

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
MATERIAIS
CAMPUS DE BAURU

Giovanne Bruno Mantovani Pinhal

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E FUNCIONALIZAÇÃO DE
NANOTUBOS DE AlN E GaN**

**Bauru
2022**

Giovanne Bruno Mantovani Pinhal

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E FUNCIONALIZAÇÃO DE
NANOTUBOS DE AlN E GaN

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre, na Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, na área de Modelagem e Simulação.

Orientador: Prof. Dr. Julio Ricardo Sambrano

Bauru
2022

Pinhal, Giovanne Bruno Mantovani.
Propriedades Estruturais, Eletrônicas e
Funcionalização de Nanotubos de AlN e GaN / Giovanne
Bruno Mantovani Pinhal, 2022
72 f. : il.

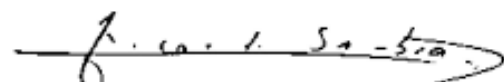
Orientador: Julio Ricardo Sambrano

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual
Paulista (Unesp). Faculdade de Ciências, 2022

1. Nanotubo. 2. DFT. 3. AlN. 4. GaN. 5.
Funcionalização de Materiais. I. Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE GIOVANNE BRUNO MANTOVANI PINHAL, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 18 dias do mês de fevereiro do ano de 2022, às 09:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de GIOVANNE BRUNO MANTOVANI PINHAL, intitulada **Propriedades estruturais, eletrônicas e funcionalização de nanotubos de AlN e GaN**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. JULIO RICARDO SAMBRANO (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Matematica / Faculdade de Ciências UNESP/Bauru, Prof. Dr. FELIPE DE ALMEIDA LA PORTA (Participação Virtual) do(a) Departamento de Química / Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR/ Londrina, Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências - UNESP/ Bauru. Após a exposição pelo mestrando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.



Prof. Dr. JULIO RICARDO SAMBRANO

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família por sempre me terem dado apoio, mesmo durante o período de pandemia que estamos vivenciando, e por diariamente perguntarem sobre a minha situação.

Ao Prof. Dr. Sambrano, por ter me guiado e proporcionado a oportunidade de realizar desde a iniciação científica até o mestrado com ele, e pela paciência/atenção de orientar-me mesmo durante os tempos difíceis.

Aos meus colegas de laboratório por terem proporcionado um ambiente de trabalho mais amigável, além dos auxílios nos problemas encontrados desde minha iniciação. Em específico à Naiara, que se dispôs a me orientar também, dando conselhos quando eu mais precisava, assim como a colaboração em diversos trabalhos.

Agradeço aos meus amigos, principalmente os que eu conheci durante a faculdade, em especial, Gabriel, Bruno e José.

À CAPES/PROEX pela bolsa de mestrado concedida (Processo 88887.371773/2019-00) e à FAPESP e CNPq pelo auxílio e financiamento da infraestrutura computacional do Laboratório de Modelagem e Simulação Molecular da Unesp, Bauru.

RESUMO

As pesquisas acerca de nanotubos têm se intensificado nos últimos anos devido as suas propriedades únicas, que os tornam candidatos naturais para muitos dispositivos. A junção de dois diferentes elementos pode formar compostos que conferem novas propriedades ou melhorar propriedades existentes associadas com um ou ambos os materiais envolvidos na composto. Ademais, em razão de seu tamanho reduzido, grande área superficial e estabilidade, os nanotubos podem ser vistos como uma alternativa aos materiais utilizados como sensores de gás. Deste modo, foram analisadas as propriedades dos nanotubos de nitreto de Alumínio e Gálio (AlN e GaN, respectivamente) de uma (SWNT) e duas camadas (DWNT), e os nanotubos compostos de duas camadas ($\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ e $\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{N}$), usando a teoria do funcional da densidade (DFT). Observamos que a emissão dos SWNTs é alterada da região UV profundo para a região azul do espectro eletromagnético na região dos nanotubos de dupla camada de GaN (DWGaNNNT). Para os nanotubos compostos, a emissão ocorre nas regiões de UVA e UVB para, respectivamente, o $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ e $\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{N}$. Analisou-se, além disso, o impacto da deformação mecânica aplicada em todos os nanotubos. Observamos também que, com a deformação pela tensão, a energia de *band gap* diminui enquanto a piezoelectricidade aumenta. De todos os nanotubos *zigzags* analisados, SWAlN, DWAlN e $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ exibiram as maiores constantes piezoelétricas. A análise de densidade eletrônica revela que os nanotubos compostos podem ser utilizados para fabricar um sensor duplo de gás seletivo e que a funcionalização, por meio de uma interface ou pela aplicação de uma tensão, pode ser usada para modular as propriedades dos materiais. Para os nanotubos *armchair*, foi verificado que o NH_3 se adsorve preferencialmente ao cátion axial da parede externa. As energias de adsorção, propriedades eletrônicas, ponto crítico de ligação e transferência de carga mostram que a fisissorção ocorre e que a interação é particularmente intensa na parede de AlN, com isso, o composto com o GaN na parede interna e o AlN na parede externa se mostraram um bom candidato para o sensor de NH_3 .

Palavras-chave: Nanotubo; DFT; AlN; GaN; Funcionalização de Materiais.

ABSTRACT

Researches on nanotubes has been intensified in recent years due to their unique properties, which make them natural candidates for many devices. The junction of two different elements can form composites imparting new properties or enhance existing properties associated with one or both starting elements. Furthermore, due to their reduced size, extended surface area and stability, nanotubes can be seen as an alternative to materials used as gas sensors. Thus, the properties of aluminum and gallium nitride (AlN and GaN, respectively) single (SWNT) and double-walled (DWNT) nanotubes and double-walled composites nanotubes ($\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ and $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$) were analyzed by using the density functional theory (DFT). We observed that the emission of single-walled nanotubes changes from deep-UV to the blue region of the electromagnetic spectrum of double-walled GaN nanotubes (DWGaNT). For the composite nanotubes, the emission occurs at UVA and UVB regions for, respectively, $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ and $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$. Also, the impact of the applied mechanical strain is investigated for all nanotubes. We also observed that with tensile strain, the band gap energy decreases while the piezoelectricity increases. Of all the zigzag nanotubes investigated, SWAIN, DWAIN, and the $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ nanotube exhibit larger piezoelectric constants. The analysis of electron density reveals that the composite nanotubes can be used to fabricate a selective dual gas sensor and that the functionalization, using an interface or by the application of strain, can be used to modulate the properties of materials. For armchair nanotubes, it was found that NH_3 adsorbs preferentially on the axial cation of the outer wall. The adsorption energies, electronic properties, bond critical points and charge transfers showed that the physisorption occurs, and the interaction is particularly intense on the AlN wall, therefore, the composite nanotube with GaN in the internal wall and AlN in the external wall showed to be a great candidate for an ammonia sensor.

Keywords: Nanotube; DFT; AlN; GaN; Materials Functionalization.

LISTA DE ABREVIATURAS

Al: Alumínio

Ga: Gálio

N: Nitrogênio

NH₃: Amônia

AlN: Nitreto de Alumínio

GaN: Nitreto de Gálio

GaN/AlN: Composto de Nitreto de Gálio com Nitreto de Alumínio

Al_xGa_{1-x}N: Composto de Nitreto de Gálio com Alumínio com uma porcentagem de x% de Alumínio e 1-x% de Gálio

E_{gap}: Energia de *band gap* do material (Intervalo de energia entre a banda de valência e a banda de condução)

SW: Monocamada

DW: Dupla Camada

Al_{0,5}Ga_{0,5}N: Nanotubo composto de Nitreto de Gálio e Alumínio, com Gálio na camada externa e Alumínio na camada interna (50% Gálio e 50% Alumínio)

Ga_{0,5}Al_{0,5}N: Nanotubo composto de Nitreto de Gálio e Alumínio, com Alumínio na camada externa e Gálio na camada interna (50% Gálio e 50% Alumínio)

SWNT: Nanotubo de Monocamada

DWNT: Nanotubo de Dupla Camada

SWAlNNT: Nanotubo de Nitreto de Alumínio de Monocamada

SWGaNNT: Nanotubo de Nitreto de Gálio de Monocamada

DWAlNNT: Nanotubo de Nitreto de Alumínio de Camada Dupla

DWGaNNT: Nanotubo de Nitreto de Gálio de Camada Dupla

DFT: Density Functional Theory (Teoria do Funcional da Densidade)

HF: Hartree-Fock

DOS: Densidade de Estados

C_{ij}: Constante elástica de índices i e j

e_{ij}: Constante piezoelétrica de índices i e j

E_{ads}: Energia de Adsorção

E_{dist}: Energia de Distorção

BCP: Ponto Crítico de Ligação

Al_{0,25}Ga_{0,75}N: Composto de Nitreto de Gálio e Alumínio com 75% de Gálio e 25% Alumínio

Al_{0,75}Ga_{0,25}N: Composto de Nitreto de Gálio e Alumínio com 75% de Alumínio e 25% Gálio

VB: Banda de Valência

CB: Banda de Condução

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
1.1. SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL E AIN E GAN	10
1.2. FUNCIONALIZAÇÃO E HETEROESTRUTURAS DE AIN/GaN	11
1.3. NANOTUBOS DE AIN E GaN E HETEROESTRUTURAS	12
1.4. NANOTUBOS DE AIN, GaN E AlGaN COMO SENSORES DE AMÔNIA	13
2. OBJETIVOS	14
3. MÉTODO E DETALHES COMPUTACIONAIS	15
3.1. MODELO COMPUTACIONAL	15
3.2. MÉTODO COMPUTACIONAL	20
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1. ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS	25
4.2. ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS	26
4.3. TENSÃO VERSUS PIEZOELETRICIDADE E ENERGIA DE <i>BAND GAP</i>	31
4.4. LIMITE DE DEFORMAÇÃO PARA OS NANOTUBOS	32
4.5. ADSORÇÃO NH ₃	36
5. CONCLUSÕES	43
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45
APÊNDICE A	54
APÊNDICE B	66
PRODUÇÃO CIENTÍFICA	69
ARTIGOS PUBLICADOS DURANTE O PERÍODO DO MESTRADO	69
TRABALHOS APRESENTADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS DURANTE O PERÍODO DO MESTRADO	71

1. INTRODUÇÃO

1.1. SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL E AIN E GAN

A tecnologia vem contribuindo cada vez mais para a integralização, facilitação e melhoramento da qualidade de vida na sociedade. Em razão disso, surge a necessidade do desenvolvimento e aprimoramento de novas técnicas, como a simulação computacional, que nos permite entender melhor os fenômenos e os materiais utilizados e aplicados no nosso dia-a-dia. Esses estudos computacionais são feitos com a ajuda de softwares desenvolvidos por diferentes grupos e pesquisas, utilizando-se da física quântica e química teórica, com o objetivo de desenvolver uma teoria que seja cada vez mais fiel ao reproduzir observações experimentais ou mesmo aquelas que ainda são desconhecidas.

Em particular, as técnicas de modelagens e simulações computacionais aplicadas ao campo do estado sólido têm sido cada vez mais utilizadas em pesquisas e desenvolvimento de novos materiais, auxiliando a compreensão dos mecanismos de funcionamento de catalisadores, células solares, capacitores, sensores de gases e entre outros (DRONSKOWSKI; FRENKING, 2008).

Dentre os novos materiais estudados, temos que os nitretos, como nitreto de alumínio e nitreto de gálio têm sido alvo de diversas pesquisas. Ambos AlN e GaN pertencem ao grupo III-V, junto ao nitreto de índio e ligas ternárias e quartenárias (T. HARDY et al., 2011). A estrutura hexagonal wurtzita é a estrutura termodinamicamente mais estável para o AlN e GaN, sendo a mais explorada do ponto de vista teórico e experimental. Ainda, em razão das suas propriedades eletrônicas, esses materiais são alvos de interesse na optoeletrônica, devido a capacidade de emissão no espectro UV (STRITE; MORKOÇ, 1992), além de serem estudados em diferentes formas nanométricas, como nanocristais, nanopartículas, nanofios e nanotubos.

O GaN é considerado um material de alta dureza, mecanicamente estável e com uma alta condutividade termal, fazendo com que dispositivos eletrônicos feitos de GaN possam superar significativamente dispositivos baseados em silício, além de possuírem baixo custo de produção (EFFICIENT POWER CONVERSION, c2022). Enquanto o AlN apresenta uma alta condutividade termal em temperaturas altas e dissipação térmica, sendo muito utilizado na indústria microeletrônica como uma barreira de condução térmica mas eletricamente isolante em dispositivos eletrônicos feitos com silício (GILLAN, 2013).

Ambos os AlN e GaN são considerados como semicondutores de *band gap* largo, com uma E_{gap} de aproximadamente de 6,3 eV (FENEBERG et al., 2010; VURGAFTMAN;

MEYER, 2003) e 3,5 eV (LEI et al., 1993; MARUSKA; TIETJEN, 1969; ZOU et al., 2007), respectivamente. Os nanotubos de AlN e GaN têm sido vistos como uma alternativa aos nanotubos de carbono, uma vez que podem substituir os nanotubos de carbono em dispositivos eletrônicos que necessitem de um semicondutor, devido ao fator de que as propriedades elétricas dos nanotubos de carbono dependem da sua quiralidade, o que é difícil de controlar experimentalmente.

1.2. FUNCIONALIZAÇÃO E HETEROESTRUTURAS DE AlN/GaN

Os grupos que trabalham com a engenharia de materiais estão cada vez mais preocupados com o desenvolvimento de novos materiais, bem como a funcionalização dos já existentes para aplicações em dispositivos específicos. A funcionalização pode ser alcançada por meio de dopagens, adsorções de átomos ou moléculas ou pela indução de defeitos na estrutura cristalina, criando materiais que são mais eficientes do que os materiais de partida. Um outro tipo de funcionalização de interesse é o desenvolvimento de uma junção de dois materiais ou elementos diferentes para a fabricação de compostos, as quais podem ter propriedades muito distintas ou semelhantes, porém melhoradas quando comparadas aos materiais separados.

Dentre os diferentes compostos, as de AlN e GaN do tipo GaN/AlN ou $Al_xGa_{1-x}N$, já são utilizadas em dispositivos eletrônicos (KIPSHIDZE et al., 2002; PAN; FENG; LIN, 2008; ZHENG et al., 2016). Estudos teóricos e experimentais têm mostrado que o teor de alumínio nesses materiais pode ser controlado para se obter uma maior eficiência para aplicações em dispositivos optoeletrônicos, em particular, dispositivos que utilizam radiação UV profunda (BAYERL et al., 2016; LI et al., 2004; NIKISHIN; HOLTZ; TEMKIN, 2005; ZHUKOVSKII et al., 2006). Verificou-se que a E_{gap} dos compostos $Al_xGa_{1-x}N$ depende da espessura da camada, bem como da concentração de átomos de Al (PÉREZ-TOMÁS et al., 2015; TANIYASU; KASU; MAKIMOTO, 2006). Ambacher et al. (1999) estabeleceram que a formação do gás de elétron bi-dimensional (2D) no GaN não dopado e heteroestruturas de AlGaIn/GaN dopadas, depende tanto dos efeitos de polarização espontânea quanto piezoelétrica. Ao introduzir efeitos de piezoeletricidade nas heteroestruturas AlGaIn/AlN/GaN, a condutância aumenta em até 165% sob compressão, com um aumento no gás de elétron da heterojunção, o qual apresenta uma ampla aplicação em transistores de alta mobilidade eletrônica e outros eletrônicos quânticos de alto desempenho (WANG et al., 2016).

Apesar de muitos estudos relatarem as diferentes heteroestruturas de GaN/AlN, até onde sabemos, apenas alguns correspondem a materiais unidimensionais, como nanofios (PIAZZA

et al., 2019), nanobastões (TANG et al., 2008) e nanotubos (LAW; GOLDBERGERL; YANG, 2004), os quais exibem um potencial significativo para aplicações em optoeletrônica, magnetismo, fotônica e catálise (EVARESTOV, 2015; LAW; GOLDBERGERL; YANG, 2004). As aplicações tecnológicas para os nanotubos podem ser muito diferentes em relação aos outros materiais unidimensionais, em particular, nanotubos com pequenos diâmetros servem como excelentes estruturas de alto desempenho que podem ser utilizados como electrocatalisadores, materiais supercondutores, dispositivos elétricos e em nanosensores (KOENIGSMANN et al., 2012).

1.3. NANOTUBOS DE AlN E GaN E HETEROESTRUTURAS

Estudos mais detalhados de nanotubos inorgânicos, entre eles, nanotubos de AlN e GaN, começaram a avançar desde a descoberta de nanotubos de carbono por Iijima e Ichihashi (1991; 1993). Os nanotubos de AlN e GaN podem ser usados em fotodetectores em nanoescala para a remoção do gás tóxico etileno-acetileno do meio ambiente e em sensores de formaldeído, além de apresentarem um potencial para a aplicação em dispositivos médicos, eletrônicos, optoeletrônicos e piezoeletrônicos. Essa aplicabilidade em larga escala pode ser atribuída às suas excepcionais propriedades dielétricas e piezoeletricas, condutividade térmica e possível capacidade de confinamento quântico (AHMADI PEYGHAN et al., 2012; ARAKAWA, 2002; ; LI et al., 2014; MORKOÇ et al., 1994; NOEI et al., 2013).

Há, inclusive, diversas pesquisas (LEE et al., 1999; PINHAL et al., 2019; ZHAO et al., 2003; ZHAO et al., 2004) que analisaram diferentes propriedades desses nanotubos de AlN e GaN, sendo algumas delas de interesse, como a baixa energia de tensão envolvida no tensionamento de uma superfície para formar um nanotubo, boa estabilidade térmica, e um aumento na E_{gap} junto ao aumento do diâmetro do nanotubo, até um diâmetro em torno de 20~35 Å, dependendo da sua quiralidade, quando a E_{gap} associada ao nanotubo converge para a da respectiva superfície.

Embora os nanotubos de AlN e GaN tenham mostrado um grande potencial para diferentes aplicações, poucos são os estudos que analisaram síntese, aplicação e funcionalização. Além disso, os nanotubos das heteroestruturas de AlN/GaN e $Al_xGa_{1-x}N$ ainda não foram sintetizados. De fato, existe apenas um estudo teórico feito por De Almeida, Kar e Piquini (2010), em que os nanotubos dos compostos $Al_xGa_{1-x}N$ e GaN/ $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 < x < 1$) foram analisados, no qual foi mostrado que os nanotubos de $Al_xGa_{1-x}N$ de monocamada exibem uma E_{gap} direta, com emissão na região do ultravioleta para todas as concentrações de Al.

As modelagens e simulações computacionais são ferramentas fundamentais para o campo da pesquisa nos últimos anos e podem ser usadas para modelar materiais funcionalizados em nível atômico, bem como para prever suas propriedades. Como relatado, as ligações químicas formadas pelas heteroestruturas mudam significativamente as propriedades em comparação com os materiais originais. Adicionalmente, as modificações estruturais produzidas pela tensão mecânica, conforme demonstrado por Fabris et al. (2018), podem aumentar sua piezoelectricidade, porém com uma redução correspondente na E_{gap} . No entanto, o presente estudo buscou analisar teoricamente as principais propriedades dos DWNTs e os compostos $Al_{0,5}Ga_{0,5}N$ e $Ga_{0,5}Al_{0,5}N$. Em particular, a piezoelectricidade e E_{gap} foram avaliadas como uma função da deformação mecânica simulada aplicada ao longo do eixo periódico dos nanotubos. Também buscamos relatar uma estimativa do limite mecânico dessas estruturas em função da deformação por estiramento.

1.4. NANOTUBOS DE AlN, GaN E AlGaN COMO SENSORES DE AMÔNIA

A amônia disponível na atmosfera não provém apenas da indústria, mas também da agricultura, da combustão de produtos químicos, motores e pela decomposição de materiais orgânicos (AMAR et al., 2011; TIMMER et al., 2005). No entanto, apesar de ser muito utilizada, a amônia é um gás tóxico e incolor muito perigoso que pode levar à morte (BRAISSANT et al., 2013; BRAUTBAR et al., 2003). De acordo com o Instituto Nacional de Saúde e Segurança Ocupacional dos Estados Unidos (NIOSH), 500 ppm de NH_3 pode ser fatal devido a sua natureza altamente tóxica, enquanto 25 ppm é o limite proposto pelo limite de exposição recomendado pela Administração de Segurança e Saúde Ocupacional (OSHA PEL, EUA) (RANJAN et al., 2019). Assim, a detecção de NH_3 não pode ser de maneira demorada, especialmente na indústria.

Muitos materiais inorgânicos foram propostos ao longo dos anos como sensores de gás amônia. Sensores de ZnO modificados com MnO_2 foram preparados por Patil e Sonawane (2011), e mostraram uma resposta altamente seletiva e muito rápida ao NH_3 em temperatura ambiente. O sensor de gás NH_3 baseado em WO_3 com um aquecedor poly-Si foi fabricado com base no processo de microusinagem e seu desempenho foi caracterizado por ser capaz de detectar gás NH_3 diluído em baixa concentração de até 500 ppb com alta sensibilidade (DAO et al., 2011).

Entre os materiais de interesse para a detecção de NH_3 , AlN e GaN recentemente se destacaram. Alguns estudos computacionais mostraram que nanotubos puros de AlN possuem um caráter de ligação iônico maior do que o $NH_3/AlNNT$, que se torna mais covalente após a

interação com o NH_3 . Quando o nanotubo de AlN é dopado com oxigênio, há um aumento em seu desempenho como sensor de NH_3 (AHMADI et al., 2011; AHMADI et al., 2012). Um estudo teórico recente previu que o nanotubo de GaN poderia ser um candidato como sensor de NH_3 , uma vez que as moléculas de NH_3 apenas se mantêm na superfície do nanotubo com uma alta fisissorção, sem alterar drasticamente a E_{gap} do material (KHAN; SRIVASTAVA; 2016).

Os compostos GaN/AlN estão ganhando destaque devido ao seu interesse de aplicação. Quando esses tipos de estruturas são gerados, a E_{gap} é modificada de acordo com a porcentagem de Al, que pode ser utilizada para executar uma engenharia de *band gap* para fornecer o material capaz de emitir no espectro do UV, viável para aplicações eletrônicas e optoeletrônicas (BAYERL et al., 2016; YOSHIDA et al., 1982). No tocante à adsorção dos compostos GaN/AlN, poucas pesquisas estão presentes e nenhuma delas explora nanotubos como um sensor de gás NH_3 , questionando assim, a sua aplicação (BAG et al., 2019; CHEN et al., 2011).

Nesses compostos, a nova estrutura de ligação altera significativamente as propriedades do material em relação aos seus precursores. Nesse sentido, os nanotubos de AlGaIn foram teoricamente analisados e a sua capacidade como sensor de amônia foram comparadas com os nanotubos de monocamada e dupla camada de AlN e GaN. Analisou-se as mudanças na energia de *band gap*, estrutura de bandas, cargas atômicas, densidade de estados e as associações às energias de adsorção, de modo a fornecer uma caracterização completa desses compostos e sua afinidade pela amônia.

2. OBJETIVOS

Executar a modelagem computacional de nanotubos de dupla camada e nanotubos compostos de AlN e GaN, assim como a análise das propriedades mecânicas, eletrônicas e estruturais destes nanotubos. Observar como que variam as propriedades ao aplicarmos uma tensão/deformação externa ao longo do eixo periódico do comprimento do nanotubo, causando estiramento ou compressão do material. Avaliar os nanotubos de monocamada quanto à deformação aplicada. Identificar o limite mecânico dessas estruturas em função da deformação externa. Fornecer uma caracterização teórica dos nanotubos compostos de nitretos como materiais promissores para sensores de gás amônia.

