de N apresentam uma densidade eletrônica maior que os átomos de O, e não há diferença entre os átomos de Zn e Ga. Pelos mapas pode-se observar claramente a posição dos pontos críticos das ligações e que todos estão mais próximos dos ânions. A diferença observada entre as duas superfícies é que a superfície  $(11\bar{2}0)$  possui maior densidade eletrônica entre as camadas do que a superfície  $(10\bar{1}0)$ .

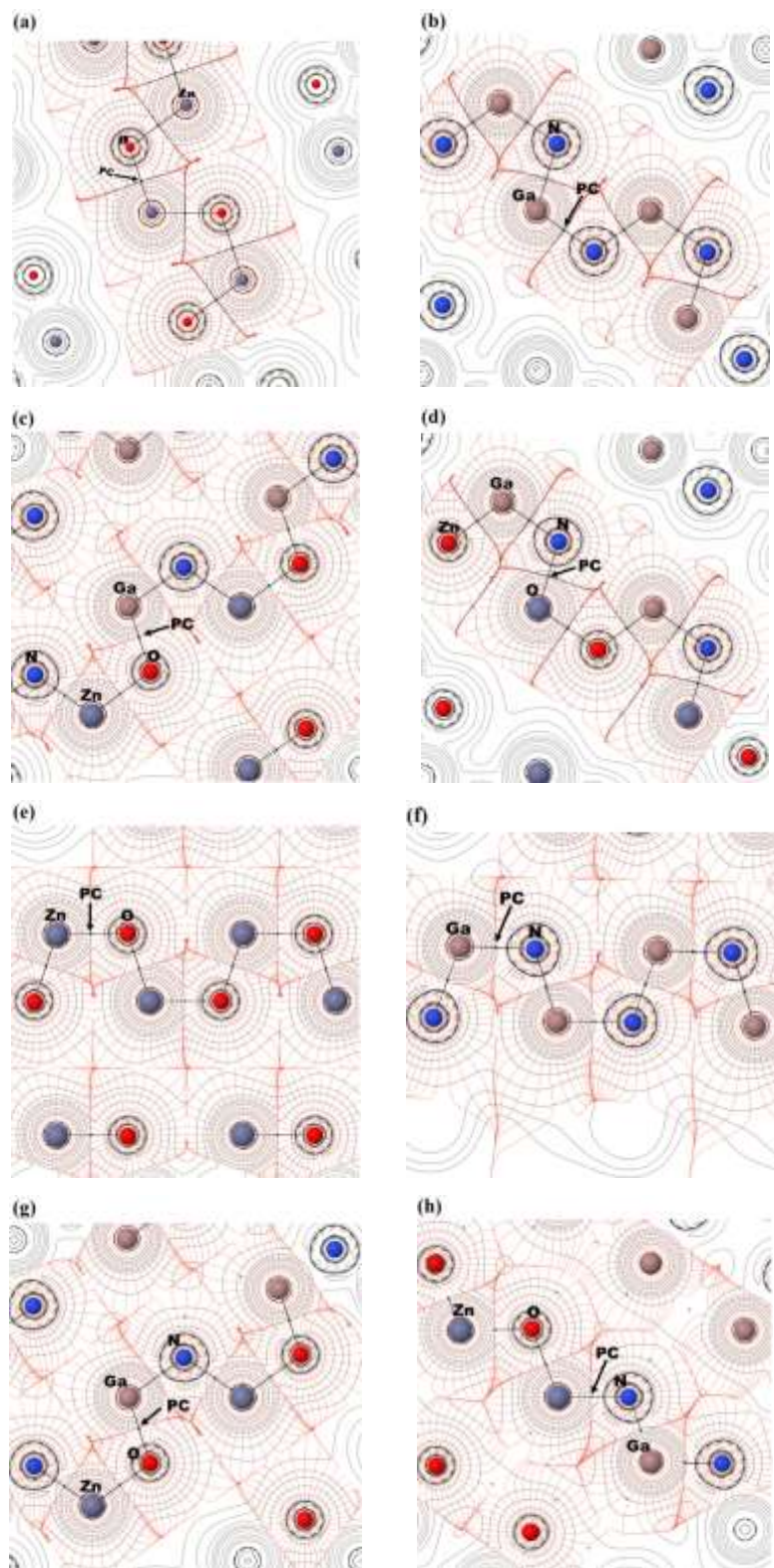


Figura 63: Mapas do Laplaciano aplicado a densidade eletrônica ( $\nabla^2\rho$ ) com suas respectivas trajetórias e pontos críticos das ligações (a) ZnO –  $(10\bar{1}0)$ , (b) GaN –  $(10\bar{1}0)$ , (c)  $(\text{GaN})_6/(\text{ZnO})_{12}/(\text{GaN})_6$  –  $(10\bar{1}0)$ , (d)  $(\text{ZnO})_6/(\text{GaN})_{12}/(\text{ZnO})_6$  –  $(10\bar{1}0)$ , (e) ZnO –  $(11\bar{2}0)$ , (f) GaN –  $(11\bar{2}0)$ , (g)  $(\text{GaN})_6/(\text{ZnO})_{12}/(\text{GaN})_6$  –  $(11\bar{2}0)$  e (h)  $(\text{ZnO})_6/(\text{GaN})_{12}/(\text{ZnO})_6$  –  $(11\bar{2}0)$ .

#### 4. *Nanotubos de dupla-camada*

Os nanotubos de dupla-camada de ZnO e GaN foram obtidos a partir das superfícies (0001) de dupla camada otimizadas. Para o estudo dos nanotubos de interface, foram adotados os nanotubos *armchair* (12, 12) e *zigzag* (20, 0) por apresentarem diâmetros próximos a 20 Å.

Após os nanotubos puros de ZnO (DWZnONT – *double-walled zinc oxide nanotube*) e GaN (DWGaNT – *double-walled gallium nitride nanotube*) serem obtidos e otimizados, a camada interna do DWZnONT e DWGaNT foram substituídas por GaN e ZnO, respectivamente, formando assim os nanotubos de interface: ZnOGaNT e GaNZnONT (Figura 64). Assim, os nanotubos foram re-otimizados e os valores referentes ao estudo das propriedades estruturais (distâncias e ângulos de ligação e energia *strain* -  $E_{strain}$ ) e  $E_{gap}$  foram comparados com os nanotubos puros e os valores estão dispostos nas Tabelas 17 e 18. A  $E_{strain}$  foi calculada segundo a equação (64).

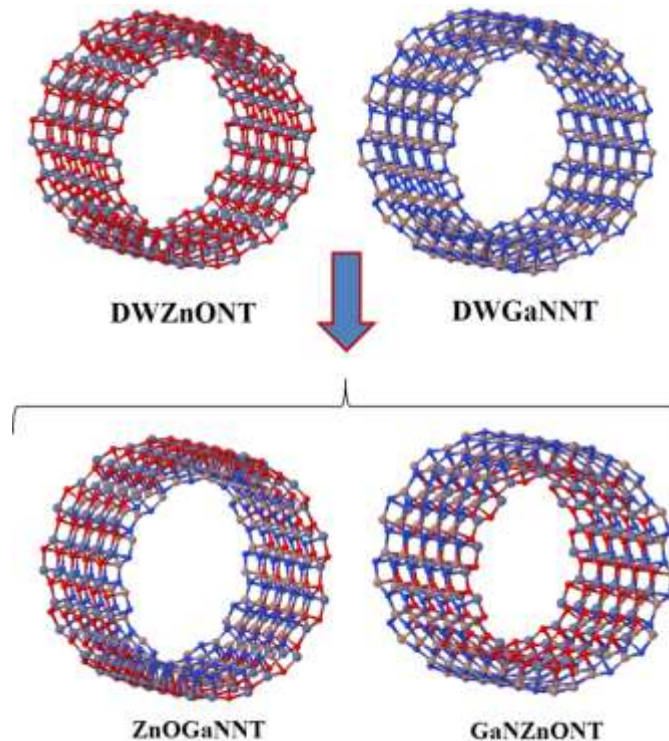


Figura 64: Nanotubos ZnO e GaN de dupla-camada puros e de interface.

Tabela 17: Diâmetro ( $d$ , Å), distância (Å) e ângulo ( $\alpha$ , grau) de ligação,  $E_{strain}$  (eV/átomo) e  $E_{gap}$  (eV) para os nanotubos *armchair* dupla-camada puros e de interface. Os átomos numerados como 1 e 2 referem-se aos átomos da camada interna, 3 e 4 aos átomos da camada externa.

	DWZnONT	DWGaNNT	ZnOGaNNT	GaNZnONT
	<i>armchair</i>			
<b>d</b>	20,12	20,59	20,68	18,87
<b>Zn<sub>1</sub>-O<sub>1</sub></b>	1,88	-	-	1,85
<b>Zn<sub>2</sub>-O<sub>1</sub></b>	1,89	-	-	1,89
<b>Zn<sub>3</sub>-O<sub>3</sub></b>	2,03	-	2,02	-
<b>Zn<sub>3</sub>-O<sub>4</sub></b>	2,13	-	2,13	-
<b>Zn<sub>1</sub>-O<sub>3</sub></b>	2,17	-	-	-
<b>Zn<sub>3</sub>-O<sub>1</sub></b>	2,19	-	-	-
<b>Ga<sub>1</sub>-N<sub>1</sub></b>	-	1,86	1,88	-
<b>Ga<sub>2</sub>-N<sub>1</sub></b>	-	1,83	1,85	-
<b>Ga<sub>3</sub>-N<sub>3</sub></b>	-	1,98	-	2,01
<b>Ga<sub>3</sub>-N<sub>4</sub></b>	-	2,15	-	2,06
<b>Ga<sub>1</sub>-N<sub>3</sub></b>	-	2,13	-	-
<b>Ga<sub>3</sub>-N<sub>1</sub></b>	-	2,13	-	-
<b>Zn-N</b>	-	-	2,17	2,20
<b>Ga-O</b>	-	-	2,15	2,17
<b><math>\alpha_{O2-Zn1-O1}</math></b>	133,82	-	-	142,19
<b><math>\alpha_{Zn1-O1-Zn2}</math></b>	113,08	-	-	108,99
<b><math>\alpha_{Zn4-O3-Zn3}</math></b>	116,52	-	110,32	-
<b><math>\alpha_{O3-Zn3-O4}</math></b>	121,74	-	124,83	-
<b><math>\alpha_{N2-Ga1-N1}</math></b>	-	127,80	116,51	-
<b><math>\alpha_{Ga1-N1-Ga2}</math></b>	-	114,17	124,17	-
<b><math>\alpha_{Ga4-N3-Ga3}</math></b>	-	115,26	-	120,50
<b><math>\alpha_{N3-Ga3-N4}</math></b>	-	122,37	-	119,73
<b><math>E_s</math></b>	-0,34	0,17	-0,31	0,00
<b><math>E_{gap}</math></b>	3,49	2,94	3,59	2,91

Tabela 18: Diâmetro ( $d$ , Å), distância (Å) e ângulo ( $\alpha$ , grau) de ligação,  $E_s$  (eV/átomo) e  $E_{gap}$  (eV) para os nanotubos *zigzag* dupla-camada puros e de interface. Os átomos numerados como 1 e 2 referem-se aos átomos da camada interna, 3 e 4 aos átomos da camada externa.

	DWZnONT	DWGaNNT	ZnOGaNNT	GaNZnONT
	<i>zigzag</i>			
<b>d</b>	19,72	19,73	20,26	18,90
<b>Zn<sub>1</sub>-O<sub>1</sub></b>	1,88	-	-	1,85
<b>Zn<sub>2</sub>-O<sub>1</sub></b>	1,88	-	-	1,86
<b>Zn<sub>3</sub>-O<sub>3</sub></b>	2,01	-	1,99	-
<b>Zn<sub>3</sub>-O<sub>4</sub></b>	2,11	-	2,10	-
<b>Zn<sub>1</sub>-O<sub>3</sub></b>	2,16	-	-	-
<b>Zn<sub>3</sub>-O<sub>1</sub></b>	2,18	-	-	-
<b>Ga<sub>1</sub>-N<sub>1</sub></b>	-	1,87	1,88	-
<b>Ga<sub>2</sub>-N<sub>1</sub></b>	-	1,84	1,86	-
<b>Ga<sub>3</sub>-N<sub>3</sub></b>	-	1,95	-	1,99
<b>Ga<sub>3</sub>-N<sub>4</sub></b>	-	2,09	-	2,07
<b>Ga<sub>1</sub>-N<sub>3</sub></b>	-	2,13	-	-
<b>Ga<sub>3</sub>-N<sub>1</sub></b>	-	2,12	-	-
<b>Zn-N</b>	-	-	2,17	2,18
<b>Ga-O</b>	-	-	2,14	2,15
<b><math>\alpha_{O2-Zn1-O1}</math></b>	124,60	-	-	127,07
<b><math>\alpha_{Zn1-O1-Zn2}</math></b>	109,99	-	-	105,04
<b><math>\alpha_{Zn4-O3-Zn3}</math></b>	116,33	-	113,66	-
<b><math>\alpha_{O3-Zn3-O4}</math></b>	126,48	-	131,90	-
<b><math>\alpha_{N2-Ga1-N1}</math></b>	-	122,59	120,90	-
<b><math>\alpha_{Ga1-N1-Ga2}</math></b>	-	113,79	117,16	-
<b><math>\alpha_{Ga4-N3-Ga3}</math></b>	-	115,87	-	118,14
<b><math>\alpha_{N3-Ga3-N4}</math></b>	-	127,39	-	122,62
<b><math>E_s</math></b>	-0,33	0,01	-0,31	0,04
<b><math>E_{gap}</math></b>	3,36	2,84	3,61	2,74

De modo geral, os nanotubos puros e de interface não sofrem deformações estruturais, mantendo as distâncias e ângulos de ligação em  $\sim 1,99$  Å e  $\sim 127^\circ$ , respectivamente. A distância entre as camadas é, em média, 2,17 Å, porém a ligação Zn-N é 0,03 Å maior que a ligação Ga-O. Em geral, os nanotubos de GaN possuem diâmetro maior que os nanotubos de ZnO. Para ambas as quiralidades, a camada externa determina o diâmetro dos nanotubos, como consequência, o diâmetro dos nanotubos GaNZnONT são maiores que os nanotubos ZnOGaNNT.

O cálculo da  $E_{strain}$  mostrou que os nanotubos *armchair* e *zigzag* DWZnONT apresentam energias próximas, sugerindo que podem ser enrolados (e obtidos) da mesma forma, assim como os nanotubos *single-walled* apresentados no Capítulo 06. Entretanto, o nanotubo *zigzag* DWGaNNT apresentou menor energia que o nanotubo *armchair*, mostrando que para os nanotubos de GaN neste diâmetro, a quiralidade *zigzag* é mais fácil de ser obtida do que a *armchair*. Para ambas as quiralidades, os nanotubos que apresentam o ZnO na

camada externa, ou seja, ZnOGaNNTs, podem ser obtidos mais facilmente que GaNZnONT por apresentarem  $E_{strain}$  menores.

A camada externa também determina a energia do *band gap*. Como pode ser visto nas Figuras 65 e 66 das estruturas de bandas, os nanotubos com camada externa de ZnO apresentam *band gap* direto entre os pontos  $\Gamma$  e valores próximos a  $E_{gap}$  do nanotubo de ZnO puro – DWZnONT. Já os nanotubos com camada externa de GaN apresentam valores próximos ao nanotubo DWGaNNT, porém somente o nanotubo *armchair* GaNZnONT apresenta *band gap* indireto entre os pontos  $\Gamma$ -X. Portanto, as  $E_{gaps}$  para os GaNZnONTs são menores que para os ZnOGaNNTs para ambas as quiralidades, sendo as diferenças entre as  $E_{gaps}$  do ZnOGaNNT e GaNZnONT de 0,68 eV e 0,87 eV para *armchair* e *zigzag*, respectivamente.

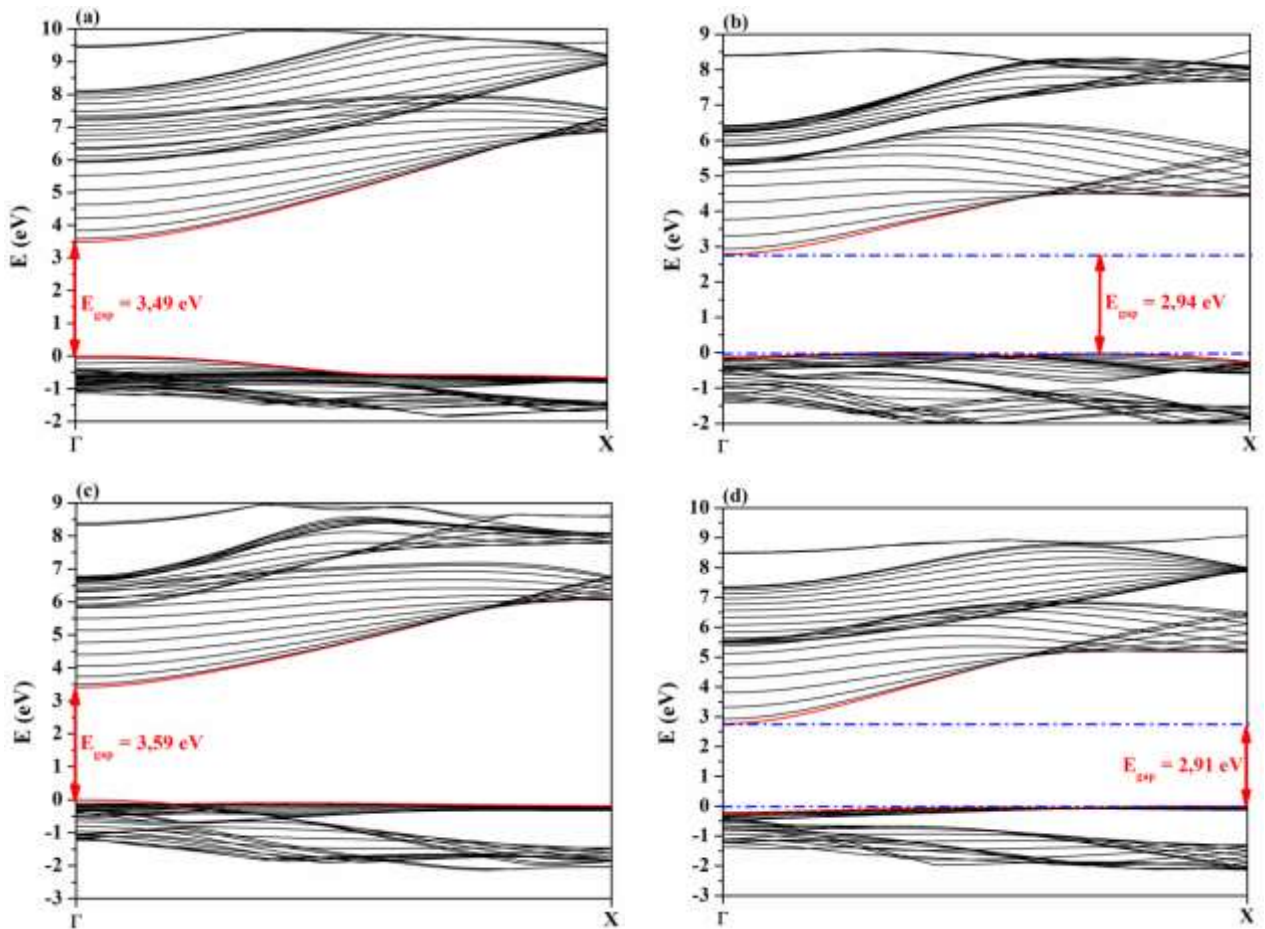


Figura 65: Estruturas de Bandas dos nanotubos *armchair* (a) DWZnONT, (b) DWGaNNT, (c) ZnOGaNNT e (d) GaNZnONT.



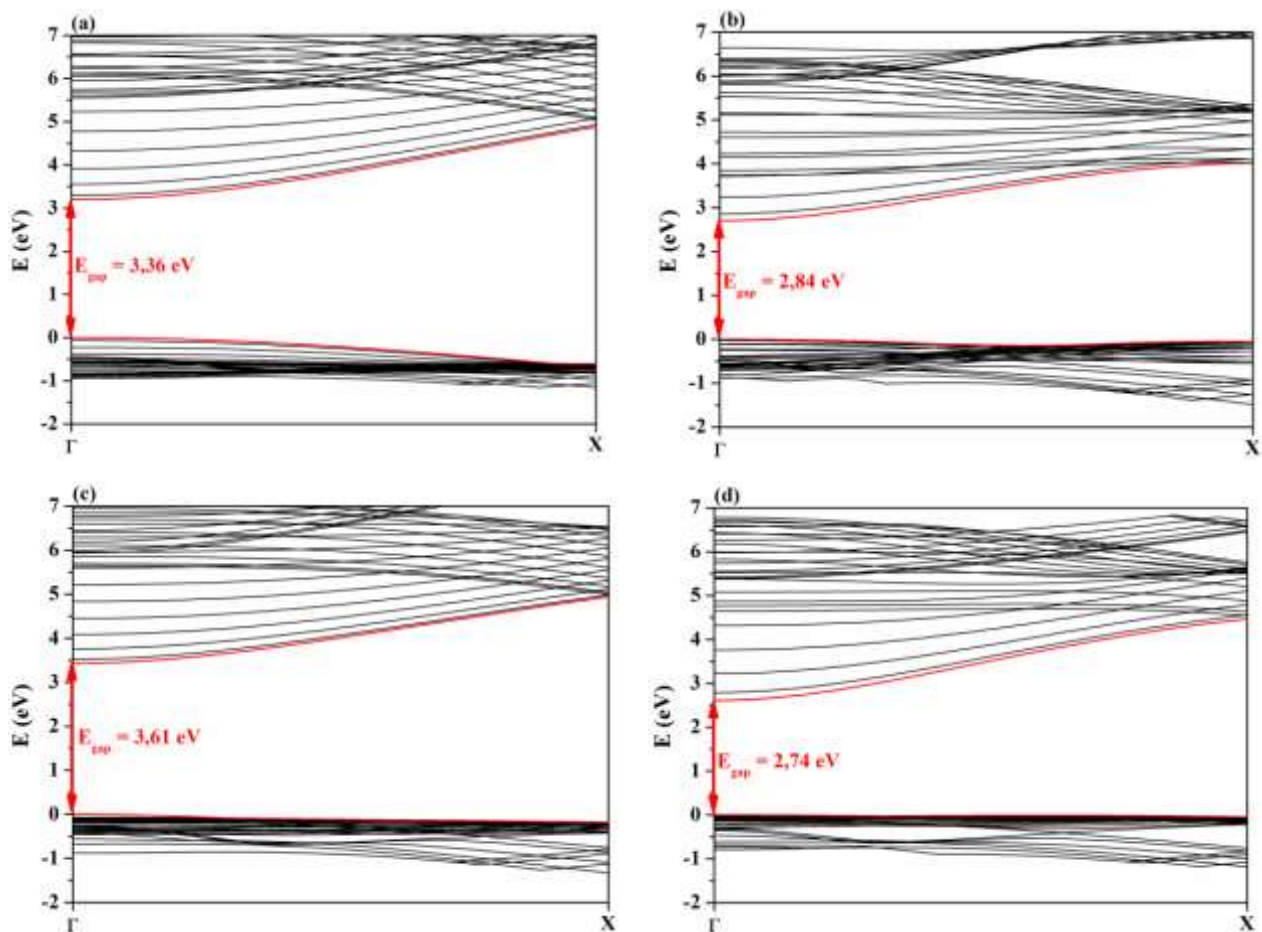


Figura 66: Estruturas de Bandas dos nanotubos *zigzag* (a) DWZnONT, (b) DWGaNNNT, (c) ZnOGaNNNT e (d) GaNZnONT.