3. MÉTODO E DETALHES COMPUTACIONAIS

3.1. MODELO COMPUTACIONAL

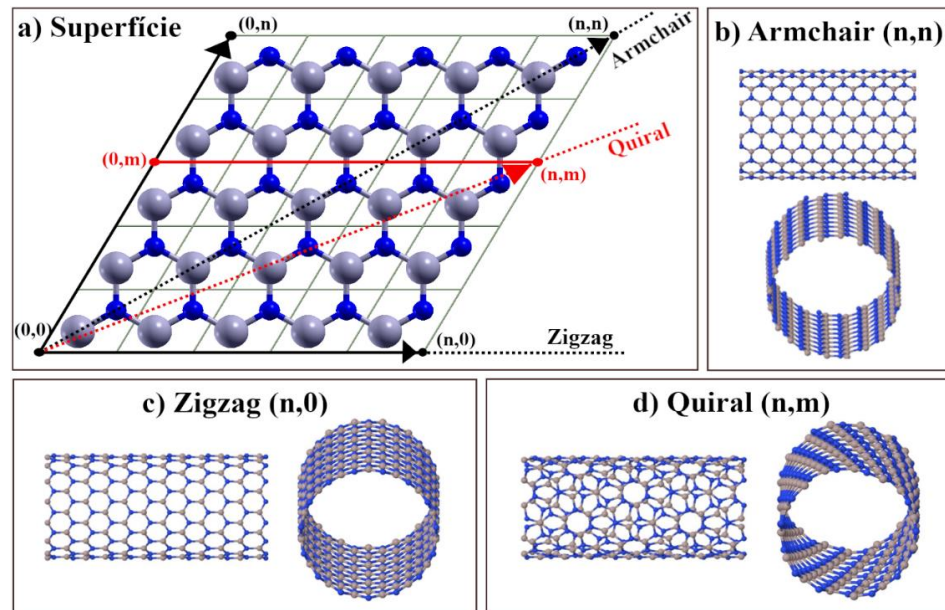
A estrutura teórica de equilíbrio *bulk* de AlN e GaN, as superfícies (0001) e os nanotubos de monocamada foram previamente estudados por Pinhal et al. (2019), no qual obtivemos que os parâmetros de rede calculados para os *bulks* foram $a = 3,122 \text{ \AA}$, $c = 4,994 \text{ \AA}$, e $u = 0,381$ para o AlN, correspondendo, respectivamente, a um desvio de 0,38%, 0,28% e 0,26%, e $a = 3,212 \text{ \AA}$, $c = 5,204 \text{ \AA}$, e $u = 0,377$ para o GaN, com um desvio de, respectivamente, 0,69%, 0,29%, e 0,00% em relação aos valores experimentais (SCHULZ; THIEMANN; 1977). A E_{gap} do *bulk* calculado foi de 6,47 eV para o AlN e 3,70 eV para o GaN, apresentando um desvio em torno de 4,35% e 5,71% respectivamente em relação aos valores experimentais (VURGAFTMAN; MEYER, 2003). Esses dados estão registrados na Tabela S1.

Primeiramente, para a construção dos nanotubos, a partir do *bulk* otimizado, efetuamos um corte no material, gerando assim duas superfícies (0001) com uma unidade de AlN e GaN e a outra com duas unidades de AlN e GaN, representando, respectivamente, uma superfície de monocamada e dupla camada. Contudo, essas superfícies foram otimizadas em função das coordenadas interna dos átomos, obtendo-se uma E_{gap} de 6,66 eV e 4,72 eV para as superfícies de monocamada de AlN e GaN, respectivamente, e 6,57 eV e 4,17 eV para as de dupla parede para o AlN e GaN, respectivamente (PINHAL et al., 2019).

Após a otimização dessas superfícies, os nanotubos de monocamada e dupla camada foram gerados a partir da “torção” de tais superfícies e otimizados, resultando nos SWAlNNT, SWGaNNT, DWAlNNT e o DWGaNNT. Construímos os modelos dos nanotubos compostos a partir dos nanotubos de dupla camada de AlN, pela substituição dos átomos de Al pelos átomos de Ga, formando, assim, os compostos $Al_{0,5}Ga_{0,5}N$ e $Ga_{0,5}Al_{0,5}N$.

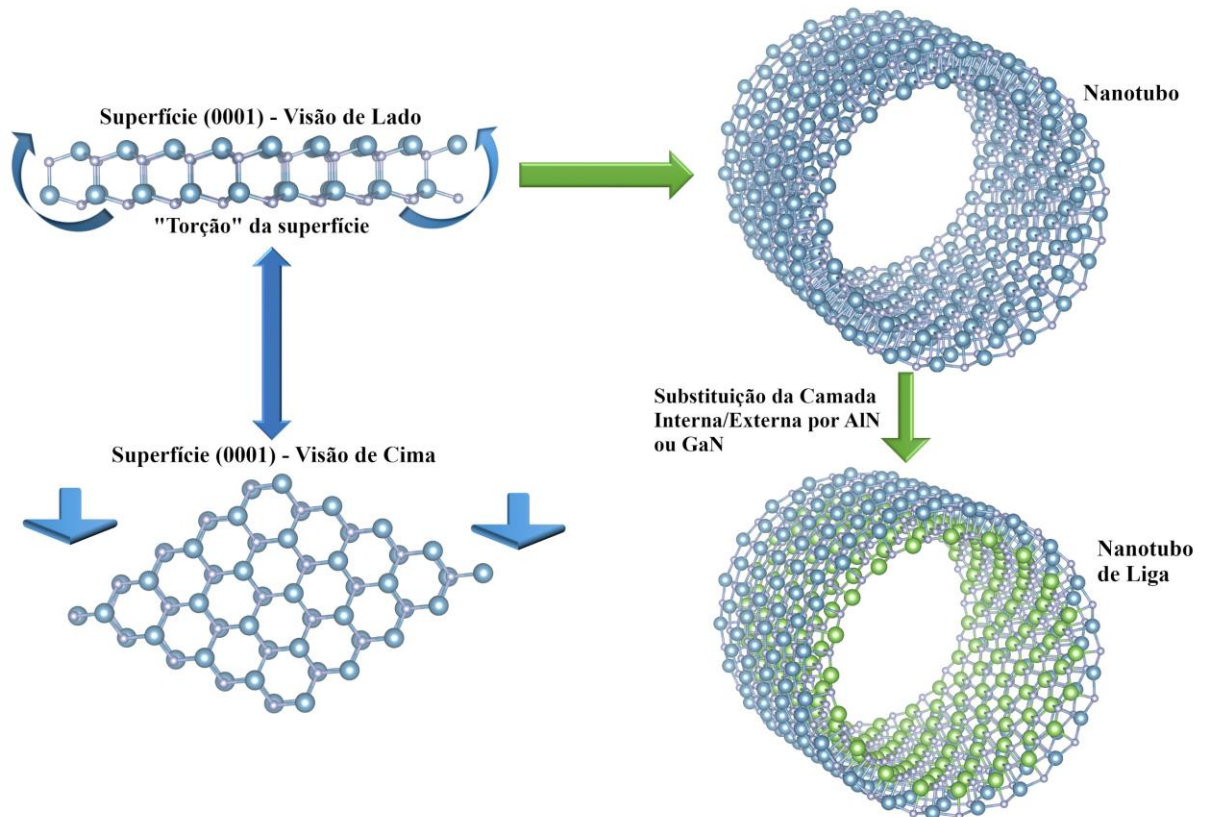
A Figura 1 mostra a esquematização para a construção das três quiralidades dos nanotubos em geral, e a Figura 2 é uma representação da construção de um nanotubo de dupla camada e compostos.

Figura 1. Esquema para a construção de nanotubos a partir da (a) superfície (0001), formando as estruturas (b) *armchair* (n,n), (c) *zigzag* (n,0) e (d) quiral (n,m), com as cores cinzas e azuis representando o Gálio/Alumínio e Nitrogênio, respectivamente..



Fonte: Pinhal et al. (2019).

Figura 2. Representação esquemática da construção dos nanotubos de dupla camada compostos.



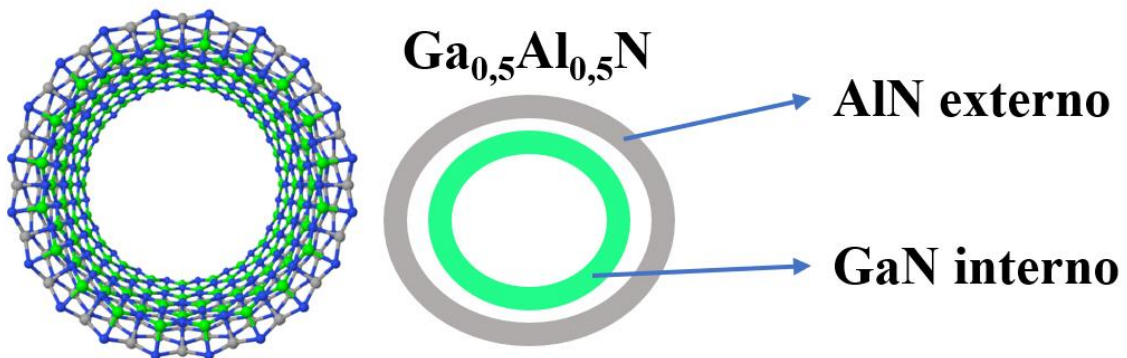
Fonte: Marana et al. (2020).

Observando a Figura 1, consideramos um vetor \vec{R} sendo definido por $\vec{R} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$, com \vec{a}_1 e \vec{a}_2 sendo vetores referentes à superfície, e que (n,m) sejam escalares que definem o diâmetro e quiralidade dos nanotubos. Um nanotubo (20,10), por exemplo, apresenta o vetor \vec{R} dado por $\vec{R} = 20\vec{a}_1 + 10\vec{a}_2$. Diante disso, dizemos que cada quiralidade é caracterizada por seus índices de Hamada, onde o *armchair* é dado por $n = m$ e representado por (n, n), com um ângulo de quiralidade (θ) fixo em 30° , o *zigzag* com $m = 0$ e representado por (n, 0) e ângulo quiral igual a 0° , e, por fim, o quiral, no qual $n \neq m$, representado por (n, m) e apresentando diferentes ângulos quirais. Para calcular os ângulos quirais e diâmetro D do nanotubo a partir dos vetores \vec{R} , \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , n, m e a distância de ligação d, temos as seguintes funções:

$$\cos\theta = \frac{\vec{R} \cdot \vec{a}_1}{|\vec{R}| \cdot |\vec{a}_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}} \quad e \quad D = d\sqrt{3} \frac{\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi}$$

Uma melhor e simples representação da nomenclatura dos nanotubos compostos pode ser vista na Figura 3 a fim de dirimir possíveis confusões/equívocos.

Figura 3. Esquema de um nanotubo visto de frente.

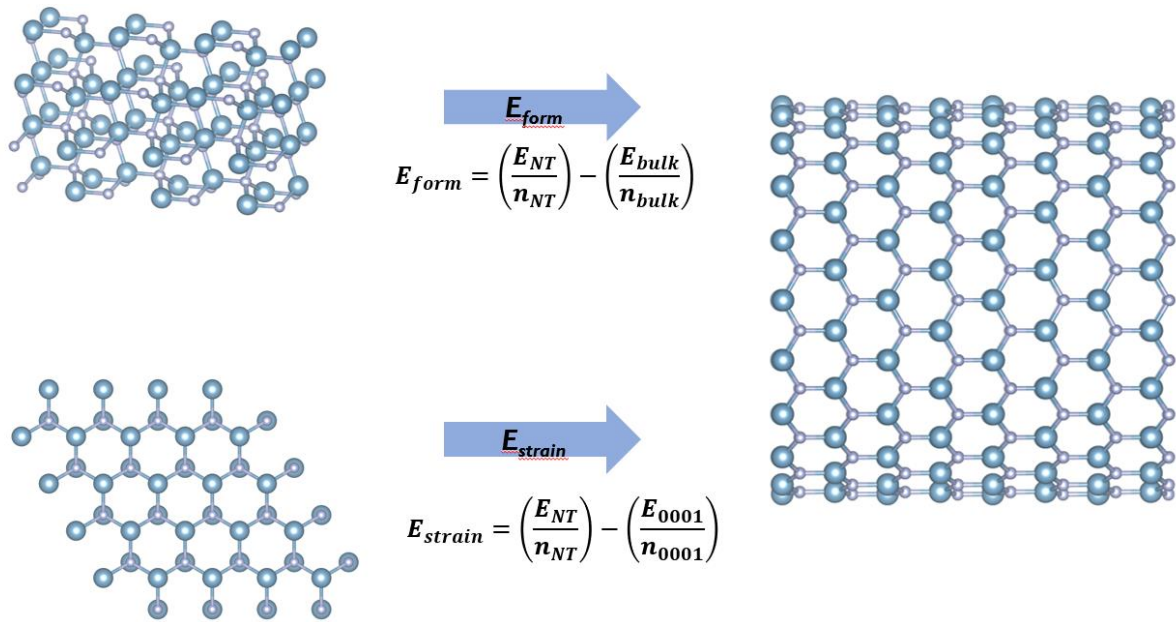


Fonte: o autor.

A determinação de qual quiralidade do nanotubo a ser utilizada nos trabalhos foi feita por meio da análise da E_{form} e a E_{strain} , sendo escolhidos os nanotubos *zigzag* em que essas energias se estabilizaram, com um diâmetro em torno de 20 \AA , e em torno de 34 \AA para os *armchair*. Os dados das quiralidades dos nanotubos se encontram nas Tabelas S2, S3, S4 e S5.

A escolha do tamanho do nanotubo originou-se com base no estudo de Pinhal et al. (2019), de acordo com a baixa energia de deformação, o que representa uma alta estabilidade de formação para os nanotubos. A configuração computacional e o modelo do sistema desse trabalho anterior nos permitiram selecionar o tamanho do nanotubo para fazer o modelo de nanotubo de dupla camada.

Figura 4. Esquemática das energias de formação (bulk) e deformação (superfície) na formação do nanotubo.



Fonte: O autor.

De acordo com a Figura 4, E_{NT} é a energia do nanotubo, n_{NT} é o número de moléculas de GaN ou AlN do nanotubo, E_{bulk} é a energia do *bulk*, n_{bulk} é o número de átomos do *bulk*, E_{0001} é a energia da superfície e n_{0001} o número de átomos da superfície. A E_{form} é definida como a energia necessária para formar um nanotubo a partir do *bulk* do material, enquanto que E_{strain} é a energia necessária para se formar o nanotubo a partir da superfície.

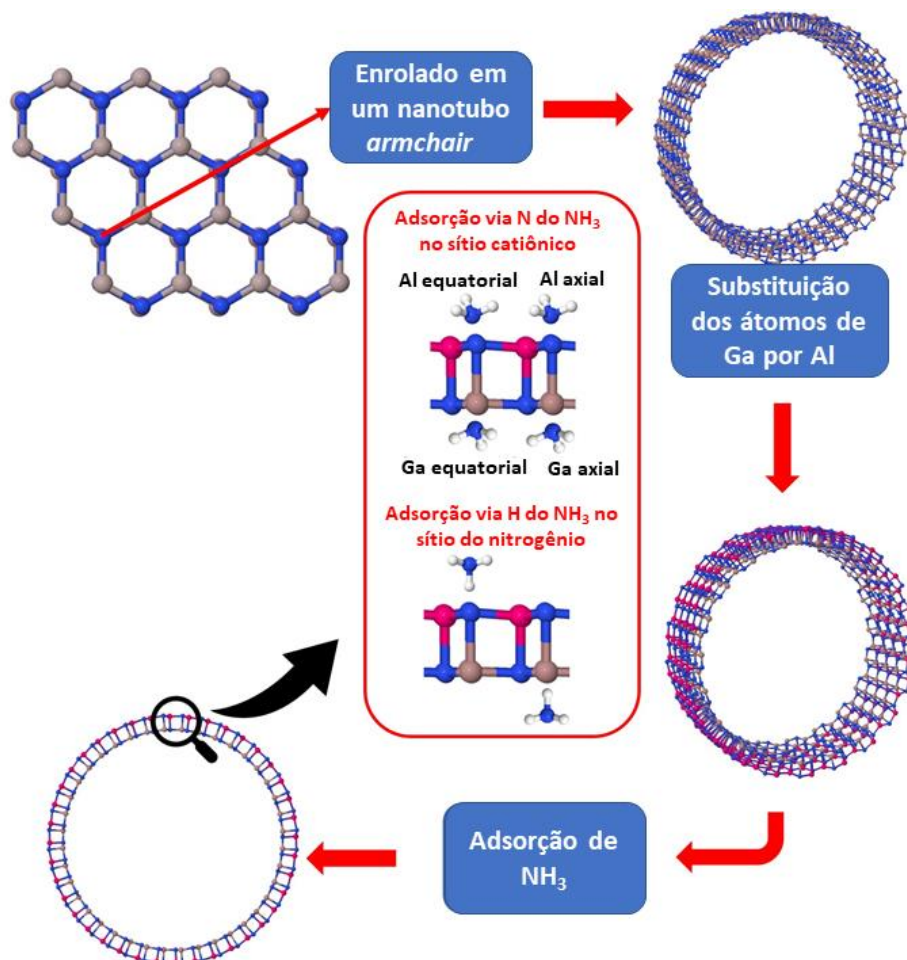
Para medir a estabilidade de junção entre o AlN e GaN, a energia de junção (E_{jun}) foi determinada utilizando a relação $E_{jun} = (E_{@} - E_{GaN} - E_{AlN})/2S$, em que $E_{@}$ equivale à energia do nanotubo composto, E_{GaN} e E_{AlN} são as energias que correspondem a cada camada do nanotubo composto, calculada separadamente ao removermos a outra camada, e S é a área de superfície do nanotubo composto. Neste caso, para a execução os cálculos da constante piezoelétrica, os nanotubos de configuração *zigzag* foram escolhidos, já que os *armchair* não possuem assimetria polar.

A interação da amônia com as paredes internas e externas dos nanotubos foram analisadas, explorando a adsorção nos átomos de hidrogênio e nitrogênio em diferentes sítios de adsorção. De acordo com estudos prévios (AHMADI et al., 2011; AHMADI et al., 2012; KHAN; SRIVASTAVA, 2016), a amônia interage via nitrogênio no sítio catiônico do AlN e GaN; entretanto, a formação dos compostos pode modificar as propriedades da ligação e influenciar diretamente na adsorção e, neste sentido, foram analisadas quatro interações de configurações iniciais de NH_3 para os nanotubos compostos: NH_3 nas posições (i) axial e (ii)

equatorial do cátion (Al e Ga) e as posições (iii) axial e (iv) equatorial do ânion N. Os mesmos sítios foram analisados na parede interna, inserindo a molécula na cavidade do nanotubo. A influência das diferentes composições da parede interna foi explorada. No centro da Figura 5, todas as configurações iniciais são indicadas em relação ao composto de parede dupla AlGaN. Em todos os casos, foi executada a otimização do nanotubo *armchair* com a molécula de NH₃.

Como a metodologia empregada é periódica, todas as configurações representam a adsorção de uma fila infinita de moléculas de NH₃ ao longo da direção x do nanotubo, o que corresponde a 1-NH₃ por célula unitária. Foi visto em um trabalho anterior (MARANA et al., 2017) que o NH₃ nessa fila periódica é estável. De acordo com isso, o estudo foi conduzido considerando apenas o modelo de adsorção periódico de 1 linha de NH₃. Para o estudo da adsorção, os nanotubos de configuração *armchair* foram utilizados devido à sua simetria e capacidade de adsorção da molécula.

Figura 5. Construção dos nanotubos de camada dupla, nanotubo composto e os sítios de adsorção analisados para os nanotubos. As esferas azuis, cinzas, rosas e brancas representam, respectivamente, os átomos de N, Ga, Al e H.



Fonte: Marana et al. (2020).

3.2. MÉTODO COMPUTACIONAL

Para as simulações computacionais periódicas, utilizamos a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) em conjunto com o funcional híbrido B3LYP (BECKE, 1993), onde os cálculos foram executados usando o pacote CRYSTAL17 (DOVESI et al., 2018).

O DFT é uma teoria bem popular, a qual tem se mostrado uma das mais precisas na simulação eletrônica das estruturas de sólidos (DAVYDYUK et al., 2013; RESHAK et al., 2011; RESHAK et al., 2013; RESHAK; 2014; RESHAK, 2014; RESHAK, 2014; RESHAK, 2017). Essa teoria procura descrever as propriedades de sistemas de muitos elétrons ao usar funcionais da densidade eletrônica, junto com as funções de base, as quais nada mais são do que um conjunto de funções que descrevem a função de onda dos elétrons. Para um melhor entendimento sobre o método DFT e o conjunto de funções de base, recomenda-se a leitura do livro “*Computational chemistry: introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics.*”, por Lewars (LEWARS, 2016).

O pacote computacional CRYSTAL17 pode ser definido como um programa de modelagem computacional que executa cálculos *ab initio* e DFT em sistemas periódicos 3D (*bulk*), 2D (superfícies), 1D (nanotubos) e 0D (átomos e moléculas), utilizando-se da aproximação da Combinação Linear de Orbitais Atômicos. Temos que os orbitais cristalinos $\psi_i(\vec{r}; \vec{k})$ são representados por uma combinação linear de funções de Bloch $\phi_\mu(\vec{r}; \vec{k})$, definidas em termos de funções de base locais do tipo Gaussianas $\varphi_\mu(\vec{r} - \vec{A}_\mu - \vec{g})$, centradas em \mathbf{A} , com coeficientes d_j e expoentes α_j , onde \vec{r} é o vetor coordenada do elétron, \vec{g} é o vetor na rede direta, \vec{k} é o vetor que define um ponto na rede recíproca e \vec{A} , é o vetor coordenada do átomo na célula de referência.

$$\begin{aligned}\psi_i(\vec{r}; \vec{k}) &= \sum_{\mu} a_{\mu j}(\vec{k}) \phi_{\mu}(\vec{r}; \vec{k}) \\ \phi_{\mu}(\vec{r}; \vec{k}) &= \sum_{\vec{g}} \varphi_{\mu}(\vec{r} - \vec{A}_{\mu} - \vec{g}) e^{i\vec{k}\vec{g}} \\ \varphi_{\mu}(\vec{r} - \vec{A}_{\mu} - \vec{g}) &= \sum_j d_j G(\alpha_j; \vec{r} - \vec{A}_{\mu} - \vec{g})\end{aligned}$$

Nesse sentido, temos que o funcional B3LYP é descrito de acordo com a equação abaixo:

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_X^{LDA} + 0,20(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + 0,72(E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + E_C^{LDA} + 0,81(E_C^{GGA} - E_C^{LDA})$$

No qual E_{XC}^{B3LYP} é a energia do funcional B3LYP, E_X^{LDA} corresponde ao funcional de troca pela aproximação de LDA (*Local Density Approximation*), E_C^{LDA} ao funcional de

correlação por LDA, E_X^{HF} o funcional de correlação e troca de Hartree Fock e E_X^{GGA} e E_C^{GGA} são, respectivamente, os funcionais de troca Becke e o funcional de correlação Lee, Yang e Parr, com os parâmetros empírico $a_0 = 0,20$, $a_x = 0,72$ e $a_c = 0,81$.

Os átomos de alumínio, gálio e nitrogênio foram descritos pelos conjuntos de bases eletrônicas 86-21G* (MONTANARI et al., 2006), 86-4111d (PANDEY; JAFFE; HARRISON, 1994) e 6-21G* (DOVESI et al., 1990), respectivamente. A escolha do funcional e das bases eletrônicas foi embasada a partir dos resultados de pesquisas publicadas anteriormente (MARANA et al., 2018; PINHAL et al., 2019).

Dentro de uma estrutura cristalina, ao considerarmos os átomos como isolados, temos que a estrutura será representada por níveis quantizados, o que corresponde aos orbitais atômicos. No entanto, em sólidos, os elétrons de cada átomo estarão sujeitos à interação com a vizinhança, proporcionando uma leve perturbação nos níveis de energia entre os átomos, já que é improvável de ocuparem níveis de energia iguais. Quanto maior for o número de átomos, maior será o número de níveis de energia e dessa maneira os orbitais vão passar a se comportar como bandas de energia contínua, formadas por níveis ocupados e desocupados.

Com base nisso, essas bandas são o que definem as propriedades eletrônicas do material. Como exemplo, materiais isolantes apresentam uma grande diferença entre as energias de banda de valência e banda condução, o que faz com que o material necessite de uma grande energia para a transição de um elétron entre as bandas, enquanto que materiais condutores apresentam uma baixa diferença entre as bandas de valência e condução, necessitando de uma baixa energia para conduzir um elétron.