O mecanismo de alinhamento de bandas também foi utilizado para o estudo da interface ZnO/GaN para a superfície (0001) e nanotubos de dupla camada (Figura 67). Assim como o obtido para o *bulk*, e superfícies apolares, a superfície (0001) e os nanotubos *armchair* e *zigzag* correspondem à interface do tipo-II. A superfície (0001) e nanotubos *armchair* e *zigzag* apresentaram  $E_{gap}$  efetiva de 3,53 eV, 2,48 eV e 2,39 eV, respectivamente. A superfície (0001) apresenta diferença de energia entre as bandas de valência ZnO e GaN de 0,63 eV, valor próximo ao obtido experimentalmente por Hong e colaboradores (Hong *et al.*, 2001), 0,80 eV. Já a interface ZnO/GaN dos nanotubos apresentaram diferença de energia entre as bandas de valência e bandas de condução de 1,01 eV e 0,46 eV, 0,97 eV e 0,45 eV, para *armchair* e *zigzag*, respectivamente.

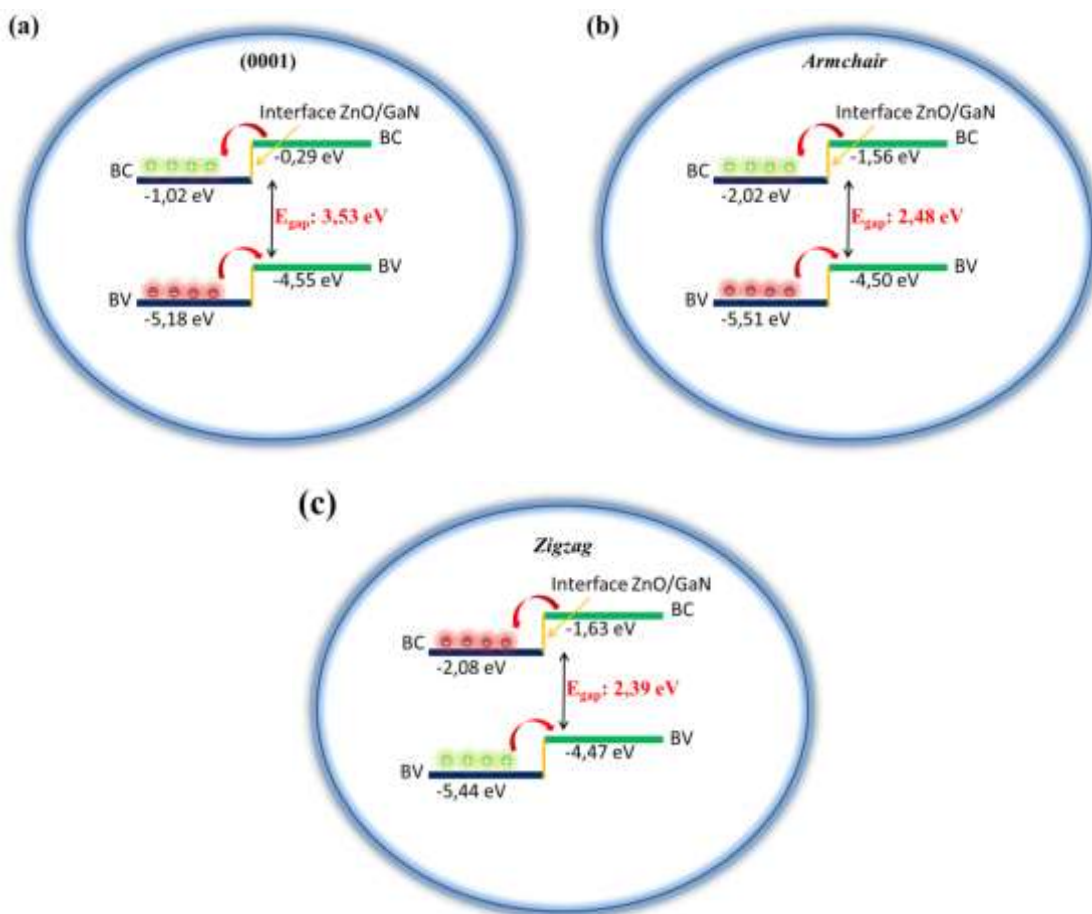


Figura 67: Representação esquemática do alinhamento de bandas previsto para a interface ZnO/GaN para (a) superfície (0001), (b) nanotubo *armchair* e (c) nanotubo *zigzag* de dupla camada.

Para confirmar o tipo da interface existente e como ocorre a transferência de elétron na interface dos nanotubos *armchair* e *zigzag* ZnO/GaN, a densidade de estados foi obtida (Figura 68). De acordo com a DOS, os átomos pertencentes à camada externa são os que mais contribuem nas bandas de valência e condução tanto para o DWZnONT, quanto para o DWGaNT, para as duas quiralidades analisadas. Os nanotubos de dupla camada mantêm a contribuição característica do ZnO e GaN, com os átomos de oxigênio e nitrogênio contribuindo na banda de valência com os orbitais  $p_x p_y$ , e átomos de zinco e gálio contribuindo na banda de condução com os orbitais  $3d_{(x^2-y^2)}$  e  $p_x p_y$ , respectivamente. Para os nanotubos de interface, os átomos de nitrogênio são os que mais contribuem na banda de valência e os átomos de zinco e gálio das camadas externas são os que mais contribuem na banda de condução. Assim, esta análise confirma a grande influência que a camada externa apresenta na condução eletrônica.

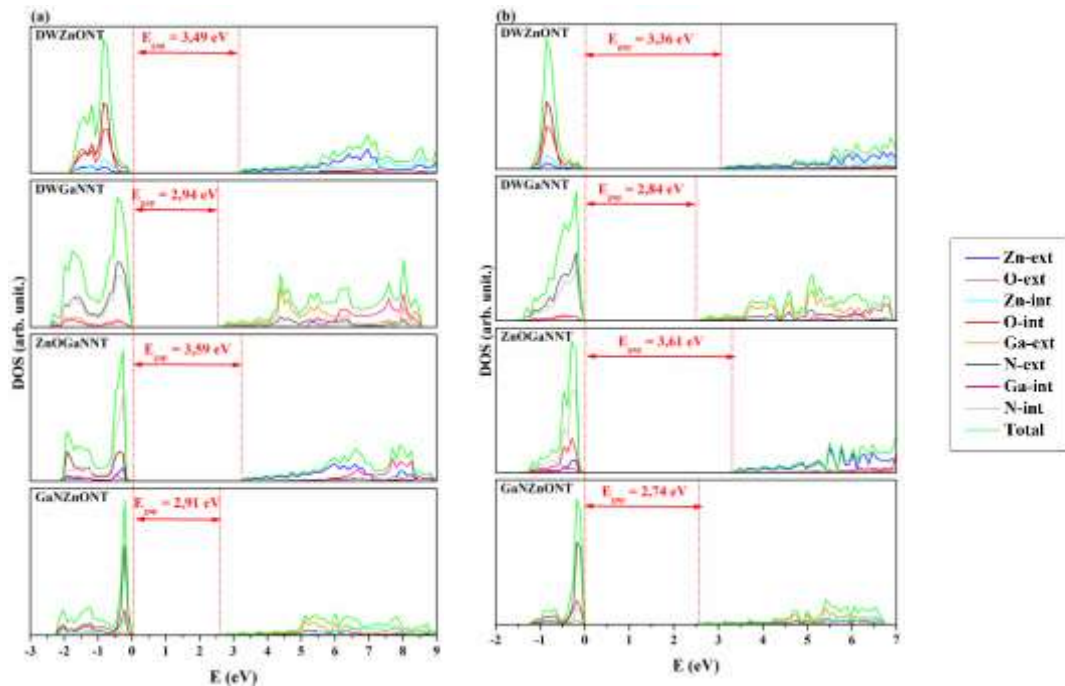


Figura 68: Densidade de estados para os nanotubos de interface (a) *armchair* e (b) *zigzag*.

Para os nanotubos ZnOGaNT, os átomos de nitrogênio são os que apresentam a maior contribuição na banda de valência e os átomos de zinco na banda de condução, sendo assim, a transição eletrônica ocorre entre N-Zn, sendo esta transição característica do tipo-II, assim como previsto pelo alinhamento de bandas. Porém, para os nanotubos GaNZnONT, a transição ocorre entre os átomos de nitrogênio (com maior contribuição na banda de valência) e gálio (com maior contribuição na banda de condução) da camada externa, sendo estes pertencentes ao tipo-I. Portanto, assim como observado para o estudo das superfícies, o mecanismo de alinhamento de bandas previu apenas uma forma como poderia ocorrer a transferência de elétrons e subestimou a  $E_{gap}$  calculada para as interfaces correspondentes ao tipo-II.

Assim como o observado para as superfícies  $(10\bar{1}0)$  e  $(11\bar{2}0)$ , os nanotubos *armchair* e *zigzag* também sofrem influência do material da camada externa com relação a  $E_{gap}$  e região de emissão no espectro eletromagnético. Para ambos os nanotubos DWZnONT e ZnOGaNT, e emissão será observada na faixa do UVA (~315-380 nm), para os nanotubos *armchair* e *zigzag*. Já para os nanotubos DWGaNT e GaNZnONT, será violeta (~380-435 nm) para *armchair* e azul (~435-500 nm) para *zigzag*. Portanto, no caso dos nanotubos não importa somente a camada externa, mas também a quiralidade dos nanotubos, o que pode ser importante para a aplicação em LEDs de diferentes colorações.

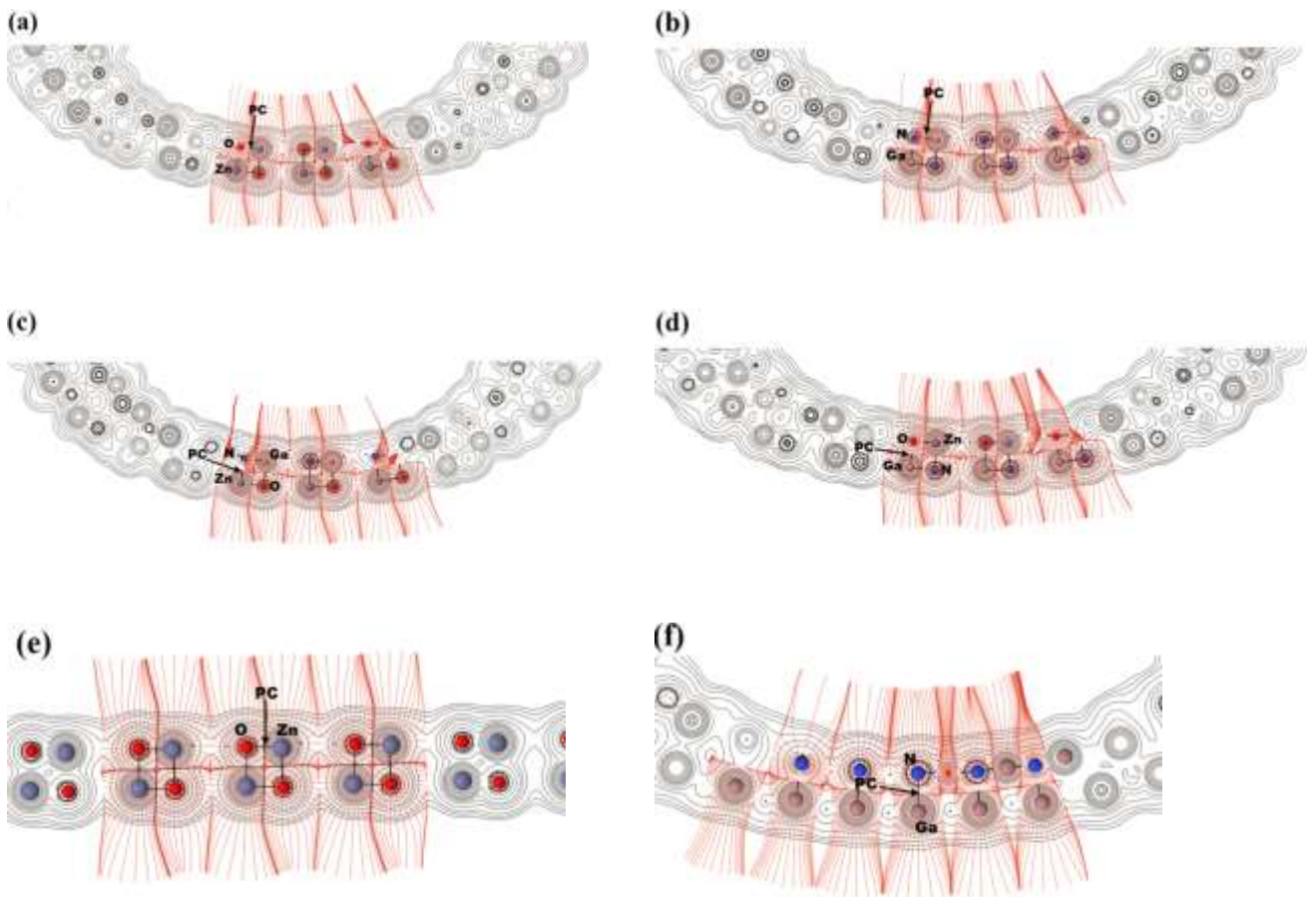
Hong e colaboradores (Hong *et al.*, 2009) sintetizaram nanotubos de ZnO/GaN, com ZnO sendo a camada interna, e mostraram que o *band gap* óptico está entre 3,0-3,6 eV, assim, a faixa de emissão no espectro eletromagnético se encontra entre o UVA e o violeta. Comparando com os dados teóricos obtidos, a quiralidade *armchair* pode ser a obtida por Hong, já que o *band gap* teórico obtido foi de 2,91 eV e a faixa de emissão no espectro eletromagnético é o violeta.

As propriedades topológicas para os nanotubos puros e de interface foram analisadas e os valores estão dispostos na Tabela 19. Assim como observado para as superfícies, as ligações Zn-O e Ga-N são do tipo transitória, embora as ligações Ga-N sejam, em média, 38% mais covalentes que as ligações Zn-O. O mesmo comportamento foi observado para os nanotubos com interface. As ligações Ga-N e Zn-N tem um caráter covalente mais acentuado que as ligações Zn-O e Ga-O, embora as ligações Zn-N, para ambos os nanotubos e de ambas as quiralidades, apresentem uma densidade eletrônica maior. No geral, as ligações dos nanotubos de interface *armchair* e *zigzag* são do tipo transitória, e apresentam valores das propriedades topológicas bem próximas.

Tabela 19: Análise topológica da densidade eletrônica ( $\rho(r)$ ), Laplaciano ( $\nabla^2\rho$ ), razão  $|V|/G$ , grau da ligação ( $H/\rho(r)$ ) e cargas de Bader para os nanotubos, todos em unidade atômica. As distâncias de ligação do átomo com relação ao PC estão descritas em Å.

<i>armchair</i>												
	DWZnONT		DWGaNT		ZnOGaNT				GaZnONT			
	Zn <sub>1</sub> -O <sub>1</sub>	Zn <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	Ga <sub>1</sub> -N <sub>1</sub>	Ga <sub>1</sub> -N <sub>2</sub>	Zn-O	Zn-N	Ga-O	Ga-N	Ga-N	Ga-O	Zn-N	Zn-O
$d_{PC-Zn}$	0,92	1,02	-	-	1,02	1,03	-	-	-	-	1,04	0,92
$d_{PC-O}$	0,97	1,11	-	-	1,11	-	1,13	-	-	1,14	-	0,97
$d_{PC-Ga}$	-	-	0,88	0,95	-	-	1,02	0,90	0,98	1,02	-	-
$d_{PC-N}$	-	-	0,95	1,04	-	1,15	-	0,97	1,08	-	1,16	-
$\rho$	0,10	0,06	0,13	0,09	0,08	0,06	0,06	0,14	0,08	0,06	0,06	0,10
$\nabla^2\rho$	0,61	0,24	0,53	0,26	0,37	0,20	0,20	0,43	0,18	0,18	0,18	0,06
$V/G$	1,06	1,09	1,20	1,29	1,06	1,23	1,19	1,22	1,35	1,19	1,24	1,06
$H/\rho$	-0,09	-0,11	-0,26	-0,29	-0,11	-0,22	-0,19	-0,22	-0,28	-0,18	-0,24	-0,09
<i>zigzag</i>												
	DWZnONT		DWGaNT		ZnOGaNT				GaZnONT			
	Zn <sub>1</sub> -O <sub>1</sub>	Zn <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	Ga <sub>1</sub> -N <sub>1</sub>	Ga <sub>1</sub> -N <sub>2</sub>	Zn-O	Zn-N	Ga-O	Ga-N	Ga-N	Ga-O	Zn-N	Zn-O
$d_{PC-Zn}$	0,92	1,01	-	-	1,01	1,02	-	-	-	-	1,03	0,91
$d_{PC-O}$	0,97	1,10	-	-	1,09	-	1,01	-	-	1,13	-	0,95
$d_{PC-Ga}$	-	-	0,90	0,99	-	-	1,13	0,90	0,99	1,02	-	-
$d_{PC-N}$	-	-	0,97	1,09	-	1,14	-	0,98	1,09	-	1,15	-
$\rho$	0,10	0,06	0,12	0,07	0,06	0,06	0,06	0,11	0,08	0,06	0,06	0,10
$\nabla^2\rho$	0,62	0,26	0,44	0,17	0,27	0,20	0,20	0,42	0,16	0,20	0,19	0,67
$V/G$	1,06	1,09	1,21	1,36	1,09	1,22	1,19	1,22	1,36	1,19	1,23	1,06
$H/\rho$	-0,10	-0,10	-0,25	-0,29	-0,10	-0,22	-0,19	-0,26	-0,28	-0,19	-0,23	-0,10

Os mapas das trajetórias traçadas pelo Laplaciano aplicado a densidade eletrônica dos nanotubos puros e de interface estão dispostos na Figura 68. Assim como o observado para as superfícies, os átomos de N possuem um volume iônico maior que os átomos de O, como pode ser visto na Figura 69. Os átomos das camadas internas possuem um volume iônico menor que os átomos das camadas externas. Como pode ser visto pela trajetória do Laplaciano, há uma densidade eletrônica em direção à cavidade dos nanotubos. De modo geral, os nanotubos de interface não apresentam uma modificação significativa em relação às ligações presentes nos nanotubos puros, assim como não há uma modificação significativa na trajetória, Laplaciano aplicado a densidade eletrônica ou volume iônico dos átomos.



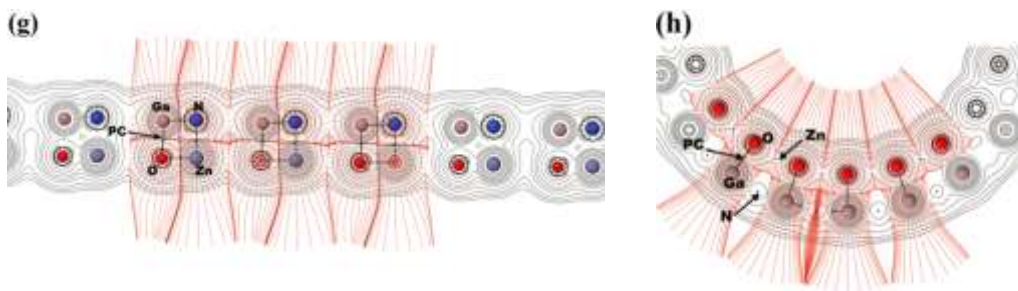


Figura 69: Mapas do Laplaciano aplicado a densidade eletrônica ( $\nabla^2\rho$ ) com suas respectivas trajetórias e pontos críticos das ligações (a) *armchair* ZnO, (b) *armchair* GaN, (c) *armchair* ZnOGaNNT, (d) *armchair* GaNZnONT, (e) *zigzag* ZnO, (f) *zigzag* GaN, (g) *zigzag* ZnOGaNNT e (h) *zigzag* GaNZnONT.

## Conclusões

Para todas as morfologias, o alinhamento de bandas para a interface ZnO/GaN do *bulk*, superfícies e nanotubos mostrou que a interface é do tipo-II, com a transição eletrônica ocorrendo entre os átomos de Ga e N na banda de valência para os átomos de Zn e O na banda de condução, com uma energia de *band gap* efetiva variando de 1,87 eV a 3,53 eV.

O estudo da interface das superfícies (10 $\bar{1}$ 0) e (11 $\bar{2}$ 0) mostrou que a superfície (10 $\bar{1}$ 0) é a mais estável, e também apresenta a menor  $E_{gap}$ , quando o ZnO constitui a camada externa. A DOS obtida para todas as interfaces mostrou que seis dos nove modelos analisados pertencem ao tipo-I, para ambas as superfícies, com a transição ocorrendo entre os átomos de O da banda de valência e Zn da banda de condução ou entre os átomos de N da banda de valência e Ga da banda de condução.

Para os nanotubos *armchair* e *zigzag*, o estudo da interface mostrou que os nanotubos de dupla camada apresentam uma grande influência da camada externa, tanto para a energia *strain* como para a energia do *band gap*, tanto para os nanotubos puros quanto para os de interface. Os nanotubos de ZnO apresentaram  $E_{strain}$  menores que os nanotubos de GaN, e os nanotubos com ZnO na camada externa são mais fáceis de serem obtidos. O estudo da DOS para os nanotubos com interface mostrou que a transição eletrônica nos nanotubos ZnOGaNNT ocorre entre os átomos de N e Zn, sendo esta transição do tipo-II. Já os nanotubos GaNZnONT, a transição ocorre entre os átomos de N e Ga da camada externa, sendo estes pertencentes ao tipo-I.



Com este estudo foi possível identificar as diversas modificações nas propriedades do ZnO e GaN ocasionadas pela interface entre estes dois materiais que possuem propriedades tão similares. O estudo das interfaces das superfícies mostrou que se o GaN pertence as camadas externas a energia do *band gap* é maior do que quando o ZnO está exposto. Já no caso dos nanotubos de interface, a  $E_{gap}$  é menor quando o GaN pertence a camada externa dos nanotubos. Assim, dependendo do dispositivo eletrônico que se deseja, pode-se fazer o controle da espessura do filme, material pertencente à camada externa, e tipo de quiralidade, no caso dos nanotubos, para se obter um material com interface ZnO/GaN na  $E_{gap}$  específica. Como pôde ser visto, as interfaces ZnO/GaN podem ser utilizadas em LEDs obtendo-se diferentes colorações, que vão desde o Violeta até o Verde.

# Capítulo 8: Considerações Finais

No presente trabalho, *bulk*, superfícies e nanotubos do óxido de zinco na fase wurtzita foram analisados de acordo com suas propriedades estruturais, eletrônicas, mecânicas, vibracionais e topológicas. As propriedades foram estudadas utilizando cálculos DFT aplicando-se o funcional híbrido B3LYP e funções de base *all-electron*,

A análise das propriedades do *bulk* mostrou que a ligação Zn-O é do tipo transitória, com um caráter covalente acentuado, devido aos valores apresentados pela densidade eletrônica, Laplaciano e grau de ligação. As constantes elásticas calculadas para o *bulk* confirmaram que há resistência à deformação da estrutura ao longo da direção *z*, sendo que as respostas piezoelétricas direta e inversa são mais satisfatórias nessa direção.

O estudo da pressão hidrostática aplicada sobre o *bulk* de ZnO mostrou que o material torna-se ainda mais rígido ao longo da direção *z*, em contrapartida, as respostas piezoelétricas direta e inversa se intensificam. De acordo com o estudo das cargas de Bader e Hirshfeld, foi confirmado que o efeito piezoelétrico é dado pela aproximação dos átomos em função da pressão aplicada e não de acordo com as transferências de carga.

A influência do dopante nas propriedades eletrônicas foi analisada com a dopagem do *bulk* com átomos de manganês e alumínio. Assim, observou-se que com a dopagem de  $\text{Mn}^{2+}$  a  $E_{gap}$  diminui, enquanto que com a adição de átomos de Al, ocorre o aumento da  $E_{gap}$ , confirmando o efeito *Burstein–Moss* observado experimentalmente.

Após a análise do *bulk*, as superfícies  $(10\bar{1}0)$ ,  $(11\bar{2}0)$  e  $(0001)$  foram estudadas em função de suas energias de superfície e propriedades eletrônicas. Os cálculos de energia de superfície mostraram que as superfícies apolares  $(10\bar{1}0)$  e  $(11\bar{2}0)$  são mais estáveis que a superfície polar  $(0001)$ ; sendo a superfície  $(10\bar{1}0)$  a mais estável e que apresenta o menor valor de  $E_{gap}$ .