A energia necessária para um elétron transitar da banda de valência para a banda de condução é o que o chamamos de E_{gap} . No entanto, semicondutores, como o AlN e GaN, possuem referida diferença de energia menor do que um isolante, porém maior do que um condutor, e, nesse caso, na temperatura zero absoluto, um semicondutor irá se comportar como um isolante, já que a banda de condução estará vazia e os elétrons estarão ocupando o menor nível de energia possível na banda de valência, enquanto na temperatura ambiente, parte dos elétrons conseguem transitar entre as bandas ao receberem energia o suficiente para isso.

A densidade de estados (DOS) procura descrever o número de estados por intervalo de energia em um sistema, quantificando, assim, o empacotamento dos níveis de energia de um sistema quântico. Quanto maior for a densidade de estados em um nível de energia, maior é o número de estados disponíveis para ocupação, enquanto uma baixa densidade indica que há poucos estados disponíveis. Para o cálculo da DOS, utilizamos a seguinte equação:

$$g(E) = G(k(E)) \frac{dk}{dE}$$

Onde \vec{k} é considerado como os vetores de onda dos estados mecânicos quânticos de um material cristalino, com a energia dependendo da direção de $|\mathbf{k}|$.

A metodologia para o cálculo das constantes elásticas (c_{11}) e piezoeletricas (e_{11}), ao longo da direção periódica do nanotubo, foi previamente testada por nosso grupo e mostrou-se de acordo com os dados experimentais (FABRIS et al., 2018; MARANA; CASASSA; SAMBRANO, 2017; MARANA et al., 2018; PINHAL et al., 2019). Essas duas constantes foram calculadas utilizando a metodologia implementada no código do CRYSTAL. A constante elástica pode ser dada como um parâmetro que define o grau de deformação que um material pode aguentar sem se romper ou também como a própria rigidez dele. Ela é definida como a segunda derivada do gradiente de energia E em função da deformação aplicada ε_1 , dividida pelo volume do nanotubo V . A constante piezoeletrica é a capacidade de um material de produzir uma resposta elétrica ao aplicar-se uma tensão mecânica externa sobre ele. É definida pela primeira derivada da polarização P em relação à deformação μ ocorrida sobre um campo elétrico constante ε , dividido pelo volume do nanotubo.

$$c_{11} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_1^2} \quad e_{11} = \frac{1}{V} \frac{\partial P_1}{\partial \mu_{11}}$$

É importante observar que em sistemas 1D, o volume para os nanotubos no cálculo das constantes elástica e piezoeletrica é dado como $V = 2\pi R |\vec{L}| l$, sendo R o raio do nanotubo, $|\vec{L}|$ o comprimento do nanotubo e l a espessura do nanotubo. Para SWNT, a espessura é correspondente ao diâmetro atômico, enquanto para o DWNT, a espessura é a combinação da espessura entre as camadas e o raio atômico. O comprimento $|\vec{L}|$ é dado por: $|\vec{L}| = l_1 a_1 + l_2 a_2$, em que a_1 e a_2 são os vetores da célula da superfície que foram utilizados para “enrolar” os nanotubos e l_1 e l_2 são números inteiros.

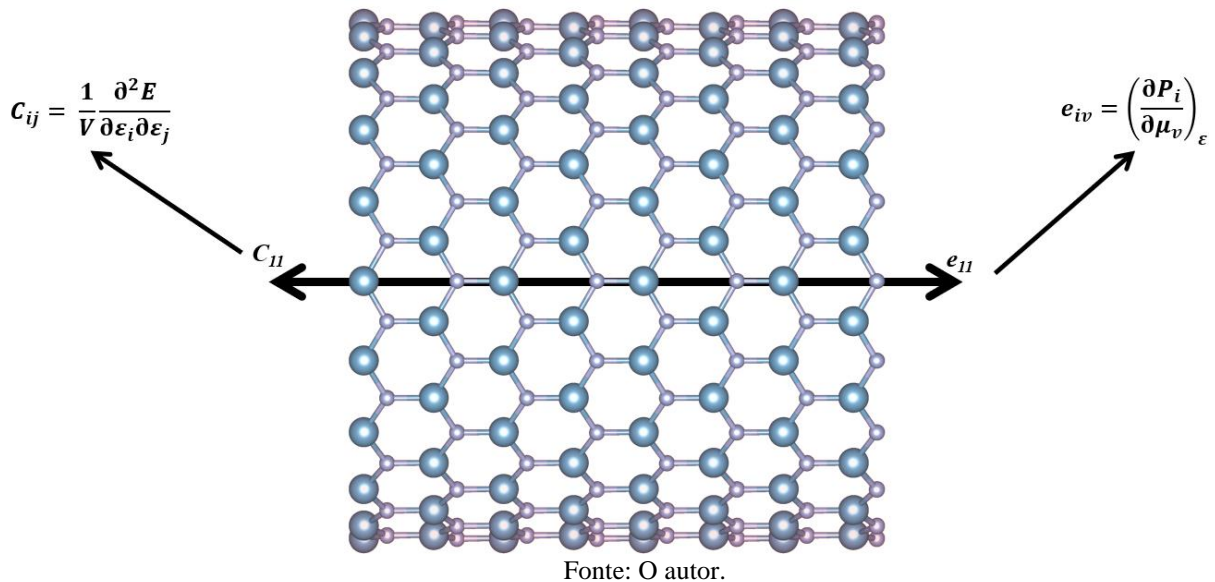
Dessa maneira, fez-se necessário executar a conversão das constantes elásticas de Hartree para GPa e as constantes piezoeletricas de $|e|.bohr$ para C/m^2 , vez que seus valores em Hartree e $|e|.bohr$ são difíceis de interpretar. A conversão é dada por:

$$c_{11}(GPa) = \frac{29421 \cdot (0,529177)^3 \cdot c_{11}(Hartree)}{V}$$

$$e_{11}(C/m^2) = \frac{e \cdot 0,529177 \cdot 1 \times 10^{-10} \cdot e_{11}(|e|.bohr)}{V(1 \times 10^{-10})^3}$$

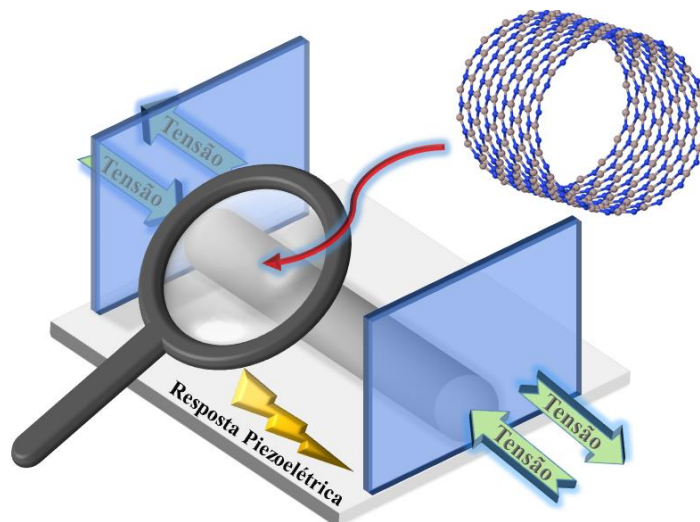
Sendo 0,529177 a conversão de 1 bohr para Angstroms, 29421 a conversão de 1Ha/bohr³ para GPa, “ e ” a carga do elétron, 1×10^{-10} a conversão de Angstroms para metros e V o volume da estrutura. A Figura 6 representa os eixos C_{11} e e_{11} ao longo do eixo do nanotubo.

Figura 6. Representação das constantes elástica e piezolétrica no eixo periódico do nanotubo.



Em relação a deformação aplicada, consideramos apenas na direção periódica, simulando assim a influência mecânica sobre as constantes piezoelétricas e E_{gap} até ocorrer a ruptura do nanotubo. A deformação negativa corresponde à compressão, enquanto a deformação positiva corresponde ao estiramento do nanotubo. A Figura 7 representa um esquema da aplicação de tensão sobre os nanotubos.

Figura 7. Representação da aplicação de uma deformação mecânica no nanotubo.



Fonte: Marana et al. (2020).

As cargas de Mulliken (MULLIKEN, 1995) foram calculadas para todos os átomos nos modelos otimizados no trabalho. Essa metodologia também está implementada no código do CRYSTAL.

A adsorção é definida como a adesão de moléculas (adsorvido) a uma superfície sólida (adsorvente), podendo essa ser uma adsorção química (quimissorção) ou física (fisissorção). Na adsorção química temos que a molécula a ser adsorvida acaba se unificando com a superfície do adsorvente ao formar ligações químicas, podendo modificar consideravelmente as propriedades do material, enquanto que, na adsorção física, o adsorvido e o adsorvente estão interagindo somente por interações de van der Waals, fazendo com que as propriedades de ambos os interagentes permaneçam com mínimas alterações.

A energia de adsorção é utilizada principalmente para explorar as propriedades químicas e o mecanismo de adsorção e pode ser definida como a diminuição de energia quando dois materiais são combinados sob o processo de adsorção (GLOSSARY, 2009; ROUQUEROL et al., 2013). Uma energia negativa representa uma atração, ou seja, a adsorção é favorável, enquanto que a energia positiva representa uma repulsão, não devendo ocorrer a adsorção. Para avaliar a interação entre a amônia e os nanotubos, a energia de adsorção foi calculada de acordo com a equação: $E_{ads} = E_{NT+NH_3} - (E_{NT} + E_{NH_3}) + E_{BSSE}$, em que E_{NT+NH_3} é a energia total do sistema do nanotubo + NH_3 otimizado, E_{NT} é a energia total do nanotubo otimizado, E_{NH_3} é a energia total da amônia na fase gasosa e E_{BSSE} é a energia de correção devido ao erro da superposição do conjunto de bases (BSSE) (VAN DUIJNEVELDT et al., 1994). Nesse caso, o método de correção de contrapeso foi aplicado para corrigir todas as energias para a BSSE (MARANA et al., 2017).

As modificações estruturais do nanotubo, que ocorrem como um dos principais efeitos do processo de adsorção, foram avaliadas de acordo com a seguinte equação: $E_{dist} = E_{NT}^{frozen} - E_{NT}$; na qual E_{NT}^{frozen} se refere à geometria da parte “congelada” separada do nanotubo em sua configuração de adsorção mínima (otimização final) e E_{NT} é a energia total do nanotubo antes da adsorção.

Finalmente, para caracterizar completamente a interação NH_3 -nanotubo, as propriedades eletrônicas foram avaliadas. Em particular, a estrutura da ligação foi observada por meio da densidade eletrônica a partir da análise topológica de Bader, implementada no programa TOPOND (GATTI, 2015) dentro do pacote CRYSTAL. As propriedades topológicas dos pontos críticos de ligação (BCP) entre o NH_3 e o nanotubo foram usadas para determinar a

natureza e a força de sua interação mútua, que é um requisito essencial para que um nanotubo seja um candidato potencialmente promissor para um sensor de amônia.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

Listamos os parâmetros geométricos para todos os modelos de nanotubos *zigzag* analisados na Tabela 1. Nela observamos que os DWNT mantêm as características geométricas do SWNT e da superfície (0001), com um comprimento médio de ligação Al-N e Ga-N em torno de 1,99 Å e ângulo de ligação Al- \hat{N} -Al e Ga- \hat{N} -Ga em torno de 127°, com o diâmetro dos nanotubos DWAlN e DWGaN sendo 18,84 Å e 19,50 Å, respectivamente.

Para os nanotubos compostos, o maior diâmetro é de 19,38 Å para o Ga_{0,5}Al_{0,5}N e isso se deve à incorporação de átomos de Ga na camada interna, uma vez que o comprimento de ligação Ga-N e o diâmetro do átomo de Ga são maiores do que a ligação Al-N e o diâmetro do Al, respectivamente. Os comprimentos de ligação Al-N = 2,02 Å e Ga-N = 2,10 Å entre as camadas são iguais para ambos os nanotubos compostos. Os valores calculados para os comprimentos e ângulos de ligação se encontram dentro da faixa relatada por estudos experimentais e teóricos destes sistemas (PAN; FENG; LIN, 2008; PENTALERI et al., 1997; ZHUKOVSKII et al., 2006), sendo similares ao do *bulk* e superfície.

Tabela 1. Diâmetro do nanotubo (D; Å), comprimento de ligação (X-N; Å) (X = Al ou Ga) da camada interna (int), camada externa (ext) e entre as camadas (ent) e o ângulo de ligação (X- \hat{N} -X (graus).

	D	X-N	X-N	X-N _(ent)	X-N _(ent)	X- \hat{N} -X	X- \hat{N} -X
SWAlN	19,78	1,79	-	-	-	119,75	-
SWGaN	20,38	1,84	-	-	-	119,72	-
DWAlN	18,84	1,79 _(int)	1,92 _(ext)	2,01	2,02	119,32 _(int)	119,53 _(ext)
DWGaN	19,50	1,85 _(int)	2,04 _(ext)	2,13	2,12	119,50 _(int)	119,70 _(ext)
Ga _{0,5} Al _{0,5} N	19,38	1,84 _(int)	2,03 _(ext)	2,02 _(N-Al)	2,10 _(Ga-N)	119,67 _(int)	119,23 _(ext)
Al _{0,5} Ga _{0,5} N	19,00	1,81 _(int)	1,99 _(ext)	2,13 _(N-Ga)	2,05 _(Al-N)	119,15 _(int)	119,62 _(ext)

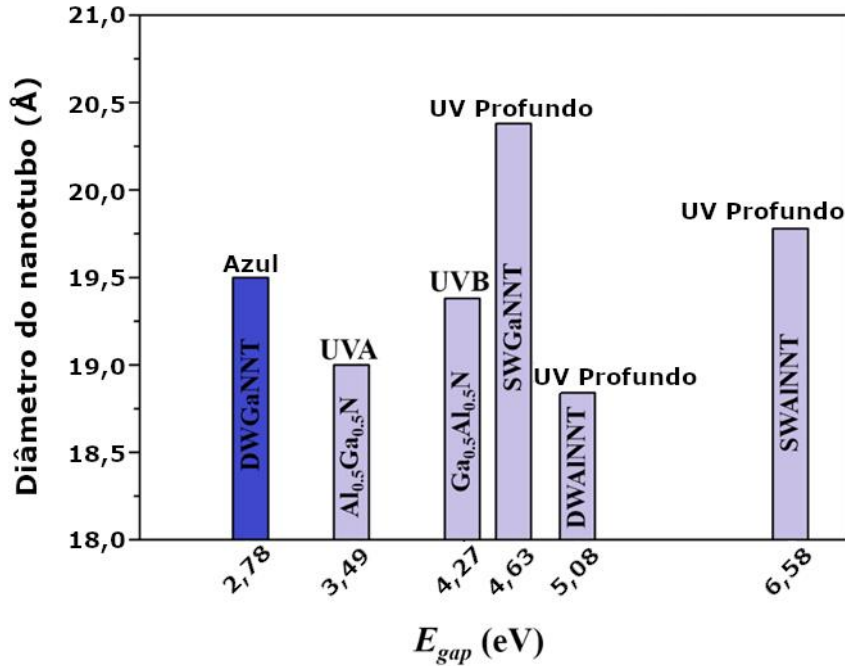
Os valores de E_{jun} obtidos para os nanotubos compostos foram de -0,0959 eV/unidade e -0,0957 eV/unidade para Al_{0,5}Ga_{0,5}N e Ga_{0,5}Al_{0,5}N, respectivamente, o que indica uma boa interação entre eles, sugerindo que, experimentalmente, cada um pode formar um bom substrato para o outro e, uma vez sintetizados, terão pequenos defeitos estruturais.

4.2. ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS

Tanto o diâmetro do nanotubo quanto a espessura da camada parecem afetar a E_{gap} , bem como a faixa de emissão no espectro eletromagnético (*ERES*). A Figura 8 ilustra a influência do diâmetro e a composição do nanotubo composto em relação a E_{gap} , enquanto que a Figura S1 mostra a variação da E_{gap} em função do diâmetro dos nanotubos. Como pode ser visto também na Figura 8 e S1, os SWNTs têm maiores valores de E_{gap} e, ao adicionarmos uma segunda camada, a E_{gap} diminui para os DWNTs, tendo seus valores mais próximos ao E_{gap} do *bulk* do material correspondente. Esses resultados estão de acordo com vários trabalhos teóricos e experimentais (CAMACHO-MOJICA; LÓPEZ-URÍAS, 2015; GOLDBERGER et al., 2003; ZHUKOVSKII et al., 2006). Goldberger et al. (2019) e Park et al. (2015), obtiveram valores de E_{gap} entre 3,2 eV e 3,9 eV para os nanotubos de GaN e demonstraram o efeito da espessura da camada do nanotubo em suas propriedades eletrônicas, vez que a estrutura começa a se assemelhar à estrutura do *bulk*. Até agora a determinação experimental da E_{gap} para o nanotubo de AlN não foi relatada, no entanto, muitos estudos teóricos apresentaram a transição de E_{gap} direta para ambos nanotubos de AlN de uma e múltiplas camadas, os quais foram analisados com diferentes níveis de teorias (EVARESTOV, 2015; PINHAL et al., 2019).

Além disso, a diferença entre as E_{gap} óptico e eletrônico é pequena (BAYER et al., 2016) e, assim, o cálculo teórico da E_{gap} pode ser utilizado para estimar a faixa de emissão dos nanotubos no espectro eletromagnético. O DWGaN é o único nanotubo neste estudo com emissão na região do visível. Para os nanotubos compostos $Al_{0,5}Ga_{0,5}N$ e $Ga_{0,5}Al_{0,5}N$, a emissão ocorre nas regiões de UVA e UVB, respectivamente. Nas heteroestruturas de AlN/GaN o conteúdo de cátions está relacionado à emissão de fotoluminescência (PL), que aumenta com a porcentagem de Al na amostra (DE ALMEIDA; KAR; PIQUINI, 2010; ISLAM et al., 2017; TANIYASU; KASU, 2011). Em nossos modelos, a porcentagem de Al e Ga é de 50% cada, portanto, a mudança na emissão do espectro eletromagnético advém de qual elemento está exposto, ou seja, o elemento que forma a camada externa do DWNT. Mceuen et. al. (2004), demonstraram experimentalmente que a relação entre as bandas de valência e condução de nanofios e nanotubos de GaN depende da superfície do material. Assim, DWNTs e nanotubos compostos podem ser usados para diferentes aplicações, como LEDs de UV para purificação de água, diagnóstico médico, sensores de radiação ultravioleta A e B (UVA e UVB, respectivamente) baseados em fotodiodos, entre outras (THEYIRAKUMAR et al., 2011).

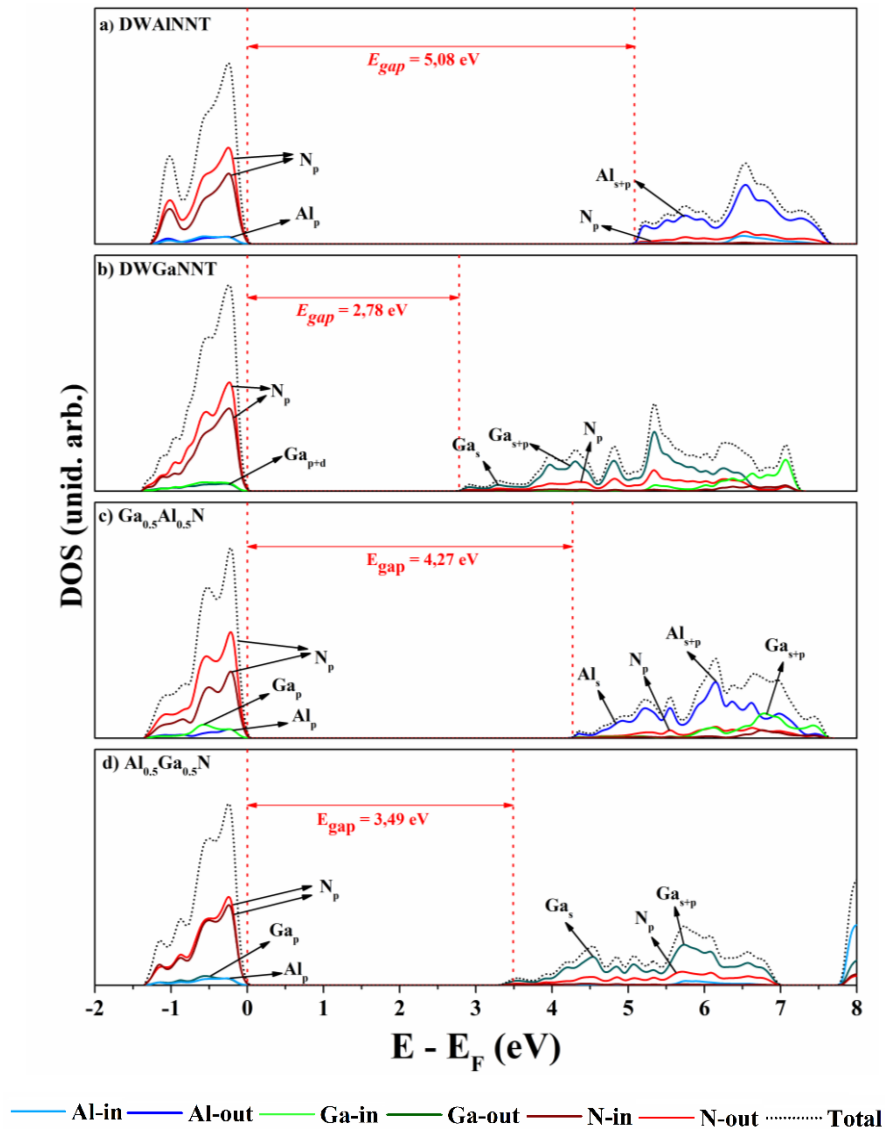
Figura 8. Energia de *band gap* (E_{gap} , eV) e faixa de emissão no espectro eletromagnético (*ERES*) em função do diâmetro do nanotubo.



Fonte: Marana et al. (2020).

Na Figura 9 são mostrados a DOS dos DWNTs e nanotubos compostos, assim como os principais orbitais contribuintes em cada faixa que estão destacados. Para os DWNTs, a transição das bandas provavelmente ocorre entre o átomo N- $2p_y p_z$ da banda de valência (VB) e o átomo Al- s ou Ga- s na banda de condução (CB) para os DWAlN e DWGaN. As contribuições encontradas na DOS dos DWNTs são similares ao SWNTs, à superfície (0001) de uma camada, e ao *bulk* de AlN e GaN. No caso dos nanotubos compostos, a transição eletrônica ocorre entre os átomos da camada externa, embora a diferença da contribuição da camada interna e externa para os átomos de N no composto Ga_{0,5}Al_{0,5}N seja mais clara. Nesse sentido, para o nanotubo Ga_{0,5}Al_{0,5}N, a transição das bandas ocorre devido aos átomos N- $2p_y p_z$ e Al- s , enquanto que para o Al_{0,5}Ga_{0,5}N a transição se dá entre os átomos N- $2p_y p_z$ e Ga- s . Em ambos os casos, a contribuição da interação entre cátion e a camada interna parece ser acima de 5 eV na CB. Além disso, o E_{gap} dos nanotubos compostos é mais afetado pela camada de AlN quando comparados com aqueles correspondentes aos DWNTs, no qual o deslocamento da banda de condução do AlN é em torno de 1 eV para a região proibida, fazendo com que a região do *band gap* seja mais fechada, enquanto o deslocamento é mínimo no caso do GaN.

Figura 9. Densidade de estados para os DWAIN, DWGaN, e os nanotubos compostos $\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{N}$ e $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ com respeito a camada interna e externa de cada um.