A partir da monocamada da superfície  $(0001)$  foram obtidos os nanotubos *armchair*, *zigzag* e *quiral*. A estabilidade e formação dos nanotubos foram analisadas e foi possível concluir que as três quiralidades de nanotubos podem ser obtidas e aplicadas indistintamente para nanotubos com diâmetro acima de 20 Å. Com o aumento do diâmetro dos nanotubos, a estrutura e  $E_{gap}$  apresentaram valores similares aos observados para a monocamada da superfície  $(0001)$ , o que também foi observado com relação às propriedades topológicas. Com a análise vibracional, foi apontado que é possível diferenciar as quiralidades através dos espectros de Infravermelho e Raman, e com isso dar subsídios a futuros trabalhos



experimentais. Cabe ressaltar que não há relatos de trabalhos anteriores que utilizaram este nível de teoria para nanotubos com diâmetros semelhantes e que realizaram um estudo que abrangesse não só as propriedades estruturais e eletrônicas, como a análise das propriedades vibracionais e topológicas.

A fim de estudar a aplicação dos nanotubos *armchair* e *zigzag* como sensores de gás, a simulação de adsorção de moléculas de NH<sub>3</sub> foi realizada. Conforme as moléculas são adsorvidas à superfície externa dos nanotubos, a estrutura do nanotubo se deforma e torna-se menor com a saturação de moléculas adsorvidas. Pela energia de adsorção, foi confirmado que os nanotubos são capazes de adsorver moléculas de NH<sub>3</sub>. Posteriormente, também foi confirmado pelos modos vibracionais da ligação Zn-N. As análises topológicas mostraram que pontes de hidrogênio são formadas entre os átomos de N e H das moléculas de amônia na adsorção ao nanotubo *armchair* e que interações do tipo van der Waals são formadas pelos átomos de H das moléculas de amônia e átomos de O da superfície do nanotubo *zigzag*. Através deste estudo foi possível confirmar que os nanotubos *armchair* e *zigzag* de ZnO podem adsorver moléculas de NH<sub>3</sub> e que, provavelmente, podem de ser utilizados como sensores de gás amônia.

O estudo da interface ZnO/GaN/ZnO e GaN/ZnO/GaN para as superfícies (10 $\bar{1}$ 0) e (11 $\bar{2}$ 0) mostrou que a superfície (10 $\bar{1}$ 0) com interface é a mais estável, mantendo a tendência da superfície pura, e que o aumento do número de camadas de GaN às superfícies (10 $\bar{1}$ 0) e (11 $\bar{2}$ 0) de ZnO, leva à um aumento nas energias de superfície e menor estabilidade. Para ambas as superfícies, o aumento do número de camadas de GaN leva a uma  $E_{gap}$  maior. A análise da DOS de todos os modelos de interface das superfícies mostrou que para os modelos (GaN)<sub>4</sub>/(ZnO)<sub>16</sub>/(GaN)<sub>4</sub>, (GaN)<sub>6</sub>/(ZnO)<sub>12</sub>/(GaN)<sub>6</sub>, (ZnO)<sub>8</sub>/(ZnO)<sub>8</sub>/(GaN)<sub>8</sub> e (ZnO)<sub>10</sub>/(GaN)<sub>4</sub>/(ZnO)<sub>10</sub>, a transição eletrônica ocorre entre os átomos de oxigênio da banda de valência e zinco da banda de condução, enquanto que os restante a transição ocorre entre N-Zn.

Por fim, o estudo da interface ZnO/GaN dos nanotubos de camada dupla *armchair* e *zigzag* mostrou que a camada externa possui uma grande influência na energia *strain* e *band gap*. Assim, os nanotubos de ZnO são os que apresentam a menor  $E_{strain}$  e, por consequência, os nanotubos com ZnO na camada externa também são os mais fáceis de serem obtidos e também apresentam a maior  $E_{gap}$ . Além disso, a DOS mostrou que a transição ocorre sempre entre átomos da camada externa. Para os nanotubos ZnOGaNNT a transição ocorre entre os

átomos de nitrogênio da camada interna para os átomos de zinco da camada externa. Já para os nanotubos GaNZnONT, a transição ocorre entre N-Ga da camada externa.

A utilização dos modelos de interface ZnO/GaN para as superfícies e nanotubos em LEDs foi proposto como um tipo de aplicação devido a faixa de emissão no espectro eletromagnético, com faixa de emissão do violeta ao verde.

O mecanismo de alinhamento de bandas também foi utilizado para o estudo da interface ZnO/GaN para o *bulk*, superfícies e nanotubos e mostrou que para todas as morfologias a transição eletrônica é do tipo-II, ocorrendo entre átomos de Ga ou N da banda de valência para átomos de Zn ou O da banda de condução. Porém, comparando os resultados com os obtidos com o alinhamento de bandas com a análise da DOS para os modelos de interface, conclui-se que o mecanismo de alinhamento de bandas nem sempre prevê de forma correta a transição eletrônica, sendo que em alguns casos, como ocorre com a superfície  $(10\bar{1}0)$   $(\text{GaN})_4/(\text{ZnO})_{16}/(\text{GaN})_4$ , ou nanotubo GaNZnONT, que mostraram um comportamento tipo-I pela análise da DOS, mas que pelo alinhamento deveriam ser tipo-II.

Com o presente estudo foi possível investigar as propriedades estruturais, eletrônicas, vibracionais e topológicas de três possíveis morfologias do óxido de zinco na fase wurtzita: *bulk*, superfície e nanotubo, e explorar possíveis aplicações e modificações apresentando o estudo do *bulk* dopado com metais, *bulk* como um material piezoelétrico em função da pressão, superfícies e nanotubos com interfaces e nanotubos como sensores de gás. Apesar de nosso empenho em compreender o máximo de suas propriedades e aplicações, entendemos que nem todas as possibilidades foram exploradas, então seguem algumas perspectivas futuras de trabalhos:

- Estudo das constantes elásticas e piezoelétricas das superfícies e nanotubos com interface ZnO/GaN;
- Estudo da influência das interfaces na adsorção de moléculas;
- Adsorção de moléculas gasosas à superfície externa de nanotubos de dupla camada;
- Estudo da adsorção de moléculas de  $\text{NH}_3$  ao nanotubo *quiral*;
- Análise das propriedades estruturais e eletrônicas de superfícies e nanotubos porosos de ZnO de camada simples e dupla;
- Estudo de adsorção de moléculas orgânicas na cavidade dos nanotubos.

## Bibliografia

AHMED, F. *et al.* Morphological evolution between nanorods to nanosheets and room temperature ferromagnetism of Fe-doped ZnO nanostructures. *CrystEngComm*, v. 14, 2012.

ALECU, I. M. *et al.* Computational Thermochemistry: Scale Factor Databases and Scale Factors for Vibrational Frequencies Obtained from Electronic Model Chemistries. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 6, n. 9, 2010.

AN, W. *et al.* Adsorption of O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, NH<sub>3</sub>, and NO<sub>2</sub> on ZnO nanotube: A density functional theory study. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, n. 15, p. 5747-5755, 2008.

ANDRÉS, J. *et al.* Effects of surface stability on the morphological transformation of metals and metal oxides as investigated by first-principles calculations. *Nanotechnology*, v. 26, n. 40, 2015.

ARGUELLO, C. A. *et al.* FIRST-ORDER RAMAN EFFECT IN WURTZITE-TYPE CRYSTALS. *Physical Review*, v. 181, n. 3, 1969.

ASLAM, M. *et al.* A highly selective ammonia gas sensor using surface-ruthenated zinc oxide. *Sensors and Actuators a-Physical*, v. 75, n. 2, 1999.

ATKINS, P.; JONES, L. *Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Porto Alegre: Bookman, 2001. 914.

BADER, R. F. W. *Atoms in Molecules - A Quantum Theory*. Oxford: Oxford University Press, 1990.

BADER, R. F. W. The Role of Atoms in Molecules. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, v. 207, 1994.

BADER, R. F. W. Why Define Atoms in Real-space. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 49, n. 3, 1994.

BAIMA, J. *et al.* Beryllium Oxide Nanotubes and their Connection to the Flat Monolayer. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, n. 24, 2013.

BAO, J.; *et al.* Broadband ZnO Single-Nanowire Light-Emitting Diode. *NanoLetters*, v. 6, n. 8, 2006.

BARHOUM, A. *et al.* Synthesis, growth mechanism, and photocatalytic activity of Zinc oxide nanostructures: porous microparticles versus nonporous nanoparticles. *Journal Materials Science*, v. 52, 2017.

BATEMAN, T. B. Elastic Moduli of Single-Crystal Zinc Oxide. *Journal of Applied Physics*, v. 33, n. 11, 1962.

BECKE, A. D. Density-functional Thermochemistry .3. The Role of Exact Exchange. *Journal of Chemical Physics*, v. 98, n. 7, 1993.

BEN DKHIL, S. *et al.* P-type semiconductor surfactant modified zinc oxide nanorods for hybrid bulk heterojunction solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 159, 2016.

BERNARDINI, F. *et al.* Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides. *Physical Review B*, v. 56, n. 16, 1997.

BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekl. *Annals of Physics*, v. 84, n. 20, 1927.

BORNSTEIN, L. Numerical Data and Function Relationships: Sciences and Technology. Berlin: Springer, 1979. Part III.

BREDOW, T. *et al.* Electronic and magnetic structure of ScMnO<sub>3</sub>. *Physica Status Solidi B- Basic Solid State Physics*, v. 243, n. 2, 2006.

BUNDESMANN, C. *et al.* Infrared dielectric functions and crystal orientation of a-plane ZnO thin films on r-plane sapphire determined by generalized ellipsometry. *Thin Solid Films*, v. 455, 2004.

BURKE, K.; WAGNER, L. O. DFT in a Nutshell. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2012.

BURSTEIN, E. Anomalous Optical Absorption Limit in InSb. *Physical Review*, v. 93, 1954.

CALLEJA, J. M.; CARDONA, M. Resonant Raman scattering in ZnO. *Physical Review B*, v. 16, n. 8, 1977.

CARLOTTI, G. *et al.* Brillouin-Scattering Determination of the Whole Set of Elastic-Constants of a Single Transparent Film of Hexagonal Symmetry. *Journal of Physics-Condensed Matter*, v. 7, n. 48, 1995.

CARLOTTI, G. *et al.* Acoustic Investigation of the Elastic Properties of ZnO Films. Applied Physics Letters, v. 51, n. 23, 1987.

CASARIN, M. *et al.* A comparative study of the NH<sub>3</sub> chemisorption on ZnO(1010) and Cu<sub>2</sub>O(111) non-polar surfaces. Chemical Physics Letters, v. 300, n. 3-4, 1999.

CASARIN, M. *et al.* A LCAO-LDF Study of CO and NH<sub>3</sub> Chemisorption on ZnO(0001). Surface Science, v. 307, 1994.

CASARIN, M. *et al.* Coordination Chemistry of CO and NH<sub>3</sub> ON ZnO(0001) - A Molecular Cluster Study of the CO and NH<sub>3</sub> Bonding Interaction with a d<sup>10</sup> Ion. Surface Science, v. 303, n. 1-2, 1994.

CATTI, M. *et al.* Full piezoelectric tensors of wurtzite and zinc blende ZnO and ZnS by first-principles calculations. Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 64, n. 11, 2003.

CHEN, T.-Y. *et al.* Characteristics of ZnO nanorods-based ammonia gas sensors with a cross-linked configuration. Sensors and Actuators B-Chemical, v. 221, 2015.

CHEN, Y. F. *et al.* Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c-plane sapphire: Growth and characterization. Journal of Applied Physics, v. 84, n. 7, 1998.

COSKUN, C. *et al.* Radiation hardness of ZnO at low temperatures. Semiconductor Science and Technology, v. 19, n. 6, 2004.

D'AMICO, N. R. *et al.* First-Principles Calculations of Clean and Defected ZnO Surfaces. Journal of Physical Chemistry C, v. 116, n. 40, 2012.

DAI, S. X. *et al.* Piezoelectric constants for ZnO calculated using classical polarizable core-shell potentials. Nanotechnology, v. 21, n. 44, 2010.

DALCORSO, A. *et al.* Ab-initio Study of Piezoelectricity and Spontaneous Polarization in ZnO. Physical Review B, v. 50, n. 15, 1994.

DAMASCELLI, A. Probing the Electronic Structure of Complex Systems by ARPES. Physica Scripta T, v. 109, 2004.

DAMEN, T. C. *et al.* Raman Effect in Zinc Oxide. Physical Review, v. 142, n. 2, 1966.

- DE BROGLIE, L. Researches on the theory quanta. *Annals of Physics*, v. 3, 1925.
- DECREMPS, F. *et al.* Pressure dependence of wurtzite ZnO structure. *High Pressure Research*, v. 22, n. 2, 2002.
- DECREMPS, F. *et al.* Local structure of condensed zinc oxide. *Physical Review B*, v. 68, n. 10, 2003.
- DECREMPS, F. *et al.* High-pressure Raman spectroscopy study of wurtzite ZnO. *Physical Review B*, v. 65, n. 9, 2002.
- DESGRENIERS, S. High-density phases of ZnO: Structural and compressive parameters. *Physical Review B*, v. 58, n. 21, 1998.
- DIAS, J. J. C. T. *Química Quântica Fundamentos e Métodos*. Porto: 1982. 448.
- DOLL, K. Analytical stress tensor and pressure calculations with the CRYSTAL code. *Molecular Physics*, v. 108, n. 3-4, 2010.
- DOVESI, R. *et al.* Hartree-Fock study of lithium hydride with the use of a polarizable basis set. *Journal Physical Review B*, v. 29, 1983.
- DOVESI, R. *et al.* CRYSTAL14: A Program for the Ab Initio Investigation of Crystalline Solids. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 114, n. 19, 2014.
- DULUB, O., U.KRESSE, G. Novel Stabilization Mechanism on Polar Surfaces: ZnO(0001)-Zn. *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, v. 90, n. 1, 2003.
- ERBA, A. *et al.* Elastic properties of six silicate garnet end members from accurate ab initio simulations. *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 41, n. 2, 2014.
- FOCK, V. Zur vorstehenden bemerkung des Herrn E. Schrödinger. *Zeitschrift fur Physik*, v. 70, 1931.
- GATTI, C. Chemical bonding in crystals: new directions. *Zeitschrift Fur Kristallographie*, v. 220, n. 5-6, 2005.
- GIRARD, R. T. *et al.* Electronic structure of ZnO(0001) studied by angle-resolved photoelectron spectroscopy. *Surface Science*, v. 373, n. 2-3, 1997.

GOLDBERGER, J. *et al.* ZnO nanowire transistors. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 1, 2005.

GOMES, M. C. *et al.* Thermodynamic and electronic study of Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>N films. A theoretical study. *Surface Science*, v. 605, 2011.

GREENE, L. E. *et al.* General route to vertical ZnO nanowire arrays using textured ZnO seeds. *Nano Letters*, v. 5, n. 7, 2005.

HARTREE, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. I. Theory and methods. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, v. 24, 1928.

HARTREE, D. R. The calculation of atomic structures. New York: John Wiley, 1957.

HEISENBERG, W. The physical principles of the quantum theory. New York: Dover, 1930.

HILL, N. A.; WAGHMARE, U. First-principles study of strain-electronic interplay in ZnO: Stress and temperature dependence of the piezoelectric constants. *Physical Review B*, v. 62, n. 13, 2000.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review B*, v. 136, n. 3B, 1964.

HONG, S. K. *et al.* Band alignment at a ZnO/GaN (0001) heterointerface. *APPLIED PHYSICS LETTERS*, v. 78, 2001.

HONG, Y. J. *et al.* Structural and optical characteristics of GaN/ZnO coaxial nanotube heterostructure arrays for light-emitting device applications. *New Journal of Physics*, v. 11, 2009.

HU, J. Q. *et al.* Thermal reduction route to the fabrication of coaxial Zn/ZnO nanocables and ZnO nanotubes. *Chemistry of Materials*, v. 15, n. 1, 2003.

HUDA, M. N. *et al.* Electronic structure of ZnO:GaN compounds: Asymmetric bandgap engineering. *Physical Review B*, v. 78, n. 19, 2008.

IJIMA, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature*, v. 354, n. 6348, 1991.

IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell Carbon Nanotubes of 1-nm Diameter. *Nature*, v. 364, n. 6439, 1993.

JAFFE, J. E.; HESS, A. C. Hartree-Fock study of Phase-changes in ZnO at High-pressure. *Physical Review B*, v. 48, n. 11, 1993.

JAFFE, J. E. et al. LDA and GGA calculations for high-pressure phase transitions in ZnO and MgO. *Physical Review B*, v. 62, n. 3, 2000.

JEONG, S.; KIM, H. Enhanced performance characteristics of n-ZnO/p-GaN heterojunction light-emitting diodes by forming excellent Ohmic contact to p-GaN. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 39, 2015.

KARZEL, H. et al. Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures. *Physical Review B*, v. 53, n. 17, 1996.

KASPAR, T. C. et al. ZnO/Sn:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnO/CdTe band offsets for extremely thin absorber photovoltaics. *Applied Physics Letters*, v. 99, n. 26, 2011.

KIM, S. B. et al. Large-Scale Synthesis of Vertically Aligned ZnO Hexagonal Nanotube-Rod Hybrids Using a Two-Step Growth Method. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 96, n. 11, 2013.

KOBIAKOV, I. B. Elastic, Piezoelectric and Dielectric-Properties of ZnO and CdS Single-Crystals in a Wide-Range of Temperatures. *Solid State Communications*, v. 35, n. 3, 1980.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, v. 140, n. 4A, 1965.

KONG, X. Y. et al. Metal-semiconductor Zn-ZnO core-shell nanobelts and nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, n. 2, 2004.

KUANG, A. et al. Ab initio investigation of the adsorption of atomic and molecular hydrogen on AlN nanotubes. *Applied Surface Science*, v. 346, 2015.

KUMAR, B.; KIM, S. W. Energy harvesting based on semiconducting piezoelectric ZnO nanostructures. *Nano Energy*, v. 1, n. 3, 2012.

LACIVITA, V. et al. Zinc oxide nanotubes: An ab initio investigation of their structural, vibrational, elastic, and dielectric properties. *Journal of Chemical Physics*, v. 138, n. 21, 2013.



LANDOLT-BÖRNSTEIN. Group III: Solid State Physics, Low Frequency Properties of Dielectric Crystals: Piezoelectric, Pyroelectric and Related Constants Berlin: Springer, 1993.

LAW, M. *et al.* Nanowire dye-sensitized solar cells. *Nature Materials*, v. 4, n. 6, 2005.

LEE, C. H. *et al.* GaN/ZnO Nanotube Heterostructure Light-Emitting Diodes Fabricated on Si. *Ieee Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, v. 17, n. 4, 2011.

LEE, C. T. *et al.* Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron-Density. *Physical Review B*, v. 37, n. 2, 1988.

LEE, J. D. *Química Inorgânica Não tão Concisa*. 5. Edgard Blucher, 2000.

LEI, J. *et al.* First-principles simulations of two dimensional electron gas near the interface of ZnO/GaN (0001) superlattice. *Physics Letters A*, v. 379, n. 38, 2015.

LEVINE, I. N. *Quantum Chemistry*. 5 edition. New Jersey: Prentice Hall, 2000.

LEY, L. *et al.* Total Valence-Band Densities of States of III-V and II-VI Compounds from X-ray Photoemission Spectroscopy. *Physical Review B*, v. 9, n. 2, 1974.

LI, R. *et al.* Tunable surface acoustic wave device based on acoustoelectric interaction in ZnO/GaN heterostructures. *Applied Physics Letters*, v. 107, n. 7, 2015.

LI, R. *et al.* Fabrication of ZnO@TiO<sub>2</sub> Core-Shell Nanotube Arrays as Three-Dimensional Anode Material for Lithium Ion Batteries. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 8, n. 9, 2013.

LI, T. M. *et al.* Controllable preferential-etching synthesis of ZnO nanotube arrays on SiO<sub>2</sub> substrate for solid-phase microextraction. *Analyst*, v. 135, n. 10, 2010.

LIMA, R. C. *et al.* Toward an understanding of intermediate- and short-range defects in ZnO single crystals. A combined experimental and theoretical study. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 112, n. 38, 2008.

LIU, X. F. *et al.* The structure and multifunctional behaviors of Mn-ZnO/Mn-ZnS nanocompo sites. *Ceramics International*, v. 40, n. 9, 2014.

LIU, Z.-Q. *et al.* Electrochemical synthesis of ZnO/CdTe core-shell nanotube arrays for enhanced photoelectrochemical properties. *Electrochimica Acta*, v. 98, 2013.

MAEDA, K. *et al.* GaN : ZnO solid solution as a photocatalyst for visible-light-driven overall water splitting. *Journal of the American Chemical Society*, v. 127, n. 23, 2005.

MAHMOUD, A. *et al.* Low-temperature phase of BaTiO<sub>3</sub>: Piezoelectric, dielectric, elastic, and photoelastic properties from ab initio simulations. *Physical Review B*, v. 89, n. 4, 2014.

MARTINS, J. B. L. *et al.* The interaction of H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub> on ZnO surfaces: an Oniom Study. *Chemical Physics Letters*, v. 400, n. 4-6, 2004.

MARTINSON, A. B. F. *et al.* ZnO nanotube based dye-sensitized solar cells. *Nano Letters*, v. 7, n. 8, 2007.

MAUL, J. *et al.* Thermal properties of the orthorhombic CaSnO<sub>3</sub> perovskite under pressure from ab initio quasi-harmonic calculations. *Theoretical Chemistry Accounts*, v. 135, n. 2, 2016.

MILOWSKA, K. Z. Influence of Carboxylation on Structural and Mechanical Properties of Carbon Nanotubes: Composite Reinforcement and Toxicity Reduction Perspectives. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, n. 47, 2015.

MILOWSKA, K. Z. *et al.* Ab-initio Study of Structural, Mechanical and Electronic Properties of Functionalized Carbon Nanotubes. In: IHN, T.; ROSSLER, C., *et al* (Ed.). *Physics of Semiconductors*, v.1566, 2013.

MILOWSKA, K. Z.; MAJEWSKI, J. A. Elastic properties of functionalized carbon nanotubes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 15, n. 34, 2013.

MILOWSKA, K. Z.; MAJEWSKI, J. A. Functionalization of carbon nanotubes with -CH<sub>n</sub>, -NH<sub>n</sub> fragments, -COOH and -OH groups. *Journal of Chemical Physics*, v. 138, n. 19, 2013.

MIRNEZHAD, M. *et al.* Effects of hydrogen adsorption on mechanical properties of chiral single-walled zinc oxide nanotubes. *Journal of Applied Physics*, v. 111, n. 1, 2012.

MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Cryst.*, v. 44, 2011.

MOON, J. Y. *et al.* Synthesis and Formation Mechanism of ZnO Nanotubes via an Electrochemical Method. *Korean Journal of Metals and Materials*, v. 49, n. 5, 2011.

MORIMOTO, T. *et al.* Infrared spectra of ammonia adsorbed on zinc oxide. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 80, n. 5, 1976.

MORKOÇ, H. *et al.* Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies. *Journal of Applied Physics*, v. 76, n. 3, 1994.

MORKOÇ, H.; ÖZGÜR, Ü. *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. Federal Republic of Germany: Wiley-VHC, 2009.

MOSS, T. S. The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide. *Proceedings of the Physical Society*, v. 67, n. 10, 1954.

NANTO, H. *et al.* Zinc-Oxide Thin-Film Ammonia Gas Sensors with High-Sensitivity and Excellent Selectivity. *Journal of Applied Physics*, v. 60, n. 2, 1986.

NOEL, Y. *et al.* Performance of various Hamiltonians in the study of the piezoelectric properties of crystalline compounds: The case of BeO and ZnO. *Physical Review B*, v. 66, n. 21, 2002.

NOEL, Y. *et al.* Polarization properties of ZnO and BeO: An ab initio study through the Berry phase and Wannier functions approaches. *Physical Review B*, v. 65, n. 1, 2002.

NYE, J. F. *Physical Properties of Crystals*. New York: Dover Publication, 1957.