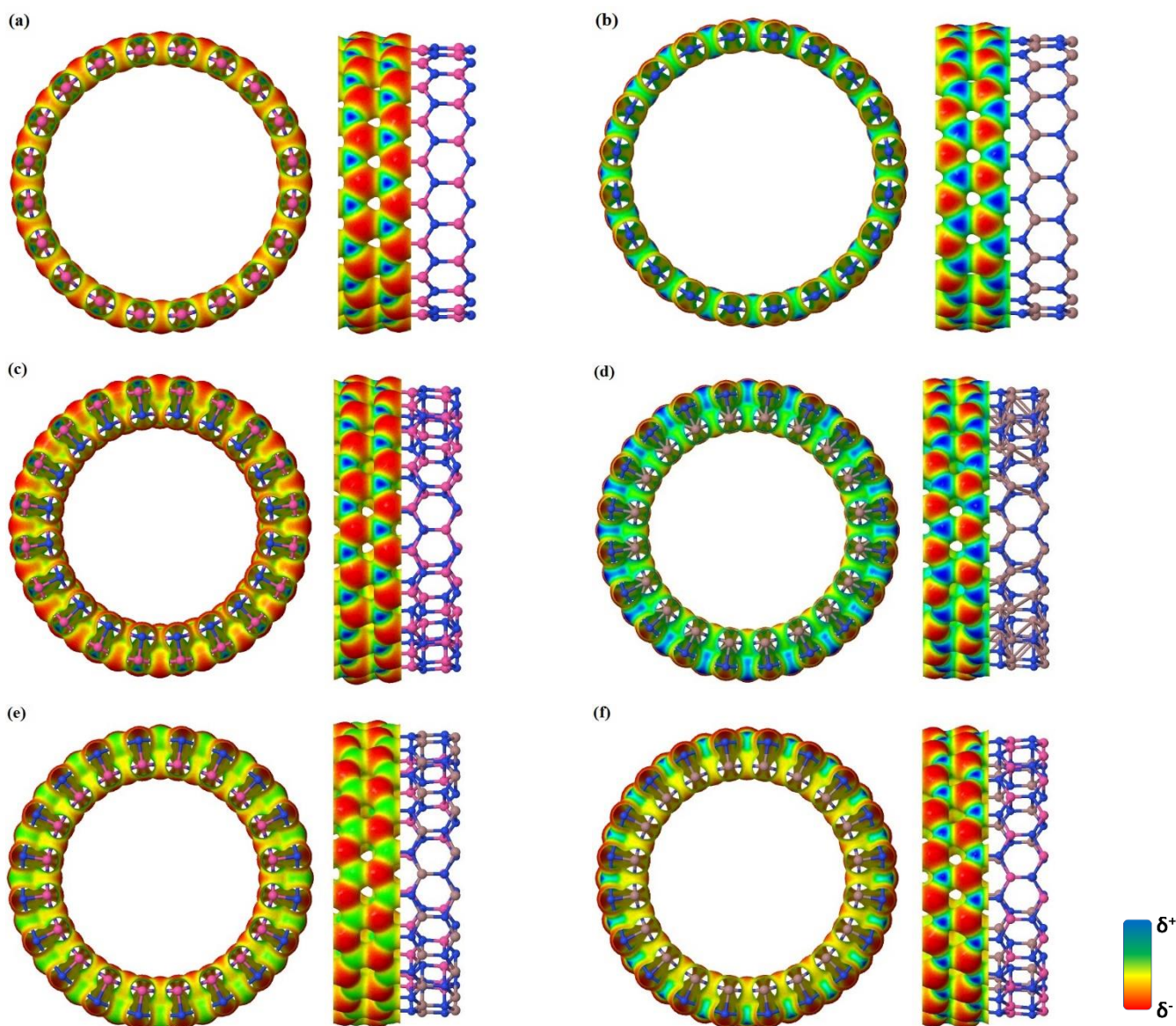


Fonte: Marana et al. (2020).

A distribuição de carga na superfície de isodensidade com base na densidade de carga eletrônica e no potencial eletrostático dos nanotubos é representada na Figura 10, com isolinhas sendo desenhadas e com incrementos de $0,001 |e|/\text{Å}$. Os SWNTs e DWNTs mostram uma distribuição homogênea de carga (δ) ao longo de todo o nanotubo como o esperado. A carga negativa (δ^-) é mais pronunciada em torno dos átomos de N nos nanotubos de GaN, correspondendo, então, à uma carga líquida positiva maior (δ) nos átomos de Ga do que nos átomos de Al, o que é consistente com a densidade de carga para os SWNTs, conforme calculado por Almeida et al. (2010). No entanto, quando a interface AlN/GaN é formada, observamos que as cargas fluem na direção Al-N e o átomo de nitrogênio torna-se mais

negativo, sendo a densidade eletrônica maior em torno da ligação Al-N para todos os modelos aqui analisados. As cargas de Mulliken estão listadas na Tabela 2 e validam as análises descritas acima. A diferença encontrada na distribuição de carga para os nanotubos compostos pode induzir a adsorção ou confinamento de moléculas. Por exemplo, para moléculas que tendem a retirar a densidade eletrônica, o nanotubo de AlN é o adsorvente mais favorável, como NH_3 e NO_2 , enquanto que para as moléculas que tendem a doar densidade eletrônica, o nanotubo de GaN é o adsorvente preferido, como CH_3COOH e $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$.

Figura 10. Distribuição de carga na superfície de isodensidade do (a) SWAlN, (b) SWGaN, (c) DWAlN, (d) DWGaN, (e) $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ e (f) $\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{N}$.



Fonte: Marana et al. (2020).

Tabela 2. Cargas de Mulliken ($|e|$) para os SWNTs e DWNTs.

	Al/Ga Externo	N Externo	Al/Ga Interno	N Interno
SWAINNT	1,15	-1,15	-	-
SWGaNNT	1,01	-1,01	-	-
DWAINNT	1,11	-1,11	1,24	-1,25
DWGaNNT	0,94	-0,93	1,08	-1,08
Ga_{0,5}Al_{0,5}N	1,10	-1,04	1,07	-1,14
Al_{0,5}Ga_{0,5}N	0,94	-0,99	1,24	-1,19

A *overlap population* (ver Tabela 3), com base na análise de Mulliken, é um método comum e simples para descrever as interações eletrônicas entre os átomos ligados. Os valores de *overlap* para Al_{0,5}Ga_{0,5}N são de 121 m|e| e 165 m|e|, para Ga-N e Al-N, enquanto que para o Ga_{0,5}Al_{0,5}N, os valores são de 138 m|e| e 131 m|e|, para Al-N e Ga-N, respectivamente. Uma vez que um valor alto da *overlap* representa um caráter de ligação covalente maior, os resultados mostram que as ligações Ga-N e Al-N são mais iônicas em comparação com os nanotubos de camada simples e dupla, com os valores em torno de 290 m|e| e 298 m|e| para ligações Al-N e Ga-N, respectivamente. No entanto, as ligações entre Al-N em todos os modelos analisados aqui são vistas como tendo um caráter covalente, o que pode explicar o porquê dos nanotubos de AlN serem considerados mais rígidos do que os nanotubos de GaN, conforme indicado por suas constantes elásticas na Tabela 4. Esses valores estão de acordo com os dados do *bulk*, superfície (0001) e com os SWNTs (EVARESTOV, 2015; KIM; LAMBRECHT; SEGALL, 1996; PINHAL et al., 2019). Em contraste com as propriedades eletrônicas dos nanotubos compostos, a constante elástica é afetada prioritariamente pelo material que forma a camada interna do nanotubo. A rigidez da camada interna aumenta a rigidez do nanotubo. Nesse sentido, o nanotubo Ga_{0,5}Al_{0,5}N é em torno de 6,54% menos rígido do que o Al_{0,5}Ga_{0,5}N, o que corrobora com a hipótese supramencionada em relação a rigidez da camada interna.

Tabela 3. *Overlap population* dos nanotubos (m|e|).

	Camada Externa	Camada Interna	Externa-Interna	Interna-Externa
SWAINNT	301	-	-	-
SWGaNNT	297	-	-	-
DWAINNT	242	239	132	153
DWGaNNT	228	240	128	146

Ga_{0,5}Al_{0,5}N	255	235	138 (Al-N)	131 (Ga-N)
Al_{0,5}Ga_{0,5}N	224	240	121 (Ga-N)	165 (Al-N)

A adição da camada externa no nanotubo parece levar a uma diminuição nas propriedades piezoelétricas (Tabela 4). Assim, o SWAlN e SWGaN são em torno de 83% e 87%, respectivamente, mais piezoelétricos do que os DWNTs correspondentes. Inesperadamente, os nanotubos compostos parecem exibir a baixa piezoeletricidade observada nos DWNTs. Quando o AlN, o material mais piezoelétrico entre eles (BLONSKY et al., 2015; PINHAL., et al., 2019; SHIMADA, 2006) forma a camada interna do nanotubo, a constante piezolétrica do nanotubo Al_{0,5}Ga_{0,5}N é 21% menor do que para o DWAlN, mas parece ser 28% maior do que os valores correspondentes para os nanotubos DWGaN e Ga_{0,5}Al_{0,5}N. Tais resultados mostram que o DWGaN, DWAlN e os correspondentes nanotubos compostos são todos piezoelétricos, assim como os SWNTs.

Tabela 4. Constantes Elásticas (c_{11} , GPa) e piezoelétricas (e_{11} , C/m²).

	c_{11}	e_{11}
SWAlN	387,31	0,83
SWGaN	367,46	0,62
DWAlN	351,61	0,14
DWGaN	311,48	0,08
Ga_{0,5}Al_{0,5}N	300,52	0,08
Al_{0,5}Ga_{0,5}N	321,19	0,11

4.3. TENSÃO VERSUS PIEZOELETRICIDADE E ENERGIA DE BAND GAP

Uma maneira de se modificar as propriedades do material é pela aplicação de deformação mecânica. Nesse processo, a estrutura é modificada e sabe-se que essas mudanças estruturais podem regular as propriedades do material, possibilitando a indução de novas propriedades até então não associadas ao material. Para observar essas propriedades, a deformação mecânica foi aplicada ao longo do eixo periódico dos nanotubos, variando entre 20% a 24% do seu comprimento original, para analisar a compressão e alongamento máximos possíveis do nanotubo. As constantes piezoelétricas e a energia do *band gap* foram evidenciadas na Figura 10 em função da deformação aplicada e os resultados detalhados são fornecidos pelas Tabelas S6, S7 e S8 em anexo. Além disso, a natureza da ligação, bem como as cargas de Mulliken dos nanotubos deformados, foram avaliados e listados nas Tabelas S9, S10 e S11.

Como pode ser visto na Figura 11, os SWNTs parecem ser mais sensíveis à deformação e as constantes piezoelétricas oscilam. Para todos os modelos de nanotubos, a aplicação da

deformação em forma de compressão parece levar a um ligeiro aumento na constante piezoelétrica. No entanto, apesar dos SWNTs serem mais rígidos do que os DWNTs e os nanotubos compostos, todos podem ser comprimidos até um limite de -12% em relação ao seu comprimento original, após o qual as constantes piezoelétricas começam a diminuir e as ligações Al-N e Ga-N se tornaram mais fracas. Uma redução abrupta nas constantes é observada para uma deformação de -16%. No limite de compressão, a *overlap population* é maior entre os átomos e o caráter da ligação é alterado. Em todos os casos, os nanotubos de AlN e Al_{0,5}Ga_{0,5}N parecem ser mais resistentes à deformação. Isso é consistente com o fato de que o Al constitui a camada interna no nanotubo Al_{0,5}Ga_{0,5}N, o que aumenta a rigidez do composto.

Em contraste, a tensão causada pela deformação afeta as propriedades dos nanotubos em uma maior extensão. Os SWNTs apresentam maior oscilação nas constantes piezoelétricas, com os valores sendo inferiores aos do nanotubo não tensionado até uma tensão de 8%. As constantes piezoelétricas aumentam significativamente em torno de uma deformação de 12% para o SWGaN, enquanto esse aumento ocorre apenas em torno de 16% para o SWAlN. O presente estudo indica que 16% representa o limite da deformação para ambos SWNTs, sugerindo que, após esse valor, o nanotubo começa a se romper. Os comprimentos de ligação Ga-N e Al-N são em torno de 2,18 Å, o que indica que não há ligação química, mas apenas uma interação eletrostática entre um cátion e um ânion. A *overlap* também diminui potencialmente a partir deste limite, indicando a mudança no caráter da ligação (Tabela S9).

Ao contrário do que se observa para os SWNTs, constatamos que a constante piezoelétrica do DWAlN passa a aumentar a partir de uma deformação de 4%, enquanto que para o DWGaN o aumento ocorre a partir de 8%. O DWGaN exibe um aumento notável na porcentagem nas constantes piezoelétricas, mais precisamente em torno de 600%, e o valor alcançado é similar ao observado para o SWGaN (0,62 C.m²). Vemos que 20% é o limite na deformação para ambos DWNTs nesse estudo e em 22%, ocorre a ruptura do nanotubo. No entanto, as mudanças na *overlap* e nas cargas de Mulliken aparecem somente em 16% para o DWAlN e em 20% para o DWGaN. Esse comportamento é consistente com a maciez dos materiais de GaN em comparação com o AlN, contudo, apesar do rápido aumento nas constantes piezoelétricas devido à tensão aplicada, não é possível afirmar que os DWNTs sejam classificados como um bom material piezoelétrico.

4.4. LIMITE DE DEFORMAÇÃO PARA OS NANOTUBOS

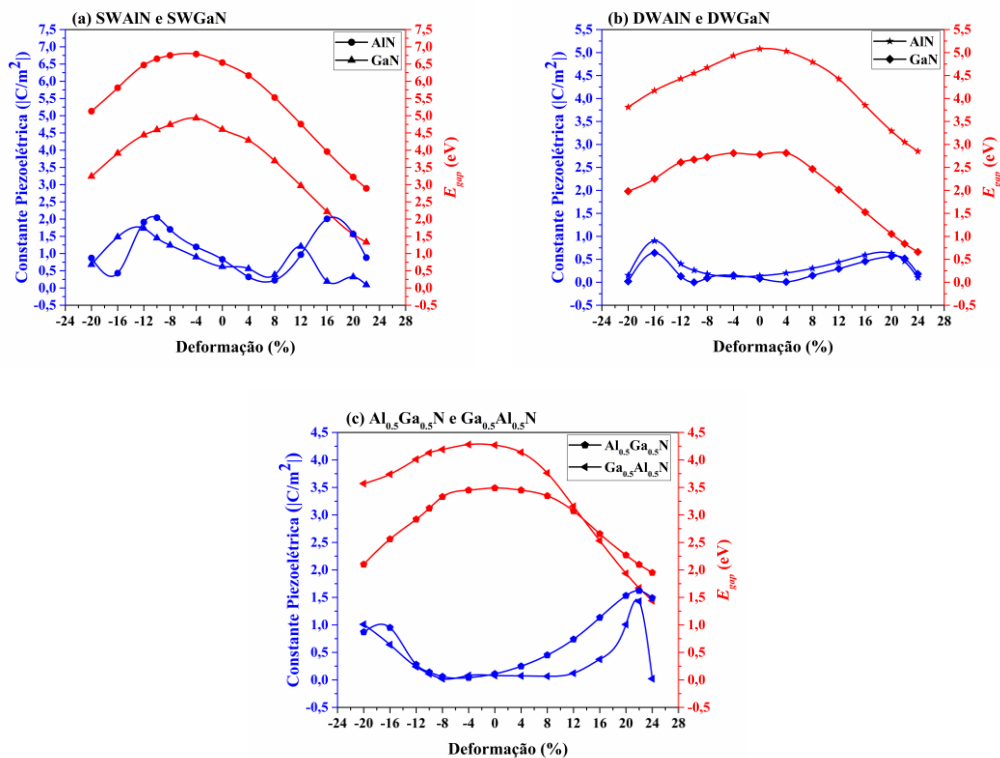
O limite de deformação para os nanotubos compostos é de aproximadamente 20%, vez que a ruptura ocorre numa tensão de 22% em função do seu comprimento original. O

$\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ é o nanotubo mais rígido, possuindo a maior constante piezoelétrica antes de ocorrer a ruptura, com um aumento de 1292% em relação ao nanotubo não-tensionado, fazendo com que este seja o material mais piezoelétrico no presente estudo. Temos que, para os nanotubos compostos, as propriedades piezoelétricas dependem do material que constitui a camada interna. Uma vez que a ligação Al-N seja considerada sensível à deformações, quando se aplica uma deformação mecânica, ela cria uma tensão muito grande na camada de AlN, resultando num aumento nas constantes piezoelétricas. Além disso, em ambos nanotubos compostos, a ligação Al-N parece ser a que mais se altera sobre o efeito de deformação do que as ligações Ga-N. Nesse sentido, a queda abrupta nas propriedades é causada pelas mudanças na *overlap population* das ligações Al-N das camadas e entre elas.

Em todos os modelos aqui analisados, a deformação aplicada levou a uma diminuição nos valores da E_{gap} . No entanto, como todos os nanotubos podem ser mais estirados do que comprimidos, os nanotubos exibiram valores de E_{gap} menores quando o estiramento aplicado era de 8% (ao invés de 8% da compressão). Para os SWNTs, a E_{gap} diminuiu em torno de 35% antes do nanotubo romper, enquanto que para os DWNTs a E_{gap} diminuiu consideravelmente com o aumento da deformação, o que os torna mais condutores do que os SWNTs (com e sem deformação), os DWNTs não-tensionados, *bulk* e a superfície (0001) de uma camada. Conseqüentemente, a faixa de emissão no espectro eletromagnético também é modificada. O $\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{N}$ não foi o nanotubo mais piezoelétrico, mesmo após a aplicação da deformação, mas a redução na E_{gap} foi suficiente para alterar a emissão no espectro eletromagnético de UVB (0% de deformação) para azul (16% de deformação) e vermelho (20% de deformação). Esses resultados sugerem que a manipulação estrutural pode ser usada para modificar as propriedades dos materiais.

Pequenas mudanças foram encontradas na análise da DOS. Como esperado, na compressão dos materiais, os orbitais tornam-se mais concentrados em torno da região da lacuna (*gap*), porém o comportamento principal da contribuição dos orbitais não foi modificado. A deformação altera a contribuição dos orbitais *s* do Al e do Ga na banda de condução, estreitando a região do *gap*. Em especial, as camadas internas e externa dos DWNTs e nanotubos compostos têm contribuição semelhante ao do orbital *s* na região proibida.

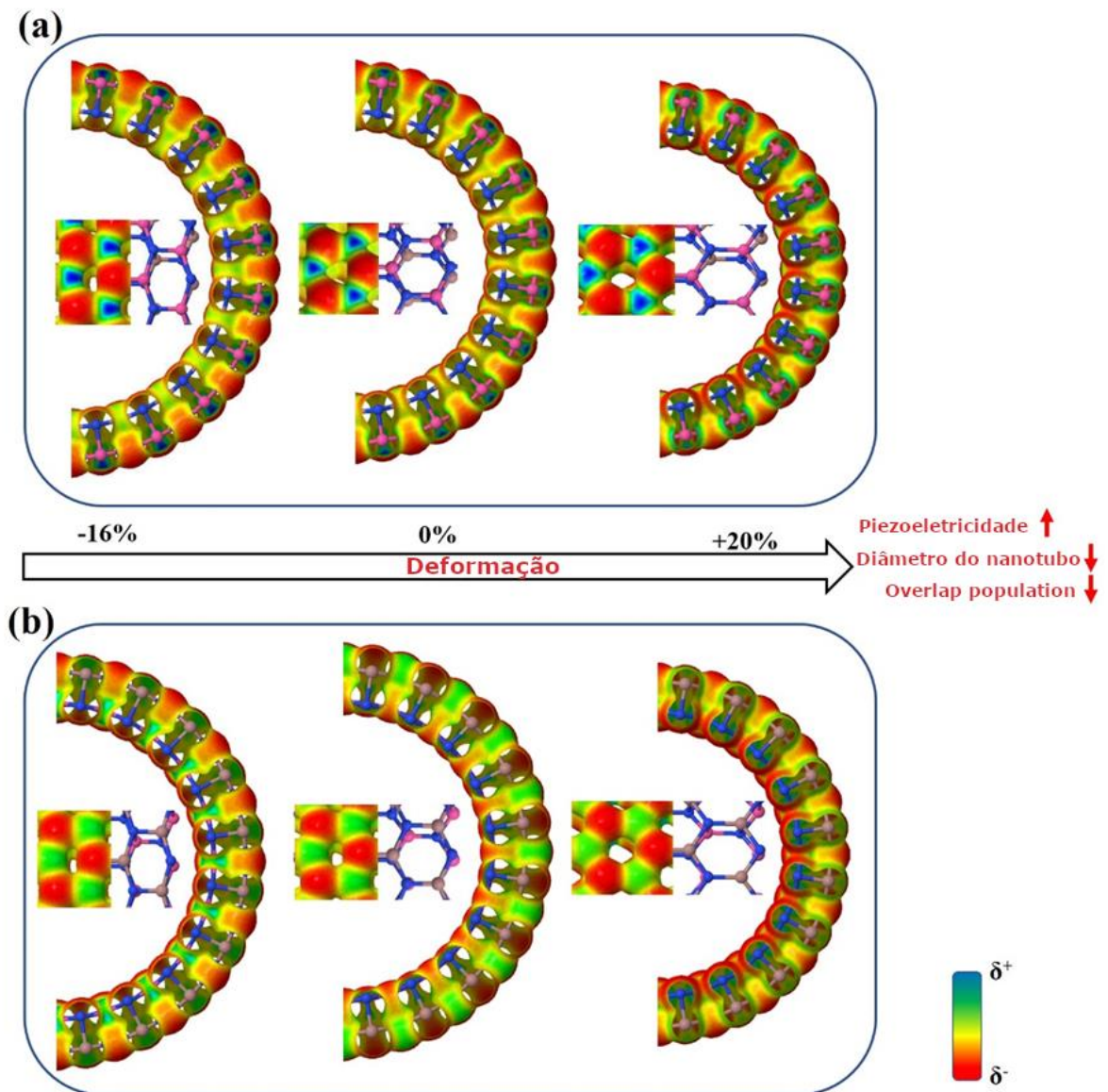
Figura 11. Constantes piezoelétricas e E_{gap} do (a) SW, (b) DW e (c) nanotubos compostos sobre deformação de compressão e estiramento.



Fonte: Marana et al. (2020).

Para resumir e esclarecer o efeito da deformação nas propriedades dos nanotubos compostos, a distribuição de carga na superfície de isodensidade é ilustrada na Figura 12. Como pode ser visto, com o aumento da deformação, o diâmetro do nanotubo diminui e a densidade eletrônica entre as ligações se torna mais estreita, sugerindo um enfraquecimento entre as ligações eletrônicas. No entanto, em ambos os casos, os átomos de N ligados com os átomos de Al possuem as cargas negativas mais pronunciadas, como pode ser confirmado pelas cargas de Mulliken na Tabela S11. Em contraste, com a deformação de compressão, a densidade eletrônica entre as ligações foi mais dispersa, indicando um aumento no compartilhamento de elétrons entre os átomos.

Figura 12. Distribuição de carga na superfície de isodensidade a partir da deformação aplicada para os nanotubos (a) $\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{N}$ e (b) $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$.



Fonte: Marana et al. (2020).

Nesse sentido, as constantes piezoelétricas dos nanotubos aqui estudados podem ser aumentadas de forma eficiente com a aplicação de deformações mecânicas. Os nanotubos de nitretos são conhecidos por serem mais resistentes às deformações em comparação com outros materiais e a resposta piezoelétrica obtida com a aplicação da deformação neste estudo foi maior do que a exibida pelos DWZnONT, DWGaN e nanotubos de dupla camada ZnO@GaN e GaN@ZnO (MARANA et al., 2018), mas é inferior ao exibido pelos nanotubos de ZnO@GaN e GaN@ZnO quando submetidos à deformação.

4.5. ADSORÇÃO NH₃

Os parâmetros estruturais, energias de distorção, adsorção e E_{gap} foram avaliados para as estruturas otimizadas discutidas anteriormente. Os resultados das adsorções mais estáveis estão resumidos na Tabela 5 e Tabela 6 para a quiralidade *armchair*.

As simulações, partindo de diferentes configurações iniciais, confirmaram que a adsorção de NH₃ ocorre via nitrogênio no cátion na posição axial da parede externa (Figura 5) com E_{ads} de -5,44, -4,64, -6,31, -5,21, -5,46 e -7,35 kcal/mol para SWAIN, SWGaN, DWAIN, DWGaN, Al_{0,5}Ga_{0,5}N e Ga_{0,5}Al_{0,5}N, respectivamente. Peyghan et al. (2012) e Ahmadi et al. (2011), calcularam E_{ads} de -32,75 kcal/mol e -22,59 kcal/mol, respectivamente, para o SWAIN; enquanto Khan et al. (2016), obtiveram E_{ads} de -25,60 kcal/mol para o SWGaN, com todos aplicando o método DFT/B3LYP e sem a consideração da correção BSSE. No entanto, os valores de E_{ads} obtidos por eles sem a correção BSSE foram próximos aos valores obtidos neste estudo.

Como demonstrado teoricamente por Pignedoli et al. (2001), e experimentalmente por Bermudez (2000), o NH₃ pode se dissociar em H e NH₂ quando adsorvido na superfície (0001) de GaN e, quando a interação ocorre na atmosfera de H₂, pode levar à ruptura da superfície de GaN (KOLESKE et al., 2000). Portanto, para completar a investigação preliminar da interação da amônia, foi simulada a dissociação da amônia em H e NH₂ no nanotubo compostos. Nossos cálculos indicam que a dissociação não ocorreu.

Contudo, a adsorção de NH₃ na parede interna do DWGaN pode levar à ruptura da ligação Ga-N e essa falha no parâmetro de rede está de acordo com os resultados experimentais citados acima. Ao computar as energias de adsorção nas paredes internas se obteve valores de E_{ads} positivos, ou seja, o processo não é favorecido. No entanto, a contribuição positiva crucial é devido à forte distorção da rede induzida pelo NH₃ que se aproxima. Como pode ser visto na Tabela 7 e Figura S3, a adsorção ocorre e os nanotubos aparentam ser extremamente reativos em relação a uma linha de NH₃ interagindo com a parede interna. Do ponto de vista prático, as interações que geram deformação e dessorção seguidas de quebra previsível da rede são totalmente indesejáveis. De fato, na engenharia de um excelente sensor de gás, é de extrema importância a possibilidade de recuperação e reaproveitamento do material. Por esse motivo, concentramo-nos apenas na adsorção de NH₃ nas paredes externas do nanotubo de parede dupla.

Tabela 5. Energia de distorção (E_{dist}), energia de adsorção (E_{ads}) sem e com BSSE em kcal/mol e energias de *band gap* (E_{gap} ; eV) dos nanotubos com e sem NH_3 (entre parêntesis) adsorvido na parede externa.

	E_{dist}	E_{ads}	$E_{ads+BSSE}$	E_{gap}
SWAIN	2,95	-18,86	-5,44	4,75 (6,59)
SWGaN	1,23	-17,78	-4,64	4,61 (4,73)
DWAIN	3,73	-19,84	-6,31	4,88 (5,94)
DWGaN	1,91	-19,44	-5,21	3,41 (3,62)
Al_{0,5}Ga_{0,5}N	1,34	-17,64	-5,46	4,14 (4,28)
Ga_{0,5}Al_{0,5}N	5,25	-22,63	-7,35	4,55 (4,96)

Tabela 6. Comprimento de ligação (Å) entre os átomos Al(Ga)-N, N_{NH_3} -H, e Al(Ga)- N_{NH_3} e ângulo de ligação dos nanotubos (α_{NT} ; °) e NH_3 (α_{NH_3} ; °) antes e depois da adsorção de NH_3 . O subíndice “s” refere-se aos átomos do sítio de adsorção.

	$d_{Al/Ga-N}$	$d_{s(Al/Ga-N)}$	α_{NT}	α_{sNT}	$d_{Al/Ga-N(NH_3)}$	d_{NH_3-H}	α_{NH_3}
Antes da adsorção							
SWAIN	1,79	1,79	120	120	-	-	-
SWGaN	1,84	1,84	120	120	-	-	-
DWAIN	1,90	1,85	116	120	-	-	-
DWGaN	1,98	2,15	115	122	-	-	-
Al_{0,5}Ga_{0,5}N	1,92	1,97	116	122	-	-	-
Ga_{0,5}Al_{0,5}N	1,93	2,01	116	121	-	-	-
Depois da adsorção							
SWAIN	1,79	1,82	120	118	2,30	1,02	107
SWGaN	1,86	1,91	116	121	2,57	1,09	107
DWAIN	1,90	2,03	116	121	2,24	1,02	108
DWGaN	2,04	1,95	116	122	2,40	1,02	107
Al_{0,5}Ga_{0,5}N	1,92	2,00	115	123	2,51	1,02	107
Ga_{0,5}Al_{0,5}N	1,94	2,25	115	123	2,16	1,04	109

Tabela 7. Energia de adsorção das paredes interna ($E_{ads-int}$) e externa ($E_{ads-ext}$) e as suas respectivas energias de distorção (E_{dist}), todas em kcal/mol.

	$E_{ads-int}$	$E_{dist-int}$	$E_{ads-ext}$	$E_{dist-ext}$
SWAIN	-3,49	2,31	-3,86	2,95
SWGaN	-4,15	0,96	-2,79	1,23
DWAIN	-2,03	4,45	-4,85	3,73
DWGaN	42,57	60,28	-4,35	1,91
Al_{0,5}Ga_{0,5}N	-2,05	13,40	-2,64	1,34
Ga_{0,5}Al_{0,5}N	25,13	31,09	-7,63	5,24

A Tabela 5 mostra que a fisissorção pode ocorrer em todos os nanotubos analisados, com a formação de uma interação direcional entre o nitrogênio molecular e o cátion dos

nanotubos. Em todos os casos, a estrutura do nanotubo é distorcida pela amônia, pois os comprimentos e ângulos das ligações (ver Tabela 6) dos átomos envolvidos no processo são bastante modificados em relação aos seus valores nos sistemas não interagentes. A menor ligação Al-N_{NH₃}, com 2,16 Å, correspondendo à menor energia de adsorção, $E_{ads+BSE} = -7,35$ kcal/mol, e maior deformação de rede $E_{dist} = 5,25$ kcal/mol, foi calculada em Ga_{0,5}Al_{0,5}N, sugerindo que este composto de dupla camada é particularmente sensível à amônia. Ao contrário, o NH₃ adsorve no SWGaN mantendo uma distância de 2,57 Å, com uma pequena deformação do nanotubo e uma E_{ads} de -4,64 kcal/mol. Em todos os casos, a geometria molecular NH₃, em termos de distâncias e ângulos de ligação, é preservada.

É importante notar que a correção BSSE leva a uma diminuição de quase +16 kcal/mol nas E_{ads} e isso confirma a necessidade de levar em consideração os efeitos devido à incompletude do conjunto de bases na avaliação das energias de adsorção quando obtidas em um *frame* pela abordagem dos orbitais atômicos localizados. Negligenciar tais termos levaria a resultados errados para as energias de adsorção no que diz respeito aos seus valores absolutos (E_{ads} varia de -17 a -22 em vez de -4 a -7 kcal/mol) e a tendência geral descrevendo a afinidade relativa das diferentes superfícies para com a amônia.

Com a análise topológica da densidade de elétrons, executada nos átomos envolvidos na interação NT-NH₃ e com os resultados apresentados na Tabela 8, observamos que os valores médios dos índices topológicos dos BCPs nas ligações Al-N e Ga-N, nomeados de densidade de carga, $\rho = 0,09$, seu laplaciano, $\nabla_{\rho}^2 = 0,37$, a densidade de energia, $H/\rho = -0,25$ e a razão virial, $|V|/G = 1,23$, sugerem um caráter de transição dessas interações, ou seja, nem iônica e nem covalente. Em todos os modelos, a interação entre a superfície do nanotubo e o NH₃ é confirmada pela presença de um BCP entre o cátion do nanotubo e o nitrogênio da molécula. Com base em sua topologia, as interações molécula/nanotubo aparentam ter um caráter de transição, embora uma transferência de carga sensível do cátion para o nitrogênio da molécula seja computada, sugerindo uma interação eletrostática não desprezível entre as duas metades.

Ao contrário, os átomos dos nanotubos que não estão diretamente envolvidos com o NH₃ mantêm seu volume e carga após a adsorção, sugerindo que a fisissorção ocorre como um processo localizado. Nenhum ponto crítico foi encontrado entre os hidrogênios do NH₃ e a superfície do nanotubo, mas ligações intermoleculares de hidrogênio aparecem entre o NH₃ fisissorvido, conforme indicado pelas presenças de BCPs na direção N...H.

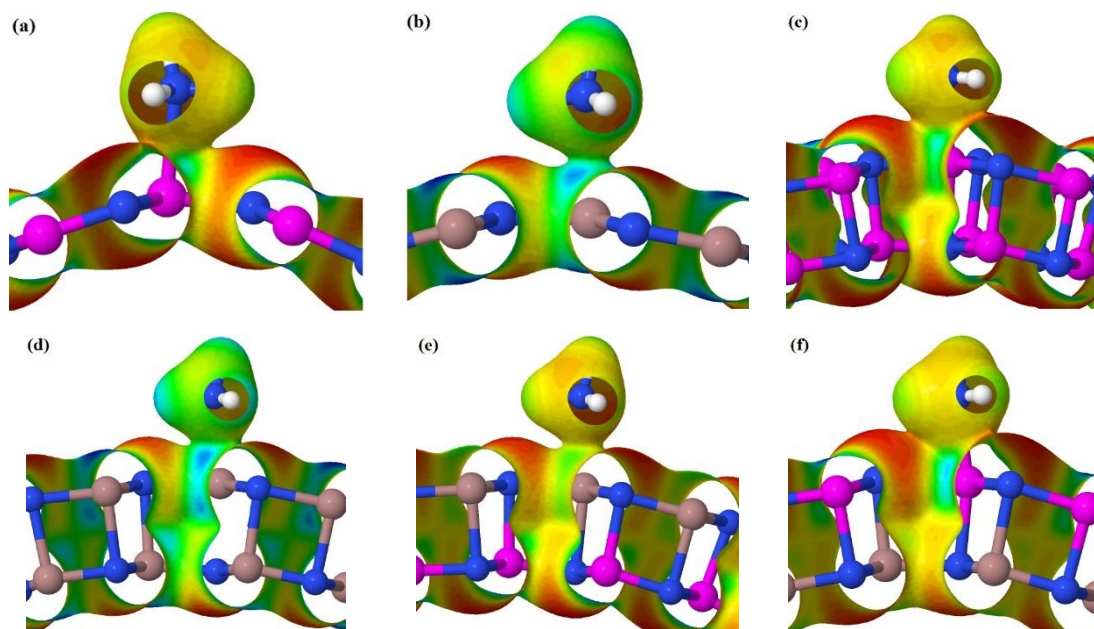
Tabela 8. Distância dos átomos de Al(Ga) e N dos átomos de NH₃ do ponto crítico de ligação (d_{BCP} ; Å), e as propriedades topológicas em unidades atômicas, nomeadamente: densidade de carga (ρ), seu laplaciano ($\nabla^2\rho$), razão da densidade de potencial versus cinética, $|V|/G$, grau de ligação, $H/\rho(r)$ e elipticidade (ϵ) dos modelos dos nanotubos com NH₃ adsorvido.

	$d_{BCP-Al/Ga}$	$d_{BCP-N(NH_3)}$	ρ	$\nabla^2\rho$	$ V /G$	$H/\rho(r)$	ϵ
SWAIN	0,919	1,378	0,029	0,096	1,134	-0,130	0,188
SWGaN	1,228	1,339	0,025	0,066	1,130	-0,099	0,096
DWAIN	0,895	1,344	0,034	0,113	1,161	-0,161	0,127
DWGaN	1,143	1,259	0,036	0,086	1,236	-0,183	0,056
Al_{0,5}Ga_{0,5}N	1,197	1,311	0,029	0,071	1,185	-0,139	0,077
Ga_{0,5}Al_{0,5}N	0,867	1,291	0,041	0,144	1,170	-0,178	0,068

Conforme discutido anteriormente e em Marana et al. (2020), tanto nos nanotubos de monocamada quanto dupla camada, a ligação Ga-N é mais polarizada do que as Al-N de acordo com os valores da carga de Mulliken no nitrogênio de 0,94 |e| e 1,11 |e|, respectivamente. O fluxo de carga considerável do Al para o átomo de nitrogênio do nanotubo resulta em um local mais reativo, no qual o NH₃ é preferencialmente adsorvido. Os sistemas SWAIN, DWAIN e Ga_{0,5}Al_{0,5}N apresentaram maior afinidade com as moléculas de NH₃, como já dito, a interação com essas superfícies induz uma deformação significativa na parede externa, com uma transferência notável de carga do Al para as moléculas e apresentando uma maior energia de adsorção.

De acordo com a IUPAC (EVERETT, 1972), para caracterizar a adsorção como um processo químico ou físico, é essencial analisar as propriedades eletrônicas, em especial, a transferência de carga. Para verificar a transferência de carga, a distribuição de carga na superfície de isodensidade com base na densidade eletrônica de carga projetada no potencial eletrostático é ilustrada na Figura 13. Nos SWNT e DWNT, a distribuição uniforme de cargas dos sistemas isolados é alterada quando ocorre a adsorção de NH₃. A zona positiva localizada nos sítios de Al (Ga) e a região negativa em torno dos átomos de N revela a transferência de carga do cátion da superfície para a molécula. O “enrugamento” da parede externa faz com que a área negativa ao redor do nitrogênio se torne mais exposta, sendo observado um pequeno fluxo de carga do próton molecular para a superfície de nitrogênio. Essas mesmas zonas carregadas positivamente ao redor dos hidrogênios moleculares, assim como a região de potencial negativo no topo dos nitrogênios da superfície, são calculadas no nanotubo Ga_{0,5}Al_{0,5}N, entretanto, a transferência de carga é um pouco maior.

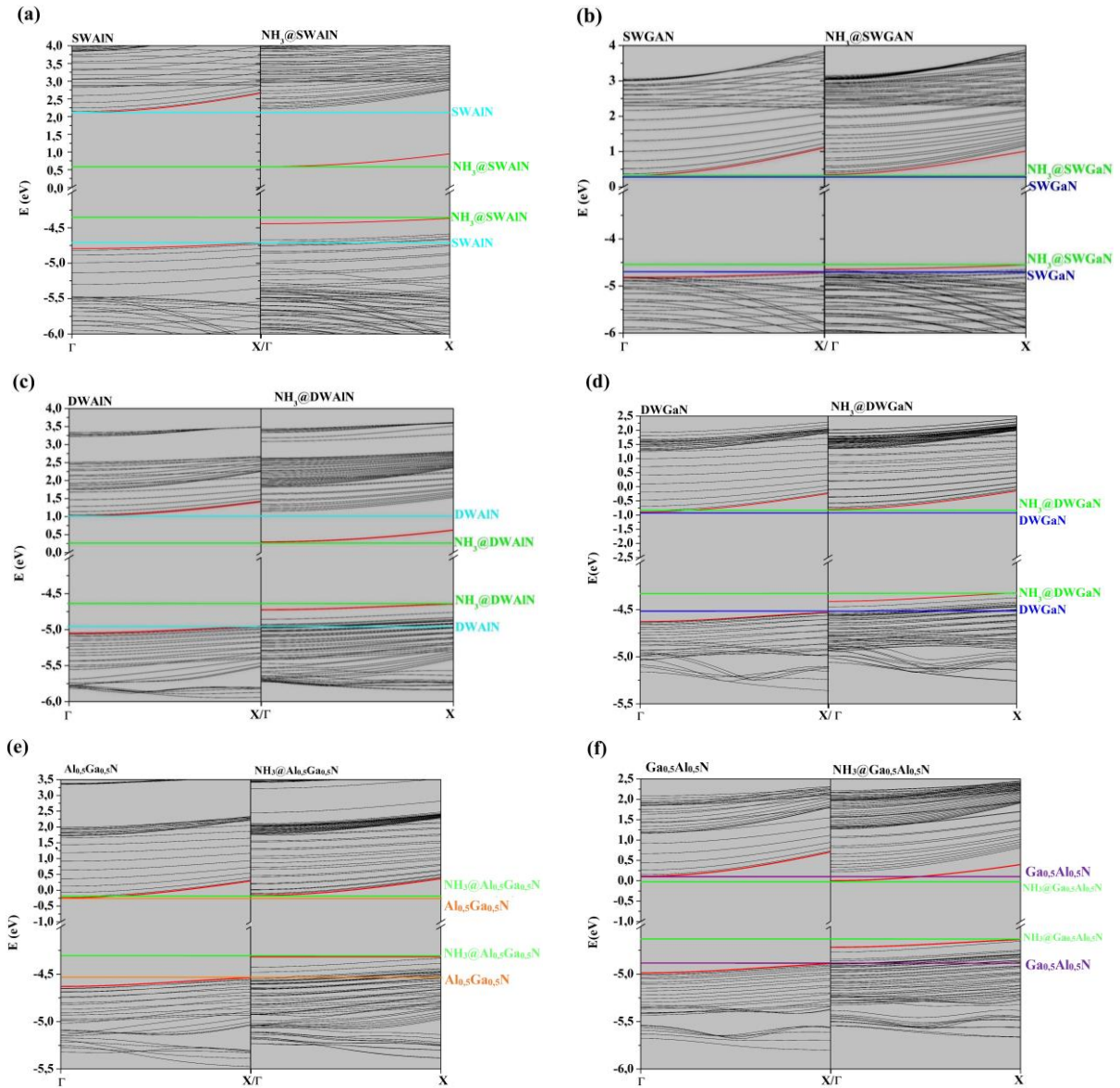
Figura 13. Distribuição de carga na superfície de isodensidade dos nanotubos (a) $\text{NH}_3@$ SWAIN, (b) $\text{NH}_3@$ SWGaN, (c) $\text{NH}_3@$ DWALN, (d) $\text{NH}_3@$ DWGaN, (e) $\text{NH}_3@$ $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ e (f) $\text{NH}_3@$ $\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{N}$. As esferas azuis, cinzas, rosas e brancas representam os átomos de nitrogênio, gálio, alumínio e hidrogênio, respectivamente.



Fonte: Marana et al. (2020).

Como mostrado na Tabela 5, a adsorção de NH_3 altera o *band gap* de todos os sistemas. O SWAIN, DWAIN e $\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{N}$ têm uma diminuição significativa em seus valores de *band gap* de -1,06 eV, -1,84 eV e 0,37 eV, respectivamente. Para os outros modelos, a diminuição é de quase -0,14 eV. Além disso, as estruturas de banda e a densidade de estados são perturbadas pelo processo de adsorção. Como pode ser visto na Figura 14, no caso dos SWGaN e DWGaN, um pequeno deslocamento da banda de valência para a região proibida anterior foi calculado. Ao contrário, para os SWAIN e DWAIN, observa-se uma grande mudança na qual aparecem novos estados energéticos na região do *band gap* e, embora extremamente localizados, esses estados são responsáveis pela redução da E_{gap} . Esse mesmo comportamento é observado nos compostos $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ e $\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{N}$, embora as mudanças na estrutura de bandas do $\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{N}$ sejam mais significativas do que em $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$. As maiores mudanças ocorrem nos nanotubos cuja interação com a amônia é mais forte, conforme quantificado pelos maiores valores da E_{ads} .

Figura 14. Estrutura de bandas analisada com a adsorção de NH_3 nos nanotubos de (a) SWAIN, (b) SWGaN, (c) DWAIN, (d) DWGaN, (e) $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ e (f) $\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{N}$.



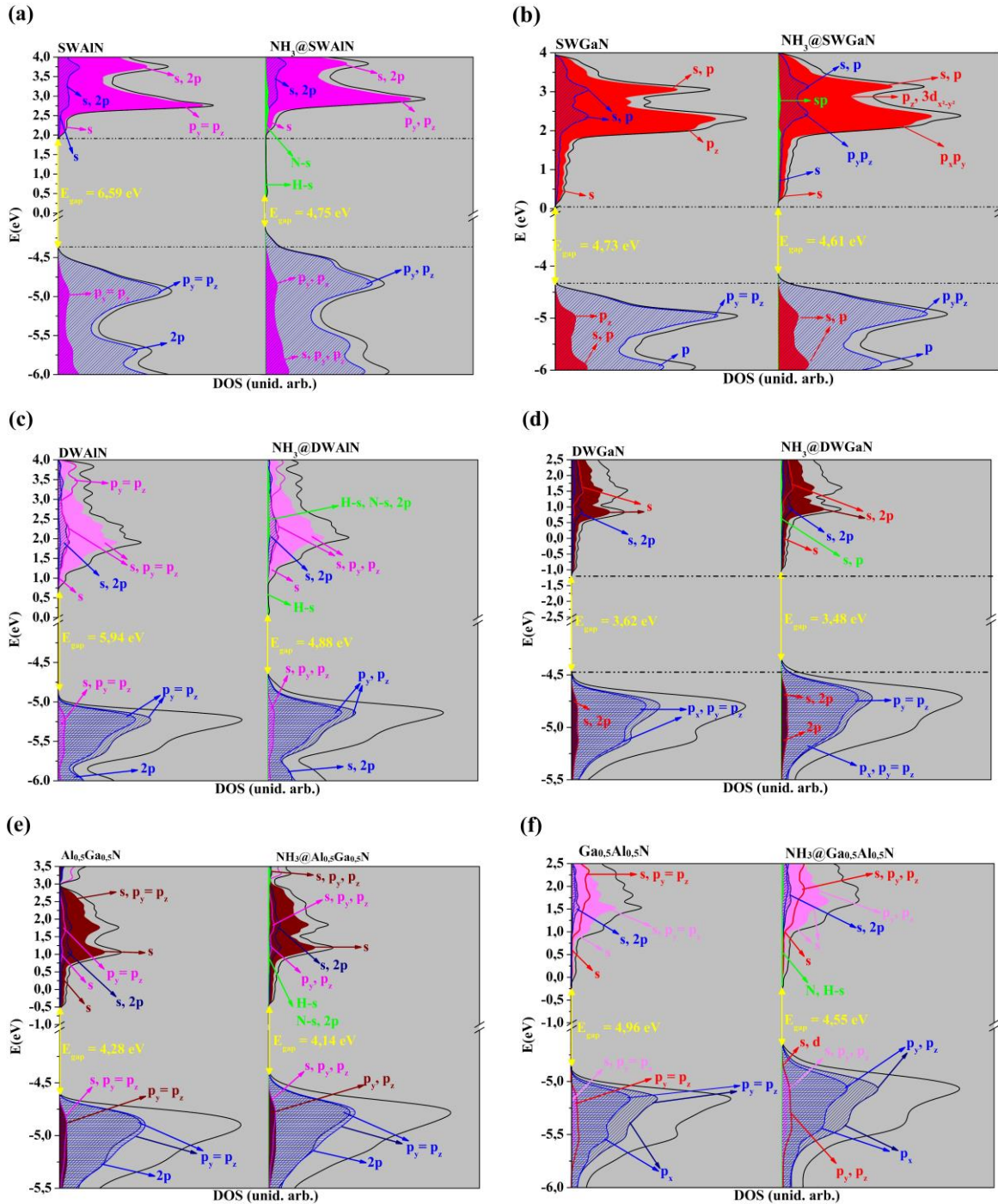
Fonte: Marana et al. (2020).

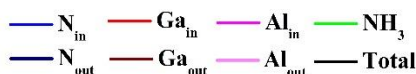
A densidade de estados para os nanotubos isolados e com o NH_3 adsorvido é apresentado na Figura 15. Em todos os materiais antes da adsorção, a contribuição para a região superior da banda de valência é principalmente devido aos orbitais 2p do nitrogênio, enquanto os orbitais do alumínio e gálio fornecem a principal contribuição para parte inferior da banda de condução. É interessante notar que os orbitais atômicos centrados nos átomos da parede externa formam a valência de maior energia, corroborando com a hipótese de que a condução eletrônica nos nanotubos ocorre por meio das paredes externas dos nanotubos.

Como já comentado, quando ocorre a adsorção nos nanotubos que expõem a superfície de AlN, novos estados localizados aparecem na região do *band gap*. Essas bandas estreitas são

devidas aos orbitais atômicos da molécula de NH_3 . Uma mudança significativa é observada na banda de condução devido aos orbitais de NH_3 e na região em torno de $-4,25$ eV da banda de valência, em que os estados correspondentes à interação molecular/superfície aparecem. Mais uma vez, as modificações são particularmente evidentes no caso do $\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{N}$.