OSTENDORF, F. T., S.REICHLING, M. Atomic scale evidence for faceting stabilization of a polar oxide surface. *PHYSICAL REVIEW B*, v. 77, n. 4, 2008.

OZAWA, K.; EDAMOTO, K. Photoelectron spectroscopy study of ammonia adsorption on ZnO(10 $\bar{1}$ 0). *Surface Review and Letters*, v. 9, n. 2, 2002.

OZGUR, U. *et al.* A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, v. 98, n. 4, 2005.

OZGUR, U. *et al.* ZnO Devices and Applications: A Review of Current Status and Future Prospects. *Proceedings of the Ieee*, v. 98, n. 7, 2010.

PAN, H.; ZHANG, Y. W. GaN/ZnO superlattice nanowires as photocatalyst for hydrogen generation: A first-principles study on electronic and magnetic properties. *Nano Energy*, v. 1, n. 3, 2012.

PANDEY, R. *et al.* Ab-initio Study of High-Pressure Phase-Transition in GaN. Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 55, n. 11, 1994.

PELLICER-PORRES, J. *et al.* High-pressure study of the infrared active modes in wurtzite and rocksalt ZnO. Physical Review B, v. 84, n. 12, 2011.

PERDEW, J. P. *et al.* Atoms, molecules, solids and surfaces: applications of the generalized approximation for exchange and correlation. Physical Review B. 46: 6671 1992.

PERGER, W. F. *et al.* Ab-initio calculation of elastic constants of crystalline systems with the CRYSTAL code. Computer Physics Communications, v. 180, n. 10, 2009.

QU, X. *et al.* Electronic Structure and Optical Properties of Al-Doped ZnO. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, v. 11, n. 11, 2011.

QU, X. *et al.* Thermoelectric properties and electronic structure of Al-doped ZnO. Solid State Communications, v. 151, n. 4, 2011.

R. Dovesi, *et al.* Ab-initio approach to molecular-crystals - a periodic Hartree-Fock study of crystalline urea. Journal of Chemical Physics, v. 12, n. 92, 1990.

RAJALAKSHMI, R.; ANGAPPANE, S. Effect of thickness on the structural and optical properties of sputtered ZnO and ZnO:Mn thin films. Journal of Alloys and Compounds, v. 615, 2014.

RESTA, R. Macroscopic Polarization in Crystalline Dielectrics - The Geometric Phase Approach. Reviews of Modern Physics, v. 66, n. 3, 1994.

ROOTHAAN, C. C. J. New developments in molecular orbital theory. Reviews of Modern Physics, v. 23, n. 2, 1951.

ROUT, C. S. *et al.* Hydrogen and ethanol sensors based on ZnO nanorods, nanowires and nanotubes. Chemical Physics Letters, v. 418, n. 4-6, 2006.

SAITO, S. *et al.* Gas sensing characteristic of porous ZnO and Pt/ZnO ceramics. Journal of the American Ceramic Society, v. 68, n. 1, 1985.

SAITTA, A. M.; DECREMPS, F. Unifying description of the wurtzite-to-rocksalt phase transition in wide-gap semiconductors: The effect of d electrons on the elastic constants. Physical Review B, v. 70, n. 3, 2004.

SCHROER, P. *et al.* 1st-Principles Calculation of the Electronic-Structures of the Wurtzite Semiconductors ZnO and ZnS. *Physical Review B*, v. 47, n. 12, 1993.

SCHUMM, M. *et al.* Secondary phase segregation in heavily transition metal implanted ZnO. *Journal of Applied Physics*, v. 105, 2009.

SERRANO, J. *et al.* Pressure dependence of the lattice dynamics of ZnO: An ab initio approach. *Physical Review B*, v. 69, n. 9, 2004.

SETYAWAN, W.; CURTAROLO, S. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *Computational Materials Science*, v. 49, n. 2, 2010.

SHACKELFORD, J. F. *Ciências dos Materiais*. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2008.

SHEN, X. *et al.* Wire versus tube: Stability of small one-dimensional ZnO nanostructures. *Nano Letters*, v. 7, n. 8, 2007.

SHI, R. *et al.* Growth of flower-like ZnO on ZnO nanorod arrays created on zinc substrate through low-temperature hydrothermal synthesis. *Applied Surface Science*, v. 264, 2013.

SLATER, J. C. Atomic shielding constants. *Physical Review*, v. 36, 1930.

SOCI, C. *et al.* ZnO Nanowire UV Photodetectors with High Internal Gain. *NanoLetters*, v. 7, n. 4, 2007.

SONG, J. H. *et al.* Elastic property of vertically aligned nanowires. *Nano Letters*, v. 5, n. 10, 2005.

STRAUMAL, B. B. *et al.* Ferromagnetism of nanostructured zinc oxide films. *Physics of Metals and Metallography*, v. 113, n. 13, 2012.

SUN, Y. *et al.* Synthesis of aligned arrays of ultrathin ZnO nanotubes on a Si wafer coated with a thin ZnO film. *Advanced Materials*, v. 17, n. 20, 2005.

SUZUKI, T. T. *et al.* Surface segregation of W doped in ZnO thin films. *Surface Science*, v. 625, 2014.

SÁGHI-SZABÓ, G.; COHEN, R. E. First-Principles Study of Piezoelectricity in PbTiO<sub>3</sub>. *Physical Review Letters*, v. 80, n. 10, 1998.

TOKAREV, E. E. et al. Elastic, Dielectric, and Piezoelectric Properties of Zincite in the 4.2–800°K Temperature Range: *Soviet Physical Solid State*, 1975.

TORBRÜGGE, S. *et al.* Stabilization of Zinc-Terminated ZnO(0001) by a Modified Surface Stoichiometry. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, n. 12, 2009.

TRSIC, M.; PINTO, M. F. S. *Química Quântica: Fundamentos e Aplicações*. Barueri: Manole, 2009.

TSUBOI, M.; WADA, A. Optically Active Lattice Vibrations in Wurtzite-Type Crystals of Zinc Oxide and Cadmium Sulfide. *Journal of Chemical Physics*, v. 48, n. 6, 1968 1968.

TU, Z. C.; HU, X. Elasticity and piezoelectricity of zinc oxide crystals, single layers, and possible single-walled nanotubes. *Physical Review B*, v. 74, n. 3, 2006.

VALTINER, M. *et al.* Preparation and characterisation of hydroxide stabilised ZnO(0001)-Zn-OH surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 9, n. 19, 2007.

VENGER, E. F. *et al.* Anisotropy of the ZnO Single-Crystal Reflectivity in the Region of Residual Rays. *Physica Status Solidi B-Basic Research*, v. 188, n. 2, 1995.

VESELY, C. J. *et al.* UV Photoemission Measurements of Upper d Levels in IIB-VIA Compounds. *Physical Review B*, v. 5, n. 6, 1972.

WANDER, A. S. *et al.* Stability of Polar Oxide Surfaces. *Physical Review Letters*, v. 86, n. 17, 2001.

WANG, B. *et al.* The stability and electronic structure of single-walled ZnO nanotubes by density functional theory. *Nanotechnology*, v. 18, n. 34, 2007.

WANG, B.; YA-PU, Z. A Density Functional Study of Zinc Oxide Elastic Properties Under High Pressure IUTAM Symposium on Surface Effects in the Mechanics of Nanomaterials and Heterostructures, v. 31, p. 229-245, 2013.

WANG, J. X. et al. Hydrothermally grown oriented ZnO nanorod arrays for gas sensing applications. *Nanotechnology*, v. 17, n. 19, 2006.

WU, G. S. *et al.* Controlled synthesis of ZnO nanowires or nanotubes via sol-gel template process. *Solid State Communications*, v. 134, n. 7, 2005.

WULFF, G. Z. Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Krystallflagen. *Zeitschrift für Kristallographie und Mineralogie*, v. 34, 1901.

XING, Y. J. *et al.* Optical properties of the ZnO nanotubes synthesized via vapor phase growth. *Applied Physics Letters*, v. 83, n. 9, 2003.

XU, W. Z. *et al.* Quasi-aligned ZnO nanotubes grown on Si substrates. *Applied Physics Letters*, v. 87, n. 9, 2005.

YAN, J. F. *et al.* Growth and properties of ZnO nanotubes grown on Si(111) substrate by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, v. 280, n. 1-2, 2005.

YANG, T. *et al.* Room-temperature ferromagnetic Mn-doped ZnO nanocrystal synthesized by hydrothermal method under high magnetic field. *Materials Science and Engineering: B*, v. 170, n. 1-3, 2010.

YU, Q. *et al.* Fabrication and optical properties of large-scale ZnO nanotube bundles via a simple solution route. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, n. 47, 2007.

ZAOUI, A.; SEKKAL, W. Pressure-induced softening of shear modes in wurtzite ZnO: A theoretical study. *Physical Review B*, v. 66, n. 17, 2002.

ZERNER, C. Analytic atomic wave function. *Physical Review*, v. 36, n. 51-56, 1930.

ZHANG, G. H. *et al.* A comprehensive picture in the view of atomic scale on piezoelectricity of ZnO tunnel junctions: The first principles simulation. *Aip Advances*, v. 6, n. 6, 2016.

ZHANG, H. *et al.* First-principles study of electronic structures and photocatalytic activity of low-Miller-index surfaces of ZnO. *Journal of Applied Physics*, v. 113, n. 3, Jan 21 2013. ISSN 0021-8979. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000313670600076 >.

ZHANG, H. *et al.* Effects of polar and nonpolar on band structures in ultrathin ZnO/GaN type-II superlattices. *Solid State Communications*, v. 221, 2015.

ZHANG, Y. *et al.* Structural and electronic properties of ZnO/GaN heterostructured nanowires from first-principles study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 18, n. 4, 2016.

ZHOU, Z. *et al.* Size- and surface-dependent stability, electronic properties, and potential as chemical sensors: Computational studies on one-dimensional ZnO nanostructures. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, n. 36, 2008.

ZHU, Z. *et al.* Theoretical study on electronic and electrical properties of nanostructural ZnO. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 47, n. 4, 2008.



# Apêndice A: Funções de Base

## *Zinco: 86-411d31G*

30 8

0 0 8 2.0 1.0

417016.5 0.00023

60504.2 0.00192

12907.9 0.01101

3375.74 0.04978

1018.11 0.16918

352.55 0.36771

138.19 0.40244

57.851 0.14386

0 1 6 8.0 1.0

1079.2 -0.00620 0.00889

256.52 -0.07029 0.06384

85.999 -0.13721 0.22039

34.318 0.26987 0.40560

14.348 0.59918 0.41370

4.7769 0.32239 0.34974

0 1 4 8.0 1.0

60.891 0.00679 -0.00895

25.082 -0.08468 -0.03333

10.620 -0.34709 0.08119

4.3076 0.40633 0.56518

0 1 1 2.0 1.0

1.6868 1.0 1.0

0 1 1 0.0 1.0

0.62679 1.0 1.0

0 1 1 0.0 1.0

0.15033 1.0 1.0

0 3 4 10.0 1.0

57.345 0.02857

16.082 0.15686

5.3493 0.38663

1.7548 0.47766

0 3 1 0.0 1.0

0.51592 1.0

## **Zinco: TZVP**

30 14

0 0 8 2.0 1.0

405924.31028 0.00022442017483

60846.955735 0.00174020866260

13847.343092 0.00905133395650

3919.6158551 0.03681734144500

1276.3594167 0.12004850256000

458.67254435 0.28576057621000

178.28725246 0.41087462062000

70.612192837 0.21816962456000

0 0 4 2.0 1.0

443.88077950 -0.02493427498400

137.55875267 -0.11817955766000

22.268083479 0.55367318468000

9.5217310606 0.52628934936000

0 0 2 2.0 1.0

14.874114065 -0.22929955254000

2.4647517612 0.71135484742000

0 0 1 2.0 1.0

1.0113272200 1.00000000000000

0 0 1 0.0 1.0

0.322980200 1.00000000000000

0 0 1 0.0 1.0

0.1016731100 1.00000000000000

0 2 6 6.0 1.0

2205.3508534 0.00233562404480

522.35300699 0.01903102263400

167.73055542 0.08995575867500

62.670045373 0.26113248631000

25.109749456 0.42348448173000

10.225142681 0.24618926885000

0 2 3 6.0 1.0

40.713442521 -0.03002966759200

5.6247090696 0.55575254864000

2.2279949116 0.95581013442000

0 2 1 0.0 1.0

1.1601141800 1.00000000000000

0 2 1 0.0 1.0

0.2624550000 1.00000000000000

0 3 4 10.0 1.0

88.554315311 0.01272817001500

25.721525557 0.07939449984300

9.1278367624 0.24491506805000

3.4312364064 0.40390526479000

0 3 1 0.0 1.0

1.1861283200 1.00000000000000

0 3 1 0.0 1.0

0.4308920600 1.00000000000000

0 4 1 0.0 1.0

2.6140000000 1.00000000000000

### ***Oxigênio: 8-411d1***

8 5  
0 0 8 2.0 1.0  
8020.0 0.00108  
1338.0 0.00804  
255.4 0.05324  
69.22 0.1681  
23.90 0.3581  
9.264 0.3855  
3.851 0.1468  
1.212 0.0728  
0 1 4 6.0 1.0  
49.43 -0.00883 0.00958  
10.47 -0.0915 0.0696  
3.235 -0.0402 0.2065  
1.217 0.379 0.347  
0 1 1 0.0 1.0  
0.4520495 1.0 1.0  
0 1 1 0.0 1.0  
0.1678880 1.0 1.0  
0 3 1 0.0 1.0  
0.4509895 1.0