Figura 15. Densidade de estados analisada com a adsorção de NH_3 nos nanotubos de (a) SWAIN, (b) SWGaN, (c) DWAIN, (d) DWGaN, (e) $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ e (f) $\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{N}$.





Fonte: Marana et al. (2020).

Portanto, essas mudanças significativas na estrutura eletrônica, ou seja, a distribuição de carga, topologia, *band gap*, estrutura de bandas e DOS, além do valor da E_{ads} , levam a concluir que existe uma grande interação entre a molécula de NH_3 e os nanotubos e que o sistema $Ga_{0,5}Al_{0,5}N$ apresenta o potencial mais significativo como sensor NH_3 .

Em particular, o nanotubo composto $Ga_{0,5}Al_{0,5}N$, que exibe 50% de concentração de AlN na parede externa, apresentou um desempenho superior ao DWAINNT. Para avaliar a influência da concentração de Al na adsorção de NH_3 , modelamos dois nanotubos compostos de camada dupla com 25% e 75% de alumínio na parede externa, $Ga_{0,25}Al_{0,75}N$ e $Ga_{0,75}Al_{0,25}N$, respectivamente. A afinidade desses sistemas para com o NH_3 foi analisada calculando a energia de adsorção e a E_{gap} , comparando os resultados com aqueles obtidos para o $Al_{0,5}Ga_{0,5}N$ e o DWAINNT.

Os valores de E_{ads} calculados para o $Ga_{0,25}Al_{0,75}N$ e $Ga_{0,75}Al_{0,25}N$ foram -6,96 kcal/mol e -6,62 kcal/mol, respectivamente. Esses valores são melhores do que os nanotubos de camada dupla puros, mas, ainda assim, o E_{ads} para o $Ga_{0,5}Al_{0,5}N$ resulta em uma melhor interação. A E_{gap} dos nanotubos de ambos os compostos foi alterada na presença do NH_3 . A E_{gap} alterou de 3,96 eV para 3,86 eV para o $Ga_{0,25}Al_{0,75}N$, enquanto que para o $Ga_{0,75}Al_{0,25}N$, a E_{gap} foi de 5,25 eV para 4,73 eV. Com base nesses cálculos adicionais, pode-se concluir que 50% de concentração de AlN na parede externa do nanotubo representa a porcentagem ideal para a interação e detecção de NH_3 .

5. CONCLUSÕES

A teoria DFT foi utilizada para analisar teoricamente as propriedades dos nanotubos de AlN e GaN, bem como dos nanotubos $Al_{0,5}Ga_{0,5}N$ e $Ga_{0,5}Al_{0,5}N$. O efeito da deformação aplicada ao longo do eixo periódico do nanotubo sobre as constantes piezoelétricas e a energia de *band gap* foi estudada. Os nanotubos de monocamada, com e sem a aplicação de deformação externa, são considerados mais piezoelétricos do que os nanotubos de dupla camada. Além disso, foi demonstrado que todos os nanotubos respondem satisfatoriamente à deformação até em torno de 16%. Sem a deformação externa, a E_{gap} dos nanotubos de dupla camada é reduzida pela adição da segunda camada. A influência da camada externa é intensificada quando o

composto é construída; assim, o nanotubo composto adquire o valor da E_{gap} do material que constitui a camada externa. Adicionalmente, a análise das cargas Mulliken dos nanotubos compostos mostrou que a carga está concentrada em torno da ligação Al-N e que esse comportamento pode contribuir com a rigidez do nanotubo $Al_{0,5}Ga_{0,5}N$. Quando a deformação é aplicada, a E_{gap} é diminuída, entretanto, nenhuma mudança significativa foi encontrada na DOS dos nanotubos deformados. O presente estudo demonstra claramente que tanto a formação de uma interface quanto a aplicação de uma deformação externa podem ser usados para manipular o material e, assim, melhorar ou modificar as propriedades selecionadas. Nesse sentido, em relação aos nanotubos compostos, a diferença das cargas atômicas entre as camadas pode ser utilizada para fabricar um sensor seletivo de gás. Ademais, o nanotubo tensionado pode ser aplicado em algum dispositivo eletrônica que requer uma E_{gap} de cerca de 2,6 eV.

Em relação à adsorção, várias configurações iniciais foram analisadas, levando em consideração o papel das interações laterais entre as moléculas. As energias envolvidas são compatíveis com a fisisorção, que ocorre preferencialmente via átomo de nitrogênio no cátion da parede externa, sem dissociação. Os nanotubos que expõem a superfície de AlN, ou seja, DWAIN e $Ga_{0,5}Al_{0,5}N$, mostram uma maior afinidade com a amônia. Esse efeito parece fortemente relacionado com a natureza iônica mais pronunciada da ligação Al-N, resultando em um cátion capaz de atrair o nitrogênio molecular. Em particular, o $Ga_{0,5}Al_{0,5}N$ apresenta a menor energia de adsorção associada a uma distorção desprezível da rede, podendo assim ser proposta como um sensor de NH_3 . Portanto, propomos à estudos experimentais a investigação deste material como um potencial sensor de NH_3 .

Além disso, o presente estudo pode vir a servir como base para várias pesquisas sobre os diferentes compostos de Al/GaN e suas aplicações, possibilitando, assim, um maior envolvimento teórico e experimental com o material, visto que são poucos os estudos de nanotubos de Al/GaN.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMADI PEYGHAN, A. et al. Can aluminum nitride nanotubes detect the toxic NH₃ molecules?. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v. 44, n. 7–8, p. 1357–1360, 2012.

AHMADI PEYGHAN, A., BEHESTIAN, J., HADIPOUR, N.L. Interaction of NH₃ with aluminum nitride nanotube: Electrostatic vs. covalent. **Physica E Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, 2011.

AMAR, I. A. et al. Solid-state electrochemical synthesis of ammonia: A review. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 15, n. 15, 2011.

AMBACHER, O. et al. Two-dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization charges in N- and Ga-face AlGa_N/Ga_N heterostructures. **Journal of Applied Physics**, v. 85, n. 6, p. 3222–3233, 1999.

ARAKAWA, Y. Progress in Ga_N-based quantum dots for optoelectronics applications. **IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics**, v. 8, n. 4, p. 823-832, 2002.

BAG, A. et al. Room-temperature-operated fast and reversible vertical-heterostructure-diode gas sensor composed of reduced graphene oxide and AlGa_N/Ga_N. **Sensors and Actuators, B Chemical**, 2019.

BAYERL, D. et al. Deep ultraviolet emission from ultra-thin Ga_N/Al_N heterostructures. **Applied Physics Letters**, v. 109, n. 24, p. 241102, 2016.

BECKE, A. D. Density functional thermochemistry. 3. The role of the exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, 1993.

BERMUDEZ, V. M. Chemisorption of NH₃ on Ga_N(0001)-(1×1). **Chemical Physics Letter**, v. 317, n. 3-5, p. 290-295, 2000.

BLONSKY, M. N. et al. Ab Initio Prediction of Piezoelectricity in Two-Dimensional Materials. **ACS Nano**, v. 9, n. 10, p. 9885–9891, 2015.

BRAISSANT, O., MCLIN, V. A., CUDALBU, C. Ammonia toxicity to the brain. **Journal of Inherited Metabolic Disease**, v. 36, p. 595-612, 2013

BRAUTBAR, N., WU, M. P., RICHTER, E.D. Chronic ammonia inhalation and interstitial pulmonary fibrosis: A Case report and review of the literature. **Arch. Environ. Health**, v. 58, n. 8, p. 592-596, 2003.

CAMACHO-MOJICA, D. C.; LÓPEZ-URÍAS, F. GaN Haeckelite Single-Layered Nanostructures: Monolayer and Nanotubes. **Scientific Reports**, v. 5, n. 1, p. 17902, 2015.

CHEN, T.Y. et al. Ammonia sensing properties of a Pt/AlGa_N/Ga_N schottky diode. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 58, n. 5, p. 1541-1547, 2011.

DAO, D.V. et al. Micromachined NH₃ gas sensor with ppb-level sensitivity based on WO₃ nanoparticles thinfilm. **Procedia Engineering**, v. 25, p. 1149-1152, 2011.

DAVYDYUK, G. E. et al. Photoelectrical properties and the electronic structure of Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe₂ (x = 0, 0.1, 0.2, 0.25) single crystalline alloys. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2013.

DE ALMEIDA, J. M.; KAR, T.; PIQUINI, P. AlN, GaN, Al_xGa_{1-x}N nanotubes and GaN/Al_xGa_{1-x}N nanotube heterojunctions. **Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics**, v. 374, n. 6, p. 877-881, 2010.

DOVESI, R. et al. Ab initio approach to molecular crystals: A periodic Hartree–Fock study of crystalline urea. **The Journal of Chemical Physics**, v 92, n. 12, p. 7402–7411, 1990.

DOVESI, R. et al. Hartree-Fock study of lithium hydride with the use of a polarizable basis set. **Physical Review B**, v. 29, n. 6, 1984.

DOVESI, R. et al. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL. **Wiley**

Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, v. 8, n. 4, p. 1360, 2018.

DRONSKOWSKI, R.; FRENKING, G. Foreword. **Journal of Computational Chemistry**, v. 29, n. 13, p. 2040-2043, 2008.

EVARESTOV, R. A. Theoretical Modeling of Inorganic Nanostructures. **Springer**, p. 672, 2015.

EVERETT, D. H. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, Appendix II: Definitions, Terminology, and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. **Pure and Applied Chemistry**, v. 31, n. 4, 1972.

FABRIS, G. S. L. et al. Piezoelectric Response of Porous Nanotubes Derived from Hexagonal Boron Nitride under Strain Influence. **ACS Omega**, v. 3, n. 10, p. 13413-13421, 2018.

FABRIS, G. S. L. et al. Theoretical study of porous surfaces derived from graphene and boron nitride. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 258, p. 247–255, 2018.

FENEBERG, M. et al. High-excitation and high-resolution photoluminescence spectra of bulk AlN. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 82, n. 7, 2010.

GATTI, C. TOPOND: a program for the application of the quantum theory of atoms in molecules to periodic systems. **Acta Crystallographica Section A, Foundations of Crystallography**, v. 52, n. a1, p. C555-C556, 1996.

GILLAN, E. G. **Comprehensive Inorganic Chemistry II**. 1.31 – Precursor Chemistry – Group 13 Nitrides and Phosphides (Al, Ga, and In). 2. ed. Iowa. Elsevier, 2013, p. 969-1000.

Glossary. **The Brownfields and Land Revitalization Technology Support Center**, 2009. Disponível em <<https://brownfieldstsc.org/glossary?q=1>>.

GOLDBERGER, J. et al. Single-crystal gallium nitride nanotubes. **Nature**, v. 422, p. 599-602, 2003.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56-58, 1991.

IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, v. 363, n. 6430, p. 603–605, 1993.

ISLAM, S. M. et al. MBE-grown 232-270 nm deep-UV LEDs using monolayer thin binary GaN/AlN quantum heterostructures. **Applied Physics Letters**, v. 110, n. 4, 2017.

KHAN, M.S., SRIVASTAVA, A. NH₃ and NO₂ adsorption analysis of GaN nanotube: A first principle investigation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 2016.

KIM, K.; LAMBRECHT, W. R. L.; SEGALL, B. Elastic constants and related properties of tetrahedrally bonded BN, AlN, GaN, and InN. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 53, n. 24, p. 16310–16326, 1996.

KIPSHIDZE, G et al. Deep ultraviolet AlGaInN-based light-emitting diodes on Si(111) and sapphire. **Physica Status Solidi Applied Research**, v. 192, n. 2, p. 286-291, 2002.

KOENIGSMANN, C. et al. Designing enhanced one-dimensional electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: Probing size- and composition-dependent electrocatalytic behavior in noble metal nanowires. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 3, n. 22, p. 3385-3398, 2012.

KOLESKE, D. D., WICKEDEN, A. E., HENRY, R. L. GaN decomposition in ammonia. **MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research**, v. 5, n. S1, p. 273-279, 2000.

LAW, M.; GOLDBERGER, J.; YANG, P. Semiconductor Nanowires and Nanotubes. **Annual Review of Materials Research**, v. 34, n. 1, p. 83–122, 2004.

LEE, S. M. et al. Stability and electronic structure of GaN nanotubes from density-functional calculations. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 60, n. 11, p. 7788–7791, 1999.

LEI, T. et al. Heteroepitaxy, polymorphism, and faulting in GaN thin films on silicon and sapphire substrates. **Journal of Applied Physics**, v. 74, n. 7, p. 4430–4437, 1993.

LEWARS, E. G. Computational chemistry: introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics. **3th. ed. New York, NY: Springer Berlin Heidelberg**, 2016.

LI, H. et al. Single-crystalline GaN nanotube arrays grown on c-Al₂O₃ substrates using InN nanorods as templates. **Journal of Crystal Growth**, v. 389, p. 1–14, 2014.

LI, Q et al. Mid-ultraviolet light-emitting diode detects dipicolinic acid. **Applied Spectroscopy**, v. 58, n. 11, p. 1360-1363, 2004.

MARANA, N. L. et al. Computational simulations of ZnO@GaN and GaN@ZnO core@shell nanotubes. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 266, p. 217–225, 2018.

MARANA, N. L. et al. Strain-induced novel properties of alloy nitride nanotubes. **Computational Materials Science**, v. 177, p. 109589, 2020.

MARANA, N. L. et al. AlGaN double-walled nanotubes as ammonia gas sensor. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 292, 2020.

MARANA, N. L.; CASASSA, S. M.; SAMBRANO, J. R. Adsorption of NH₃ with Different Coverages on Single-Walled ZnO Nanotube: DFT and QTAIM Study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 14, p. 8109-8119, 2017.

MARANA, N. L.; CASASSA, S. M.; SAMBRANO, J. R. Piezoelectric, elastic, Infrared and Raman behavior of ZnO wurtzite under pressure from periodic DFT calculations. **Chemical Physics**, v. 485–486, p. 98–107, 2017.

MARUSKA, H. P.; TIETJEN, J. J. The preparation and properties of vapor-deposited single-crystal-line GaN. **Applied Physics Letters**, v. 15, n. 10, p. 327–329, 1969.

MCEUEN, P. L.; PARK, J.-Y. Electron Transport in Single-Walled Carbon Nanotubes. **MRS**

Bulletin, v. 29, n. 4, p. 272–275, 2004.

MONTANARI, B. et al. Influence of the exchange-correlation functional in all-electron calculations of the vibrational frequencies of corundum (α -Al₂O₃). **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 106, n. 7, p. 1703-17014, 2006.

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, p. 1363–1398, 1994.

MULLIKEN, R. S. Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I. **The Journal of Chemical Physics**, v. 23, n. 1833, 1995.

NIKISHIN, S. A.; HOLTZ, M.; TEMKIN, H. Digital alloys of AlN/AlGaN for deep UV light emitting diodes. **Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers**, v. 44, n. 10, p. 7221-7226, 2005.

NOEI, M. et al. DFT study of the dissociative adsorption of HF on an AlN nanotube. **Comptes Rendus Chimie**, v. 16, n. 11, p. 985–989, 2013.

PAN, H.; FENG, Y. P.; LIN, J. Electronic structures of AlGaN₂ nanotubes and AlN-GaN nanotube superlattice. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 4, n. 5, p. 703-707, 2008.

PANDEY, R.; JAFFE, J. E.; HARRISON, N. M. Ab initio study of high pressure phase transition in GaN. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 55, n. 11, p. 1357–1361, 1994.

PARK, Y. S. et al. Surface-Effect-Induced Optical Bandgap Shrinkage in GaN Nanotubes. **Nano Letters**, v. 15, n. 7, p. 4472-4476, 2015.

PATIL, L.A, SONAWANE, L.S., PATIL, D.G. Room Temperature Ammonia Gas Sensing Using MnO₂-Modified ZnO Thick Film Resistors. **Journal of Modern Physics**, v. 2, n. 10, p. 1214-1220, 2011.

PENTALERI, E. A. et al. First-principles band-structure calculations of p- and n-type substitutional impurities in zinc-blende aluminum nitride. **Physica Status Solidi (B) Basic Research**, v. 203, n. 1, p. 149–168, 1997.

PÉREZ-TOMÁS, A. et al. Nanoscale conductive pattern of the homoepitaxial AlGaN/GaN transistor. **Nanotechnology**, v. 26, n. 11, p. 115203, 2015.

PIAZZA, V. et al. Investigation of GaN nanowires containing AlN/GaN multiple quantum discs by EBIC and CL techniques. **Nanotechnology**, v. 30, n. 21, p. 214006, 2019.

PIGNEDOLI, C. A., DI FELICE, R., BERTONI, C. M. Dissociative chemisorption of NH₃ molecules on GaN (0001) surfaces. **Physical Review B**, v. 64, n. 11, 2001.

PINHAL, G. B. et al. Structural, electronic and mechanical properties of single-walled AlN and GaN nanotubes via DFT/B3LYP. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 138, n. 2, 2019.

RANJAN, A. et al. Pt/AlGaN/GaN HEMT based ammonia gas sensors. **IEEE 9th International Nanoelectronics Conference (INEC)**, 2019.

RESHAK, A. H. et al. Dispersion of linear and nonlinear optical susceptibilities and the hyperpolarizability of 3-methyl-4-phenyl-5-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 7, p. 2945-2952, 2011.

RESHAK, A. H. et al. Linear, non-linear optical susceptibilities and the hyperpolarizability of the mixed crystals Ag_{0.5}Pb_{1.75}Ge(S_{1-x}Se_x)₄: Experiment and theory. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 43, 2013.

RESHAK, A. H. Ab initio study of TaON, an active photocatalyst under visible light irradiation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 22, 2014.

RESHAK, A. H. Fe₂MnSi_xGe_{1-x}: Influence thermoelectric properties of varying the germanium content. **RSC Advances**, v. 4, n. 74, 2014.

RESHAK, A. H. Thermoelectric properties for AA- and AB-stacking of a carbon nitride

polymorph (C3N4). **RSC Advances**, v. 4, n. 108, 2014.

RESHAK, A. H. Spin-polarized Second Harmonic Generation from the Antiferromagnetic CaCoSO Single Crystal. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, 2017.

ROUQUEROL, J. et al. Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications. **Academic Press**, 2013.

SCHULZ, H.; THIEMANN, K. H. Crystal structure refinement of AlN and GaN. **Solid State Communications**, v. 23, n. 11, p. 815-819, 1977.

SHIMADA, K. First-principles determination of piezoelectric stress and strain constants of wurtzite III-V nitrides. **Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters**, v. 45, n. 12-16, 2006.

STRITE, S.; MORKOÇ, H. GaN, AlN, and InN: A review. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, v. 80, p. 1237, 1992.

TANG, Y. B. et al. Vertically aligned p-type single-crystalline GaN nanorod arrays on n-type Si for heterojunction photovoltaic cells. **Nano Letters**, v. 8, n. 12, p. 4191-4195, 2008.

TANIYASU, Y.; KASU, M. Polarization property of deep-ultraviolet light emission from C-plane AlN/GaN short-period superlattices. **Applied Physics Letters**, v. 99, n. 25, 2011.

TANIYASU, Y.; KASU, M.; MAKIMOTO, T. An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometres. **Nature**, v. 441, n. 7091, p. 325–328, 2006.

T. HARDY, M. et al. Group III-Nitride lasers: a materials perspective. **Materials Today**. v. 14, n. 9, p. 408–415, 2011.

THEYIRAKUMAR, J. et al. Testing and calibration of an ultraviolet-A radiation sensor based on GaN photodiode. **Sains Malaysiana**, v. 40, n. 1, p. 21-25, 2011.

TIMMER, B., OLTHUIS, W., VAN DEN BERG, A. Ammonia sensors and their applications

- A review. **Sensors Actuators, B Chemical**, v. 107, n. 2, p. 666-677, 2005.

VAN DUIJNEVELDT, F. B., VAN DE RIJDT, J. G. C. M. va. D., VAN LENTHE, J. H. State of the Art in Counterpoise Theory. **Chemical Reviews**, v. 94, n. 7, 1994.

VURGAFTMAN, I.; MEYER, J. R. Band parameters for nitrogen-containing semiconductors. **Journal of Applied Physics**, v. 94, n. 6, p. 3675-3696, 2003.

WANG, X. et al. Piezotronic Effect Modulated Heterojunction Electron Gas in AlGa_N/AlN/GaN Heterostructure Microwire. **Advanced Materials**, v. 28, n. 33, p. 7234-7242, 2016.

What is GaN?. **EPC – Efficient Power Conversion**, c2022. Disponível em < <https://epc-co.com/epc/GalliumNitride/WhatisGaN.aspx> >.

YOSHIDA, S., MISAWA, S., GINDA, S. Epitaxial Growth of GaN/AlN heterostructures. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, v. 1, n. 2, p. 250-253, 1982.

ZHAO, M et al. Stability and electronic structure of AlN nanotubes. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 68, n. 23, 2003.

ZHAO, M. et al. Strain energy and thermal stability of single-walled aluminum nitride nanotubes from first-principles calculations. **Chemical Physics Letters**, v. 389, n. 1-3, p. 160-164, 2004.

ZHENG, J. et al. A PMT-like high gain avalanche photodiode based on GaN/AlN periodically stacked structure. **Applied Physics Letters**, v. 109, n. 24, p. 241105, 2016.

ZHUKOVSKII, Y. F. et al. Structural and electronic properties of single-walled AlN nanotubes of different chiralities and sizes. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 18, n. 33, p. 2045-2054, 2006.

ZOU, C. W. et al. GaN films deposited by middle-frequency magnetron sputtering. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 23, p. 9077-9080, 2007.