### ***Oxigênio: 6-2111d1G***

8 6  
0 0 6 2.0 1.0  
8588.5000000 0.00189515  
1297.2300000 0.0143859  
299.2960000 0.0707320  
87.3771000 0.2400010  
25.6789000 0.5947970  
3.7400400 0.2808020  
0 1 2 6. 1.0  
42.1175000 0.1138890 0.0365114  
9.6283700 0.9208110 0.2371530  
0 1 1 0. 1.0  
2.8533200 -0.00327447 0.8197020  
0 1 1 0. 1.0  
0.8982 1.0000000 1.0000000  
0 1 1 0. 1.0  
0.272 1.0000000 1.0000000  
0 3 1 0. 1.0  
1.25 1.0000000

## ***Oxigênio: TZVP***

8 8

0 0 6 2.0 1.0

27032.382631 0.00021726302465

4052.3871392 0.00168386621990

922.32722710 0.00873956162650

261.24070989 0.03523996880800

85.354641351 0.11153519115000

31.035035245 0.25588953961000

0 0 2 2.0 1.0

12.260860728 0.39768730901000

4.9987076005 0.24627849430000

0 0 1 0.0 1.0

1.0987136000 1.0000000000000000

0 0 1 0.0 1.0

0.3565870100 1.0000000000000000

0 2 4 4.0 1.0

63.274954801 0.0060685103418

14.627049379 0.0419125758240

4.4501223456 0.1615384108800

1.5275799647 0.3570695131100

0 2 1 0.0 1.0

0.5489735000 1.0000000000000000

0 2 1 0.0 1.0

0.1858671100 1.0000000000000000

0 3 1 0.0 1.0

0.2534621300 1.0000000000000000

***Nitrogênio: 6-21G\****

7 4  
0 0 6 2.0 1.0  
4150.0 0.001845  
620.1 0.01416  
141.7 0.06863  
40.34 0.2286  
13.03 0.4662  
4.47 0.3657  
0 1 2 5.0 1.0  
5.425 -0.4133 0.238  
1.149 1.224 0.859  
0 1 1 0.0 1.0  
0.2832 1.0 1.0  
0 3 1 0.0 1.0  
0.8 1.0 1.0

***Nitrogênio: TZVP***

7 8  
0 0 6 2.0 1.0  
19730.800647 0.00021887984991  
2957.8958745 0.00169607088030  
673.22133595 0.00879546035380  
190.68249494 0.03535938260500  
62.295441898 0.11095789217000  
22.654161182 0.24982972552000  
0 0 2 2.0 1.0  
8.9791477428 0.4062389614800  
3.6863002370 0.2433821717600  
0 0 1 0.0 1.0  
0.7865398200 1.00000000000000  
0 0 1 0.0 1.0  
0.2677997200 1.00000000000000  
0 2 4 3.0 1.0  
49.200380510 0.0055552416751  
11.346790537 0.0380523797230  
3.4273972411 0.1495367102900  
1.1785525134 0.3494930523000  
0 2 1 0.0 1.0  
0.3780331700 1.00000000000000  
0 2 1 0.0 1.0  
0.1473661500 1.00000000000000  
0 3 1 0.0 1.0  
0.3612294900 1.00000000000000

***Hidrogênio: 5-11G\****

1 4  
0 0 5 1.0 1.0  
120.0 0.000267  
40.0 0.002249  
12.8 0.006389  
4.0 0.032906  
1.2 0.095512  
0 0 1 0.0 1.0  
0.5 1.0  
0 0 1 0.0 1.0  
0.13 1.0  
0 2 1 0.0 1.0  
0.3 1.0

***Hidrogênio: TZVP***

1 4  
0 0 3 1.0 1.0  
34.061341000 0.00602519780  
5.1235746000 0.04502109400  
1.1646626000 0.20189726000  
0 0 1 0.0 1.0  
0.4157455100 1.00000000000  
0 0 1 0.0 1.0  
0.1795111000 1.00000000000  
0 2 1 0.0 1.0  
0.8000000000 1.00000000000

## ***Enxofre: TZVP***

16 10

0 0 7 2.0 1.0

60700.928104 0.00054695944225

9102.6106854 0.00422972245570

2071.4166009 0.02174782415900

586.02476821 0.08510005358900

190.55395021 0.24799128459000

67.630384260 0.46703640406000

25.127306905 0.36434587550000

0 0 3 2.0 1.0

112.57463010 0.02167004024000

34.795554217 0.09360230176000

6.5115556215 -0.26068001422000

0 0 2 2.0 1.0

3.2399032261 1.28420894350000

1.5477160881 0.66036416584000

0 0 1 0.0 1.0

0.2887335200 1.00000000000000

0 0 1 0.0 1.0

0.1153457200 1.00000000000000

0 2 5 6.0 1.0

564.36716027 0.00247967963170

133.42624379 0.01967793025000

42.468271189 0.08998000825800

15.616527580 0.25705880575000

6.1093988469 0.43515167292000

0 2 1 4.0 1.0

2.0359436000 1.00000000000000

0 2 1 0.0 1.0

0.3337928300 1.00000000000000

0 2 1 0.0 1.0

0.1155009100 1.00000000000000

0 3 1 0.0 1 0

0.5207010100 1.00000000000000

***Gálio: 86-4111d41G***

31 8  
0 0 8 2.0 1.0  
444668. 0.00023  
64576.8 0.0019  
13935.2 0.0108  
3651.66 0.049  
1099.41 0.1672  
381.106 0.3643  
149.482 0.4028  
62.817 0.1477  
0 1 6 8.0 1.0  
1155.65 -0.006 0.0088  
278.06 -0.07 0.063  
93.1902 -0.14 0.2196  
37.0948 0.2685 0.4083  
15.4816 0.6184 0.4154  
5.1517 0.3248 0.3536  
0 1 4 8.0 1.0  
70.6212 0.0067 -0.0085  
27.1784 -0.0863 -0.035  
11.4394 -0.3455 0.0849  
4.6239 0.4086 0.5583  
0 1 1 3.0 1.0  
1.8289 1.0 1.0  
0 1 1 0.0 1.0  
0.66317 1.0 1.0  
0 1 1 0.0 1.0  
0.17514 1.0 1.0  
0 3 4 10.0 1.0  
67.4273 0.0259  
18.8367 0.1495  
6.3055 0.3805  
2.1298 0.4768  
0 3 1 0. 1.0  
0.66949 1.0



# Anexo I: Produção Científica no período 2013-2017

## *Artigos publicados*

- MARANA, N. L.; CASASSA, S. M.; SAMBRANO, J. R. **Adsorption of NH<sub>3</sub> with Different Coverages on Single-Walled ZnONanotube: DFT and QTAIM Study.** The Journal of Physical Chemistry C, 2017.
- MARANA, N. L.; CASASSA, S. M.; SAMBRANO, J. R. **Piezoelectric, elastic, Infrared and Raman behavior of ZnO wurtziteunder pressure from periodic DFT calculations.** Chemical Physics, v. 485-486, p. 98-107, 2017.
- MARANA, N. L. et al. **Periodic density functional theory study of structural and electronic properties of single-walled zinc oxide and carbon nanotubes.** Journal of Solid State Chemistry. 237: 36-47 p. 2016.
- MARANA, N. L. et al. **Structural, Electronic, Vibrational and Topological Analysis of Single-Walled Zinc Oxide Nanotubes.** The Journal of Physical Chemistry C 2016.
- MARANA, N. L. et al. **Theoretical Study on Band Alignment Mechanism for the ZnO@ZnS Interface of Core-Shell Structures.** Current Physical Chemistry. 5: 327-336 p. 2015.

## *Participação em congressos e reuniões científicas*

- MARANA, N. L., Julio Ricardo Sambrano, **Structural Deformation of ZnO Nanotubes by NH<sub>3</sub> adsorption**. In 10th Congress on Electronic Structure: Principles and Applications (ESPA), 2016, Castellón de la Plana. 10th Congress on Electronic Structure: Principles and Applications (ESPA) - *poster*.
- MARANA, N. L., **A Química Teórica Aplicada ao Desenvolvimento de Novos Materiais**. In III Jornada de Química da UTFPR, 2016, Londrina. III Jornada de Química da UTFPR - *conferencista*.
- MARANA, N. L., Silvia Maria Casassa, Julio Ricardos Sambrano, **Piezoelectric Constants in Function of Pressure**. In Summer School Ab Initio in Solid State Chemistry, 2016, Torino. Summer School Ab Initio in Solid State Chemistry - *poster*.
- **Theoretical Solid State Chemistry: Theory, modelling, and simulation**. Zaragoza Scientific Center for Advanced Modeling, 2016 – *participante*.
- MARANA, N. L.; TRINDADE, N. ; BORTOLETO, J. R. R. ; Julio Ricardo Sambrano. **Experimental and Theoretical Study of a structural and electronic properties of ZnO:Al**. In: XIV Brazilian Materials Research Society, 2015, Rio de Janeiro. XIV Brazilian Materials Research Society, 2015 – *poster*.
- MARANA, N. L.; Julio Ricardo Sambrano ; Longo, E. **Study of elastic and piezoelectric constants of ZnO**. In: XIV Brazilian Materials Research Society, 2015, Rio de Janeiro. XIV Brazilian Materials Research Society, 2015 – *poster*.
- MARANA, N. L.; Julio Ricardo Sambrano. **Estudo computacional do óxido de zinco puro e dopado com metais de transição: bulk, superfícies, interfaces e nanotubos**. In: Workshop 'A Pós-Graduação em Materiais na UNESP', 2015, Bauru. Workshop "A Pós-Graduação em Materiais na UNESP", 2015 – *poster*.
- MARANA, N. L.; LA PORTA, FELIPE A. ; LIMA, R. ; Longo, E. ; Julio Ricardo Sambrano. **Structural and electronic properties analyses of ZnO doped with Mn<sup>2+</sup>**. In: Congress of Theoretical Chemists of Latin Expression, 2015, Turim/It. Congress of Theoretical Chemists of Latin Expression, 2015 – *poster*.
- MARANA, N. L.; Julio Ricardo Sambrano. **Structural, electronic and vibrational analyses of chiral ZnO nanotubes**. In: Congress of Theoretical Chemists of Latin Expression, 2015, Turim/It. Congress of Theoretical Chemists of Latin Expression, 2015 – *apresentação oral*.

- MARANA, N. L.; Julio Ricardo Sambrano ; Longo, E. **Theoretical Study of ZnO armchair nanotubes.** In: XIII Encontro da SBPMat, 2014. XIII Encontro da SBPMat, 2014 – ***apresentação oral.***
- MARANA, N. L.; V. M. Longo ; BERNARDI, M. I. B. ; HERNANDES, A. C. ; Julio Ricardo Sambrano. **Crystalline and disordered SrMoO<sub>4</sub>: a theoretical and experimental study.** In: XIII Encontro da SBPMat, 2014, João Pessoa. XIII Encontro da SBPMat, 2014 – ***poster.***