APÊNDICE A

Tabela S1. Parâmetros de rede a , c e u , E_{gap} e Carga de Millikan para o bulk de AlN e GaN, com o desvio entre parêntesis.

	a (Å)	c (Å)	u (Å)	E_{gap} (eV)	$ Q $
AlN bulk					
Calculado	3,122 (0,38%)	4,994 (0,28%)	0,381 (0,26%)	6,47 (4,35%)	1,24
Experimental	3,110	4,980	0,382	6,20	-
GaN bulk					
Calculado	3,212 (0,69%)	5,204 (0,29%)	0,377 (0,00%)	3,70 (5,71%)	1,04
Experimental	3,190	5,189	0,377	3,50	-

Tabela S2. Número de átomos (n_{NT}), diâmetro do nanotubo (D ; Å), comprimento do nanotubo ($|\vec{L}|$; Å), comprimento médio de ligação Al-N (Å), ângulo de ligação médio Al- \hat{N} -Al ($^\circ$), carga de Mulliken, energia de *band gap* (E_{gap} ; eV), energia de deformação (E_{strain} ; eV/átomo), e energia de formação (E_{form} ; eV/átomo) dos nanotubos de parede simples de AlN (SWAINNT).

	n_{nt}	D	θ	$ \vec{L} $	Al-N	Al- \hat{N} -Al	Q	E_{strain}	E_{form}	E_{gap}
Armchair										
(5,5)	20	8,566	30,000	3,11	1,79	118,73	1,14	0,09	1,55	6,26
(10,10)	40	17,102	30,000	3,10	1,79	119,67	1,15	0,03	1,48	6,52
(15,15)	60	25,642	30,000	3,10	1,79	119,83	1,15	0,01	1,47	6,57
(20,20)	80	34,183	30,000	3,10	1,79	119,93	1,16	0,01	1,46	6,59
(25,25)	100	42,718	30,000	3,10	1,79	119,97	1,16	0,00	1,46	6,60
(50,50)	200	85,440	30,000	3,10	1,79	120,00	1,16	0,00	1,46	6,61
(100,100)	400	170,876	30,000	3,10	1,79	120,00	1,16	0,00	1,46	6,62
ZigZag										
(5,0)	20	5,151	0,000	5,25	1,80	116,15	1,12	0,32	1,78	4,89
(10,0)	40	9,958	0,000	5,34	1,79	119,02	1,15	0,07	1,53	6,32
(15,0)	60	14,860	0,000	5,36	1,79	119,58	1,15	0,03	1,49	6,49
(20,0)	80	19,778	0,000	5,36	1,79	119,75	1,15	0,02	1,47	6,54
(40,0)	160	39,462	0,000	5,37	1,79	119,93	1,16	0,00	1,46	6,59
(50,0)	200	49,346	0,000	5,37	1,79	119,98	1,16	0,00	1,46	6,59
(80,0)	320	78,922	0,000	5,37	1,79	120,00	1,16	0,00	1,46	6,60
(100,0)	400	98,663	0,000	5,37	1,79	120,00	1,16	0,00	1,46	6,60
(120,0)	480	118,384	0,000	5,37	1,79	120,00	1,16	0,00	1,46	6,60
Quiral										

(4,3)	148	6,042	25,285	32,87	1,80	117,52	1,13	0,20	1,65	5,98
(5,3)	196	6,955	21,787	37,68	1,79	118,07	1,14	0,15	1,60	6,09
(6,3)	84	7,884	19,107	14,21	1,79	118,48	1,14	0,11	1,57	6,20
(5,4)	244	7,734	26,330	42,09	1,79	118,43	1,14	0,12	1,57	6,22
(6,4)	152	8,633	23,413	23,45	1,79	118,73	1,14	0,09	1,55	6,27
(7,4)	124	9,551	21,052	17,23	1,79	118,97	1,15	0,08	1,53	6,33
(8,4)	112	10,480	19,107	14,21	1,79	119,15	1,15	0,06	1,52	6,39
(6,5)	364	9,435	26,996	51,34	1,79	118,95	1,15	0,08	1,53	6,34
(7,5)	436	10,326	24,504	56,14	1,79	119,13	1,15	0,07	1,52	6,37
(8,5)	172	11,233	22,411	20,34	1,79	119,25	1,15	0,06	1,51	6,40
(9,5)	604	12,154	20,633	66,00	1,79	119,37	1,15	0,05	1,50	6,44
(10,5)	140	13,084	19,107	14,20	1,79	119,45	1,15	0,04	1,50	6,46
(11,10)	1324	17,967	28,425	97,72	1,79	119,72	1,15	0,02	1,48	6,53
(12,10)	728	18,836	26,996	51,24	1,79	119,72	1,15	0,02	1,48	6,53
(13,10)	532	19,722	25,693	35,76	1,79	119,77	1,15	0,02	1,48	6,54
(14,10)	872	20,615	24,504	56,07	1,79	119,82	1,15	0,02	1,47	6,55
(15,10)	380	21,519	23,413	23,40	1,79	119,82	1,15	0,02	1,47	6,55
(16,10)	344	22,428	22,411	20,33	1,79	119,85	1,15	0,02	1,47	6,55
(18,10)	1208	24,265	20,633	65,97	1,79	119,87	1,15	0,01	1,47	6,56
(19,10)	868	25,190	19,842	45,66	1,79	119,87	1,15	0,01	1,47	6,56
(20,10)	280	26,119	19,107	14,20	1,79	119,87	1,15	0,01	1,47	6,57
(40,20)	560	52,216	19,107	14,20	1,79	119,97	1,16	0,00	1,46	6,59

Tabela S3. Número de átomos (n_{NT}), diâmetro do nanotubo (D; Å), comprimento do nanotubo ($|\vec{L}|$; Å), comprimento médio de ligação Ga-N (Å), ângulo de ligação médio Ga- \tilde{N} -Ga ($^\circ$), carga de Mulliken, energia de *band gap* (E_{gap} ; eV), energia de deformação (E_{strain} ; eV/átomo), e energia de formação (E_{form} ; eV/átomo) dos nanotubos de parede simples de GaN (SWGaNNT).

	n_{nt}	D	θ	 \vec{L} 	Ga-N	Ga-\tilde{N}-Ga	Q	E_{strain}	E_{form}	E_{gap}
Armchair										
(5,5)	20	8,852	30,000	3,20	1,85	118,57	1,02	0,08	1,38	4,42
(10,10)	40	17,640	30,000	3,19	1,85	119,64	1,01	0,03	1,32	4,59
(15,15)	60	26,432	30,000	3,19	1,84	119,87	1,01	0,01	1,31	4,63
(20,20)	80	35,235	30,000	3,19	1,84	119,93	1,01	0,01	1,30	4,64
(25,25)	100	44,020	30,000	3,19	1,84	119,97	1,01	0,00	1,30	4,65
(50,50)	200	88,055	30,000	3,19	1,84	119,97	1,01	0,00	1,30	4,66
(100,100)	400	176,088	30,000	3,19	1,84	120,00	1,01	0,00	1,30	4,66
ZigZag										
(5,0)	20	5,310	0,000	5,42	1,86	115,90	0,98	0,30	1,60	4,01
(10,0)	40	10,255	0,000	5,51	1,85	118,94	1,00	0,07	1,36	4,51
(15,0)	60	15,309	0,000	5,52	1,85	119,50	1,01	0,03	1,33	4,56
(20,0)	80	20,377	0,000	5,53	1,84	119,72	1,01	0,02	1,32	4,60
(40,0)	160	40,664	0,000	5,53	1,84	119,93	1,01	0,00	1,30	4,63
(50,0)	200	50,852	0,000	5,53	1,84	120,00	1,01	0,00	1,30	4,64
(80,0)	320	81,330	0,000	5,53	1,84	119,98	1,01	0,00	1,30	4,64
(120,0)	480	121,994	0,000	5,53	1,84	120,00	1,01	0,00	1,30	4,64
Quiral										
(4,3)	148	6,264	25,285	33,72	1,85	117,27	0,99	0,18	1,48	4,25

(5,3)	196	7,191	21,787	38,73	1,85	117,87	1,00	0,13	1,43	4,32
(6,3)	84	8,137	19,107	14,63	1,85	118,34	1,00	0,10	1,40	4,38
(5,4)	244	7,994	26,330	43,27	1,85	118,30	1,00	0,10	1,40	4,40
(6,4)	152	8,915	23,413	24,13	1,85	118,63	1,00	0,08	1,38	4,44
(7,4)	124	9,854	21,052	17,78	1,85	118,85	1,00	0,07	1,36	4,46
(8,4)	112	10,811	19,107	14,63	1,85	118,48	1,00	0,06	1,36	4,51
(6,5)	364	9,739	26,996	52,83	1,85	118,62	1,00	0,07	1,37	4,48
(7,5)	436	10,656	24,504	57,78	1,85	119,03	1,00	0,06	1,35	4,50
(8,5)	172	11,590	22,411	20,95	1,85	119,17	1,01	0,05	1,35	4,51
(9,5)	604	12,536	20,633	67,97	1,85	119,30	1,01	0,05	1,34	4,54
(10,5)	140	13,491	19,107	14,64	1,85	119,28	1,01	0,04	1,34	4,55
(11,10)	1324	18,525	28,425	100,66	1,84	119,67	1,01	0,02	1,32	4,59
(12,10)	728	19,423	26,996	52,78	1,84	119,77	1,01	0,02	1,32	4,59
(13,10)	532	20,333	25,693	36,84	1,84	119,72	1,01	0,02	1,32	4,60
(14,10)	872	21,253	24,504	57,77	1,84	119,75	1,01	0,02	1,32	4,60
(15,10)	380	22,183	23,413	24,12	1,84	119,75	1,01	0,02	1,31	4,61
(16,10)	344	23,118	22,411	20,94	1,84	119,78	1,01	0,02	1,31	4,61
(18,10)	1208	25,008	20,633	67,98	1,84	119,87	1,01	0,01	1,31	4,61
(19,10)	868	25,962	19,842	47,05	1,84	119,82	1,01	0,01	1,31	4,61
(20,10)	280	26,920	19,107	14,64	1,84	119,82	1,01	0,01	1,31	4,62
(40,20)	560	53,809	19,107	14,64	1,84	119,97	1,01	0,00	1,30	4,64

Tabela S4. Número de átomos (n_{NT}), diâmetro do nanotubo (D; Å), comprimento do nanotubo ($|\vec{L}|$; Å), comprimento médio de ligação Al-N (Å), ângulo de ligação médio Al- \hat{N} -Al ($^\circ$), carga de Mulliken interna e externa (Q (int); Q (ext)), energia de *band gap* (E_{gap} ; eV), energia de deformação (E_{strain} ; eV/átomo), e energia de formação (E_{form} ; eV/átomo) dos nanotubos de parede dupla de AlN (DWINNT).

	n_{nt}	D	θ	$ \vec{L} $	Al-N	Al- \hat{N} -Al	Q (int)	Q (ext)	E_{strain}	E_{form}	E_{gap}
<i>Armchair</i>											
(10,10)	80	15,904	30,000	3,27	1,99	119,30	1,25	1,10	0,49	1,29	4,81
(20,20)	160	33,232	30,000	3,22	1,92	119,53	1,23	1,14	0,14	0,94	5,94
(25,25)	200	41,998	30,000	3,21	1,90	119,53	1,22	1,15	0,09	0,89	6,14
(50,50)	400	85,962	30,000	3,20	1,87	119,57	1,20	1,17	0,02	0,83	6,44
(100,100)	800	174,018	30,000	3,20	1,84	119,57	1,20	1,18	0,00	0,81	6,53
<i>ZigZag</i>											
(20,0)	160	18,836	0,000	5,56	1,98	119,33	1,24	1,11	0,38	1,19	5,08
(40,0)	320	38,816	0,000	5,54	1,90	119,55	1,22	1,15	0,10	0,91	6,07
(80,0)	640	79,330	0,000	5,54	1,87	119,62	1,21	1,17	0,03	0,83	6,42
(120,0)	960	119,956	0,000	5,54	1,87	119,60	1,20	1,18	0,01	0,82	6,50

Quiral

(20,10) **560** **25,064** **19,107** **14,77** **1,94** **120,37** **1,24** **1,13** **0,23** **1,03** **5,59**

Tabela S5. Número de átomos (n_{NT}), diâmetro do nanotubo (D; Å), comprimento do nanotubo ($|\vec{L}|$; Å), comprimento médio de ligação Ga-N (Å), ângulo de ligação médio Ga- \hat{N} -Ga ($^\circ$), carga de Mulliken interna e externa (Q (int); Q (ext)), energia de *band gap* (E_{gap} ; eV), energia de deformação (E_{strain} ; eV/átomo), e energia de formação (E_{form} ; eV/átomo) dos nanotubos de parede dupla de GaN (DWGaNTT).

	n_{nt}	D	θ	$ \vec{L} $	Ga-N	Ga- \hat{N} -Ga	Q (int)	Q (ext)	E_{strain}	E_{form}	E_{gap}
Armchair											
(10,10)	80	16,890	30,000	3,36	2,07	119,47	1,08	0,92	0,48	1,37	2,56
(20,20)	160	34,288	30,000	3,32	1,98	119,70	1,06	0,97	0,14	1,02	3,55
(25,25)	200	43,272	30,000	3,31	1,96	119,73	1,06	0,98	0,09	0,97	3,74
(50,50)	400	88,436	30,000	3,29	1,93	119,77	1,04	1,00	0,02	0,91	4,03
ZigZag											
(20,0)	160	19,498	0,000	5,75	2,04	119,53	1,08	0,93	0,38	1,27	2,78
(40,0)	320	39,968	0,000	5,72	1,96	119,70	1,06	0,98	0,10	0,99	3,68
(80,0)	640	81,610	0,000	5,70	1,93	119,77	1,04	1,00	0,03	0,91	4,01
Quiral											
(20,10)	580	25,916	19,107	15,25	2,00	119,63	1,07	0,95	0,23	1,11	3,23

Tabela S6. Constantes Piezoelétricas (e_{11} , C/m²) e energia de *band gap* (E_{gap} , eV) dos nanotubos de monocamada sobre os efeitos de compressão e estiramento mecânico, e seus respectivos aumentos em relação ao nanotubo não-tensionado.

	e_{11}	E_{gap}
0%		
SWAINNT	0,83	6,54
SWGaNNT	0,62	4,60
-4%		
SWAINNT	1,19 (43,37%)	6,79 (3,85%)
SWGaNNT	0,90 (45,16%)	4,93 (7,23%)
-8%		

SWAINNT	1,70 (104,82%)	6,75 (3,14%)
SWGaNNT	1,24 (100,00%)	4,74 (2,99%)
-10%		
SWAINNT	2,04 (145,78%)	6,65 (1,61%)
SWGaNNT	1,45 (133,87%)	4,59 (-0,25%)
-12%		
SWAINNT	1,91 (130,12%)	6,47 (-1,00%)
SWGaNNT	1,73 (179,03%)	4,44 (-3,42%)
-16%		
SWAINNT	0,43 (-48,19%)	5,81 (-11,21%)
SWGaNNT	1,48 (138,71%)	3,91 (-14,95%)
-20%		
SWAINNT	0,87 (4,82%)	5,13 (-21,53%)
SWGaNNT	0,68 (9,68%)	3,24 (-29,52%)
4%		
SWAINNT	0,32 (-61,45%)	6,17 (-5,73%)
SWGaNNT	0,56 (-9,68%)	4,29 (-6,83%)
8%		
SWAINNT	0,22 (-73,49%)	5,53 (-15,52%)
SWGaNNT	0,38 (-38,71%)	3,69 (-19,83%)
12%		
SWAINNT	0,97 (16,87%)	4,76 (-27,28%)
SWGaNNT	1,21 (95,16%)	2,97 (-35,49%)
16%		
SWAINNT	2,01 (142,17%)	3,96 (-39,49%)
SWGaNNT	0,19 (-69,35%)	2,21 (-51,85%)
20%		
SWAINNT	1,56 (87,95%)	3,22 (-50,76%)
SWGaNNT	0,32 (-48,39%)	1,56 (-66,17%)
22%		
SWAINNT	0,88 (6,02%)	2,89 (-55,76%)
SWGaNNT	0,09 (-85,48%)	1,33 (-71,05%)

Tabela S7. Constantes Piezoelétricas (e_{11} , C/m²) e energia de *band gap* (E_{gap} , eV) dos nanotubos de dupla camada sobre os efeitos de compressão mecânica, e seus respectivos aumentos em relação ao nanotubo não-tensionado.

	e_{11}	E_{gap}
0%		
DWAINNT	0,14	5,08
DWGaNNT	0,08	2,78
Ga_{0,5}Al_{0,5}N	0,08	4,27
Al_{0,5}Ga_{0,5}N	0,11	3,49
-4%		
DWAINNT	0,12 (-14,29%)	4,93 (-2,87%)
DWGaNNT	0,15 (87,50%)	2,81 (1,18%)
Ga_{0,5}Al_{0,5}N	0,08 (0,00%)	4,28 (0,23%)
Al_{0,5}Ga_{0,5}N	0,04 (-63,64%)	3,45 (-1,15%)
-8%		
DWAINNT	0,18 (28,57%)	4,67 (-8,06%)
DWGaNNT	0,09 (12,50%)	2,72 (-2,00%)
Ga_{0,5}Al_{0,5}N	0,02 (-75,00%)	4,19 (-1,76%)
Al_{0,5}Ga_{0,5}N	0,06 (-45,45%)	3,33 (-4,70%)
-10%		
DWAINNT	0,26 (85,71%)	4,55 (-10,53%)
DWGaNNT	0,00 (-100,00%)	2,67 (-4,04%)
Ga_{0,5}Al_{0,5}N	0,11 (37,50%)	4,13 (-3,38%)
Al_{0,5}Ga_{0,5}N	0,14 (27,27%)	3,12 (-10,69%)
-12%		
DWAINNT	0,40 (185,71%)	4,43 (-12,81%)
DWGaNNT	0,13 (62,50%)	2,61 (-6,08%)
Ga_{0,5}Al_{0,5}N	0,24 (200,00%)	4,01 (-6,04%)
Al_{0,5}Ga_{0,5}N	0,28 (154,55%)	2,92 (-16,36%)
-16%		
DWAINNT	0,90 (542,86%)	4,17 (-17,87%)
DWGaNNT	0,64 (700,00%)	2,25 (-19,04%)
Ga_{0,5}Al_{0,5}N	0,64 (700,00%)	3,74 (-12,44%)

Al_{0,5}Ga_{0,5}N	0,95 (763,64%)	2,56 (-26,64%)
-20%		
DWAINNT	0,15 (7,14%)	3,81 (-25,06%)
DWGaNT	0,02 (-75,00%)	1,98 (-28,76%)
Ga_{0,5}Al_{0,5}N	1,01 (1162,50%)	3,57 (-16,41%)
Al_{0,5}Ga_{0,5}N	0,87 (690,91%)	2,10 (-39,81%)

Tabela S8. Constantes Piezoelétricas (e_{11} , C/m²) e energia de *band gap* (E_{gap} , eV) dos nanotubos de dupla camada sobre os efeitos de estiramento mecânico, e seus respectivos aumentos em relação ao nanotubo não-tensionado.

	e_{11}	E_{gap}
0%		
DWAINNT	0,14	5,08
DWGaNT	0,08	2,78
Ga_{0,5}Al_{0,5}N	0,08	4,27
Al_{0,5}Ga_{0,5}N	0,11	3,49
4%		
DWAINNT	0,20 (42,86%)	5,03 (-1,07%)
DWGaNT	0,01 (-87,50%)	2,81 (1,22%)
Ga_{0,5}Al_{0,5}N	0,07 (-12,50%)	4,14 (-3,09%)
Al_{0,5}Ga_{0,5}N	0,25 (127,27%)	3,45 (-1,15%)
8%		
DWAINNT	0,30 (114,29%)	4,79 (-5,67%)
DWGaNT	0,15 (87,50%)	2,46 (-11,38%)
Ga_{0,5}Al_{0,5}N	0,07 (-12,50%)	3,76 (-11,91%)
Al_{0,5}Ga_{0,5}N	0,45 (309,09%)	3,35 (-4,09%)
12%		
DWAINNT	0,44 (214,29%)	4,42 (-12,94%)
DWGaNT	0,29 (262,50%)	2,01 (-27,54%)
Ga_{0,5}Al_{0,5}N	0,12 (50,00%)	3,16 (-26,08%)
Al_{0,5}Ga_{0,5}N	0,74 (572,73%)	3,07 (-11,99%)
16%		
DWAINNT	0,59 (321,43%)	3,85 (-24,19%)

DWGaNT	0,46 (475,00%)	1,53 (-45,14%)
Ga_{0,5}Al_{0,5}N	0,37 (362,50%)	2,53 (-40,75%)
Al_{0,5}Ga_{0,5}N	1,13 (927,27%)	2,66 (-23,90%)
20%		
DWAINNT	0,63 (350,00%)	3,29 (-35,21%)
DWGaNT	0,56 (600,00%)	1,05 (-62,19%)
Ga_{0,5}Al_{0,5}N	1,01 (1162,50%)	1,94 (-54,65%)
Al_{0,5}Ga_{0,5}N	1,53 (1290,91%)	2,27 (-34,98%)
22%		
DWAINNT	0,46 (228,57%)	3,05 (-39,97%)
DWGaNT	0,52 (550,00%)	0,84 (-69,84%)
Ga_{0,5}Al_{0,5}N	1,43 (1687,50%)	1,67 (-60,87%)
Al_{0,5}Ga_{0,5}N	1,62 (1372,73%)	2,10 (-39,90%)
24%		
DWAINNT	0,10 (-28,57%)	2,85 (-43,92%)
DWGaNT	0,18 (125,00%)	0,66 (-76,15%)
Ga_{0,5}Al_{0,5}N	0,02 (-75,00%)	1,44 (-66,30%)
Al_{0,5}Ga_{0,5}N	1,49 (1254,55%)	1,95 (-44,10%)

Tabela S9. *Overlap population* e Cargas de Mulliken dos nanotubos de monocamada sobre deformação mecânica.

	SWGaNNT			SWAlNNT		
	<i>Overlap</i>	Cargas de Mulliken		<i>Overlap</i>	Cargas de Mulliken	
	Ga-N	Ga	N	Al-N	Al	N
0						
-4	293	1,027	-1,027	296	1,167	-1,167
-8	284	1,043	-1,043	288	1,178	-1,178
-10	278	1,050	-1,050	283	1,183	-1,183
-12	272	1,057	-1,057	278	1,186	-1,186
-16	257	1,067	-1,067	264	1,189	-1,189
4	297	0,989	-0,989	301	1,134	-1,134
8	291	0,965	-0,965	297	1,112	-1,112
12	277	0,938	-0,938	287	1,085	-1,085
16	255	0,910	-0,910	269	1,056	-1,056
20	219	0,887	-0,887	241	1,027	-1,027
22	194	0,879	-0,879	224	1,014	-1,014

Tabela S10. *Overlap population* e Cargas de Mulliken dos nanotubos de dupla camada sobre deformação mecânica.

DWGaNNT							
	<i>Overlap</i>			<i>Cargas de Mulliken</i>			
	Ga ₂ -N ₂	Ga ₁ -N ₁	Ga ₁ -N ₂	Ga ₂	N ₂	Ga ₁	N ₁
-4	213	239	122	0,944	-0,941	1,091	-1,094
-8	208	230	122	0,952	-0,950	1,102	-1,105
-10	204	224	124	0,955	-0,953	1,106	-1,109
-12	198	217	127	0,958	-0,956	1,110	-1,112
-16	183	202	135	0,960	-0,956	1,110	-1,114
4	236	230	138	0,922	-0,917	1,053	-1,058
8	228	223	150	0,909	-0,902	1,027	-1,033
12	218	216	162	0,893	-0,885	0,997	-1,005
16	206	211	173	0,876	-0,866	0,965	-0,975
20	190	207	182	0,859	-0,847	0,936	-0,948
22	189	207	185	0,850	-0,837	0,922	-0,935
24	189	207	187	0,842	-0,829	0,911	-0,925
DWAINNT							
	<i>Overlap</i>			<i>Cargas de Mulliken</i>			
	Al ₂ -N ₂	Al ₁ -N ₁	Al ₁ -N ₂	Al ₂	N ₂	Al ₁	N ₁
0							
-4	229	244	128	1,117	-1,115	1,256	-1,258
8	225	247	128	1,123	-1,122	1,265	-1,267
-10	222	247	130	1,125	-1,124	1,269	-1,270
-12	217	247	132	1,125	-1,124	1,270	-1,271
-16	139	241	203	1,121	-1,119	1,268	-1,270
4	253	234	140	1,096	-1,093	1,225	-1,229
8	247	229	150	1,082	-1,077	1,202	-1,207
12	239	225	161	1,065	-1,060	1,175	-1,181
16	228	222	172	1,047	-1,040	1,146	-1,153
20	213	222	181	1,027	-1,019	1,117	-1,125
22	203	223	185	1,018	-1,009	1,104	-1,113

24	191	224	188	1,009	-0,999	1,092	-1,102
----	-----	-----	-----	-------	--------	-------	--------

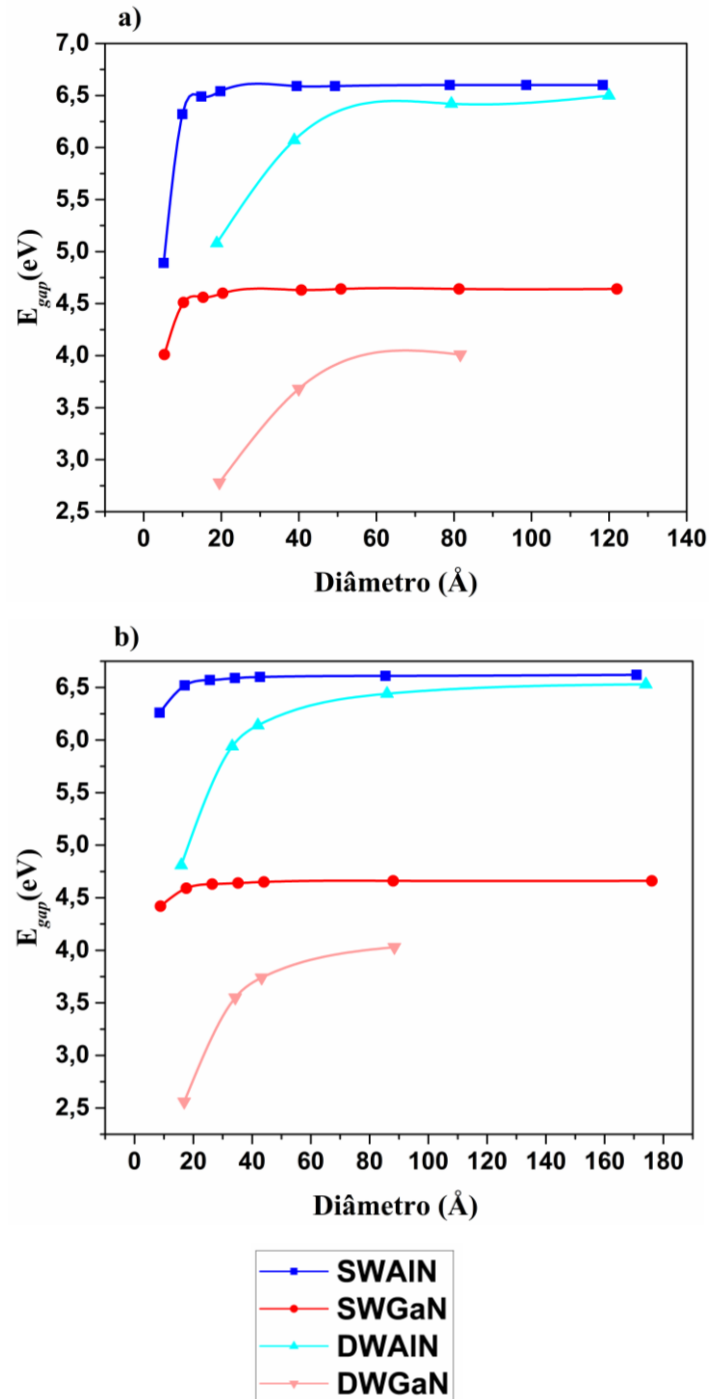
Tabela S11. *Overlap population* e Cargas de Mulliken dos nanotubos de liga sobre deformação mecânica.

Al_{0.5}Ga_{0.5}N								
	<i>Overlap</i>				Cargas de Mulliken			
	Al₁-N₁	Ga₂-N₂	Al₁-N₂	Ga₂-N₁	Al₁	N₁	Ga₂	N₂
0								
-4	244	243	127	133	1,256	-1,205	0,954	-1,005
-8	247	238	129	133	1,266	-1,214	0,964	-1,015
-10	247	235	131	134	1,269	-1,216	0,966	-1,019
-12	246	230	135	136	1,271	-1,217	0,968	-1,022
-16	207	217	146	143	1,269	-1,215	0,967	-1,020
4	235	241	138	146	1,224	-1,174	0,929	-0,979
8	230	235	148	155	1,202	-1,151	0,913	-0,964
12	227	227	158	166	1,176	-1,125	0,896	-0,947
16	225	218	169	175	1,148	-1,097	0,879	-0,929
20	226	206	178	183	1,121	-1,072	0,861	-0,911
22	228	199	182	185	1,110	-1,061	0,852	-0,901
24	228	191	187	185	1,100	-1,052	0,843	-0,892
Ga_{0.5}Al_{0.5}N								
	<i>Overlap</i>				Cargas de Mulliken			
	Ga₁-N₁	Al₂-N₂	Ga₁-N₂	Al₂-N₁	Ga₁	N₁	Al₂	N₂
4	242	257	162	116	1,088	-1,149	1,110	-1,049
-8	245	254	163	116	1,099	-1,160	1,116	-1,055
-10	245	252	166	118	1,103	-1,164	1,118	-1,057
-12	244	248	168	121	1,106	-1,168	1,120	-1,058
-16	237	197	129	175	1,107	-1,172	1,120	-1,055
4	228	250	170	130	1,051	-1,115	1,092	-1,028
8	221	241	178	142	1,024	-1,091	1,079	-1,013
12	214	230	186	154	0,993	-1,062	1,063	-0,994
16	207	214	193	167	0,960	-1,032	1,046	-0,974

20	202	192	198	178	1,046	-1,001	1,028	-0,954
22	200	176	199	182	0,912	-0,987	1,021	-0,946
24	199	158	199	186	0,897	-0,974	1,017	-0,940

APÊNDICE B

Figura S1. Diâmetro versus E_{gap} para os nanotubos SWAIN, SWGaN, DWAIN e DWGaN nas quiralidades (a) *zigzag* e (b) *armchair*.



Fonte: O autor.

Figura S2. Estruturas finais otimizadas dos nanotubos (a) SWAlN, (b) SWGaN, (c) DWAlN, (d) DWGaN, (e) $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ e (f) $\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{N}$. As esferas azuis, rosas, cinzas e brancas representam os átomos de nitrogênio, alumínio, gálio e hidrogênio, respectivamente.

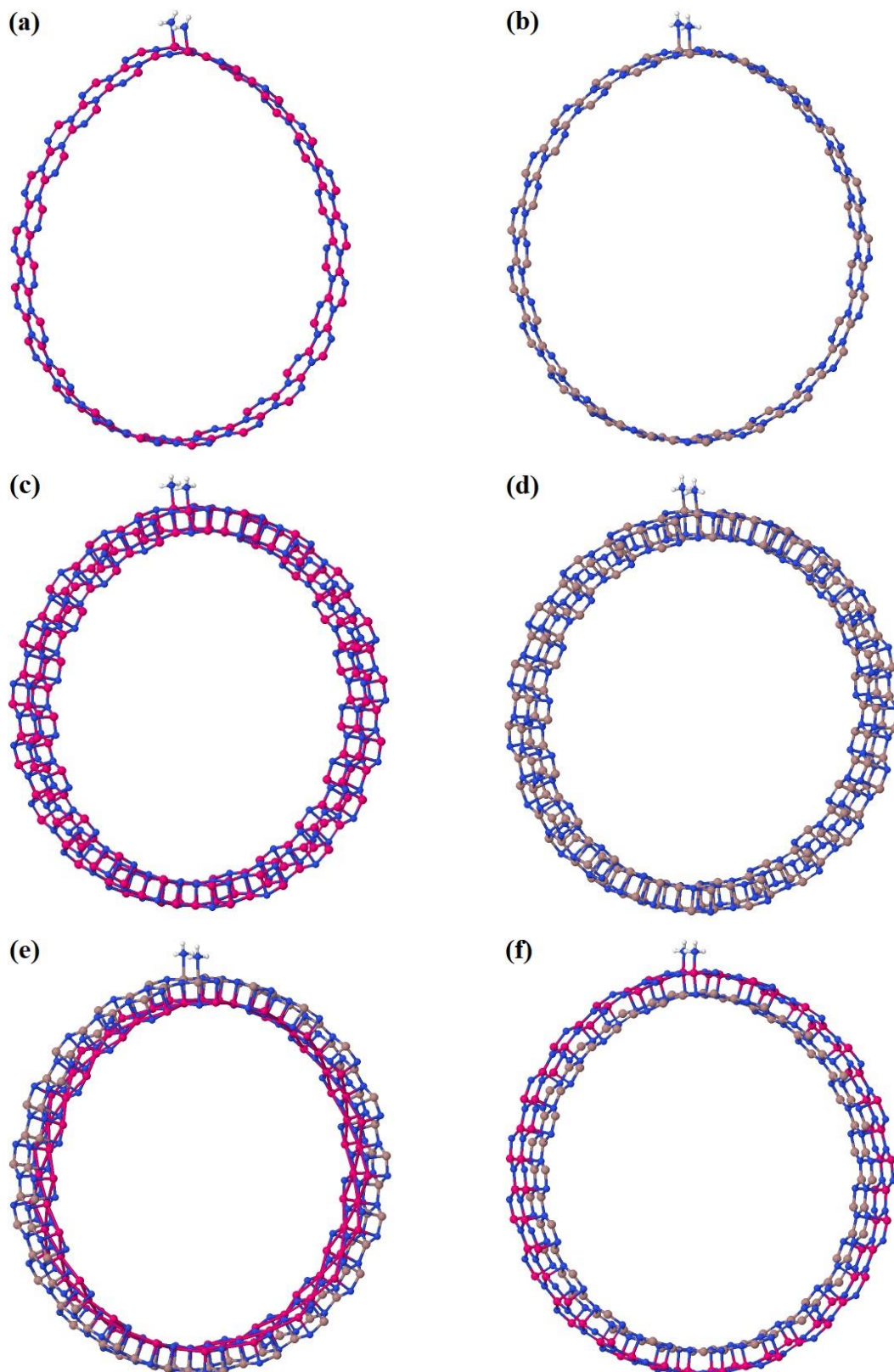
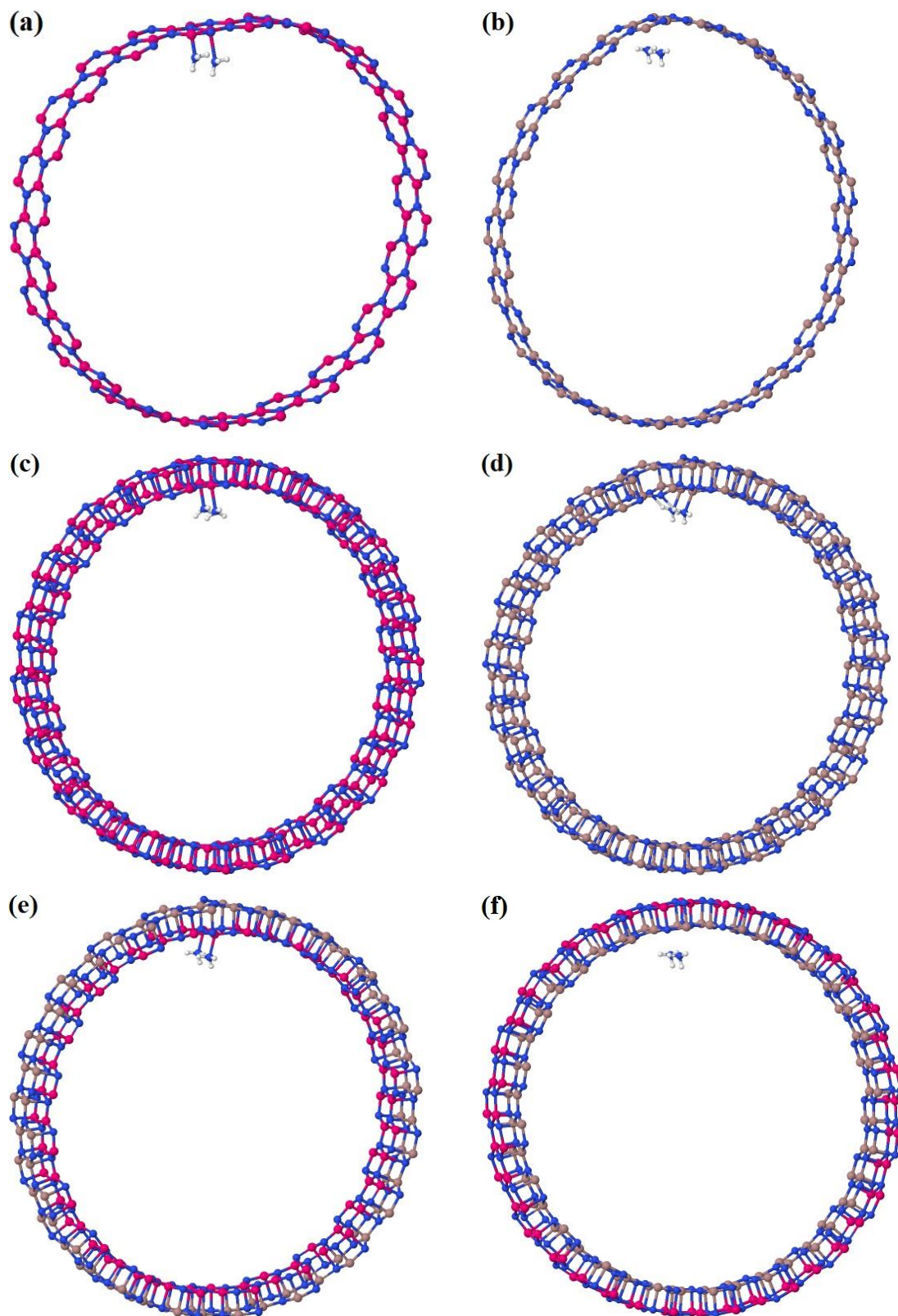


Figura S3. Estruturas otimizadas para a adsorção interna de NH_3 para os nanotubos (a) SWAlN, (b) SWGaN, (c) DWAlN, (d) DWGaN, (e) $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ e (f) $\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{N}$. As esferas azuis, rosas, cinzas e brancas representam os átomos de nitrogênio, alumínio, gálio e hidrogênio, respectivamente.



PRODUÇÃO CIENTÍFICA

ARTIGOS PUBLICADOS DURANTE O PERÍODO DO MESTRADO

MARANA, L. N.; PINHAL, G. B. M.; LARANJEIRA, J. A. S.; BUZOLIN, P. G. C.; LONGO, E.; SAMBRANO, J. R. **Strain-induced novel properties of alloy nitride nanotubes.** *Computational Materials Science*. v. 177. p. 109589. 2020. Disponível em < <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S092702562030080X> >

Computational Materials Science 177 (2020) 109589



Contents lists available at ScienceDirect

Computational Materials Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/commsci



Strain-induced novel properties of alloy nitride nanotubes

Naiara L. Marana^a, Giovanne B. Pinhal^a, José A.S. Laranjeira^a, Prescila G.C. Buzolin^a, Elson Longo^b, Julio R. Sambrano^{a,*}

^a Modeling and Molecular Simulation Group – CDMF, São Paulo State University, UNESP, Bauri, SP, Brazil
^b CDMF, LIEC, Federal University of São Carlos, P.O. Box 676, São Carlos 13565-905, Brazil



ARTICLE INFO

Keywords:
 Alloy nanotube
 DFT
 Piezoelectricity
 Nitride nanotubes
 Strain
 Functionalization

ABSTRACT

Nanotubes have become the focus of interest in recent years because of their unique properties that make them natural candidates for many devices. The junction of two different nanotubes can form alloys imparting new properties or enhance existing properties associated with one or both starting materials. The present study aims to investigate the properties of aluminum and gallium nitride (AlN and GaN, respectively) single- and double-walled nanotubes and double-walled alloy nanotubes ($Al_{0.5}Ga_{0.5}N$ and $Ga_{0.5}Al_{0.5}N$) by using the density functional theory (DFT). It is observed that the emission of single-walled nanotubes (SWNT) changes from deep-UV to the blue region of the electromagnetic spectrum for double-walled GaN nanotubes (DWGaN). For the alloy nanotubes, the emission occurs at UVA and UVB regions for $Al_{0.5}Ga_{0.5}N$ and $Ga_{0.5}Al_{0.5}N$, respectively. Also, the impact of the applied mechanical strain is investigated for all nanotubes. It is observed that with tensile strain, the band gap energy decreases while the piezoelectricity increases. Of all the zigzag nanotubes investigated, SWAIN, DWAIN, and the $Al_{0.5}Ga_{0.5}N$ alloy nanotube exhibit larger piezoelectric constants. The analysis of electron density reveals that the alloy nanotubes can be used to fabricate a selective dual gas sensor and that the functionalization, using an interface or by the application of strain, can be used to modulate the properties of materials.

1. Introduction

Nowadays, materials engineering is increasingly concerned with the development of new materials, as well as the functionalization of existing materials for application to specific devices. Functionalization can be achieved by doping, vacancies, adsorption, or by inducing defects in the crystal lattice, creating new materials that are more efficient than the starting materials. Another type of functionalization of current interest is the creation of a junction of two different materials in order to fabricate alloys. The alloys so obtained could either have very distinct properties or have similar, but significantly enhanced properties, as compared to the starting materials.

Among the different alloys, those of aluminum nitride (AlN) and gallium nitride (GaN), of the type GaN/AlN or $Al_xGa_{1-x}N$, are widely used in electronic devices [1–3]. Theoretical and experimental studies have shown that the aluminum content in these materials can be regulated to obtain higher efficiencies for applications in optoelectronic devices, in particular, those that utilize deep-UV radiation [4–7]. Furthermore, it was verified that the $Al_xGa_{1-x}N$ band gap energy depends on the thickness of the layer, as well as on the concentration of Al atoms

[8,9]. Ambacher et al. [10], have established that the formation of the two-dimensional (2D) electron gas in non-doped GaN and AlGaN/GaN doped heterostructures depends both on the piezoelectric and spontaneous polarization effects. It has been shown that by introducing the piezotronics effect in the AlGaN/AlN/GaN heterostructure, the conductance increases up to 165% under compression along with an increase in the heterojunction electron gas, which has a wide application in high electron mobility transistors and other high-performance quantum electronics [11].

Despite many studies that report different GaN/AlN heterostructures, to the best of our knowledge, only a few correspond to one-dimensional (1D) materials, such as nanowires [12], nanorods [13], and nanotubes [14] that exhibit significant potential for applications in opto-electronics, magnetism, photonics, and catalysis [14,15]. The potential technological applications for nanotubes may be very different from those for which other 1D materials are natural candidates. In particular, nanotubes with small diameters serve as excellent high-performing structures that can be used as electrocatalysts, superconducting materials, in electrical devices, and in nano-sized sensors [16].

* Corresponding author.
 E-mail address: jr.sambrano@unesp.br (J.R. Sambrano).

<https://doi.org/10.1016/j.commsci.2020.109589>

Received 21 November 2019; Received in revised form 23 January 2020; Accepted 2 February 2020
 0927-0256/ © 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

MARANA, L. N.; PINHAL, G. B. M.; CASASSA, S.; SAMBRANO, J. R. **AlGa_nN double-walled nanotubes as ammonia gas sensor**. *Journal of Solid State Chemistry*. v. 292. p.

121729. 2020. Disponível em <

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022459620305594> >

Journal of Solid State Chemistry 292 (2020) 121729



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Solid State Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jssc



AlGa_nN double-walled nanotubes as ammonia gas sensor

Naiara L. Marana^a, Giovanne B. Pinhal^a, Silvia Casassa^b, Julio R. Sambrano^{a,*}

^a Modeling and Molecular Simulation Group, São Paulo State University, UNESP, Bauri, SP, Brazil

^b Theoretical Group of Chemistry, Chemistry Department I.F.M., Torino University, Torino, 10124, Italy



ARTICLE INFO

Keywords:
Alloy nanotube
DFT
Ammonia
Gas sensor
AlGa_nN
Nitride nanotube

ABSTRACT

Nanotubes are one-dimensional material that has been proposed for many different applications, i.e. electronic devices and gas sensor. Due to their reduced size, extended surface area and stability they can represent an alternative to the materials usually applied in gas sensors. In this study, we have carried out Density Functional Theory simulations to explore the possible application of double-walled aluminum and gallium nitride nanotubes as ammonia detectors, as well as of their AlGa_nN alloys. It was found that ammonia adsorbed preferentially on the external wall on the axial-cation. The adsorption energies, electronic properties, bond critical points and charge transfers showed that the physisorption occurs, and the interaction is particularly intense on the AlN wall. It was also proven that 50% of AlN has the best performance when the external wall is formed by AlN, in terms of stability and interaction with NH₃. Therefore, the nanotube alloy with GaN in the internal wall and AlN in the external wall (Al_{0.5}Ga_{0.5}N) showed to be a great candidate for an ammonia sensor.

1. Introduction

The ammonia (NH₃) in its gas phase is widely used in food technology and conservation, chemical engineering, medical diagnosis, automotive fuels, among other related areas. For this reason, the NH₃ available in the atmosphere comes not only from industry, but also from agriculture, combustion of chemical products, motors, and by organic materials decomposition [1,2]. However, despite being widely used, ammonia is a toxic and very dangerous colorless gas that can lead to death [3,4]. According to the National Institute for Occupational Safety and Health of the United States, 500 ppm of NH₃ can be fatal due to its highly toxic nature, and 25 ppm is the limit proposed by Occupational Health and Safety Permissible Exposure Limit (OSHA PEL, USA) [5]. In this sense, the NH₃ detection cannot be time-consuming, especially in the industry.

For this reason, many inorganic materials were proposed along the years as an ammonia gas sensor. ZnO sensors modified by MnO₂ were prepared by Pati and Sonawane and showed a highly selective and very rapid response to NH₃ at room temperature [6]. WO₃ based NH₃ gas sensor with poly-Si heater has been manufactured based on the micro-machining process, and its performance has been characterized by being able to detect dilute NH₃ gas at low concentration down to 500 ppb with high sensitivity [7].

Among the materials that are of interest for the NH₃ detection, AlN, and GaN have recently stood out. Some computational studies have

shown that pure AlN nanotubes have a higher ionic character bond than NH₂/AlNNT, which becomes more covalent after the NH₃ interaction. When the AlN nanotube is doped with oxygen, there is an increase in its performance as an NH₃ sensor [8,9]. A recent theoretical study predicted that the GaN nanotube could be a potential candidate as a sensor of NH₃, since the NH₃ molecules just lay on the nanotube surface with strong physisorption, while not changing the band gap of the material drastically [10].

The GaN/AlN alloys are gaining prominence due to their interesting application. When these types of structures are generated, the band gap is modified according to the percentage of Al that can be used to engineering the band gap to provide material capably emitting in the UV spectrum, viable for electronic and optoelectronic applications [11,12]. As regards NH₃ adsorption on GaN/AlN alloys [13,14], only a few researches are present and none of these explore nanotubes as an NH₃ gas sensor, which raises the question of whether they can be applied.

It is known that in the alloys the new bonding framework significantly changes the properties of the material with respect to the precursors. In this sense, AlGa_nN nanotubes were theoretically analyzed and their capability as ammonia sensor was compared with that of single- and double-walled AlN and GaN nanotubes. Changes in the band gap energy, band structure, atomic charges, density of states, associate with the adsorption energies, were investigated to provide a full characterization of these alloys and their affinity for ammonia. This paper aims at

* Corresponding author.

E-mail address: jr.sambrano@unesp.br (J.R. Sambrano).

<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121729>

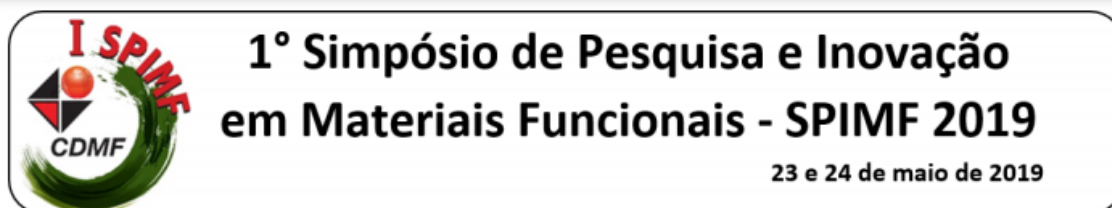
Received 20 July 2020; Received in revised form 8 September 2020; Accepted 10 September 2020

Available online 13 September 2020

0022-4596/© 2020 Elsevier Inc. All rights reserved.

TRABALHOS APRESENTADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS DURANTE O PERÍODO DO MESTRADO

PINHAL, G. B. M.; MARANA, L. N.; SAMBRANO, J. R. **Computational simulations of the strain effects on AlN, GaN and AlN/GaN core@shell nanotubes.** *In: I Simpósio de Pesquisa e Inovação em Materiais Funcionais, 2019, UFSCAR, São Carlos, Brazil.*



Computational simulations of the strain effects on AlN, GaN and AlN/GaN core@shell nanotubes

Giovanne Bruno Mantovani Pinhal*, Naiara Letícia Marana and Júlio Ricardo Sambrano

Grupo de Modelagem e Simulação Molecular, UNESP, Bauru, SP, Brazil.

*e-mail: giovanne.m.pinhall@unesp.br

Both Aluminum and Gallium nitrides (AlN and GaN, respectively) possess properties that allow them to be used in many applications, such as in electronic devices, gas sensors and in the medicine [1], and when used as AlN/GaN heterojunctions, they become suitable for band-gap engineering in the range of 3.4 eV to 6.2 eV, since they emit light in the UV range [2, 3]. However, studies on AlN/GaN nanostructures, such as nanotubes are almost non-existent. With that fact, this work aims to study the changes of the piezoelectric properties by applying a strain on the double-walled nanotubes of AlN, GaN and AlN/GaN core@shell, with a strain ranging from -12% to 22%. The computational simulations were investigated by means of a periodic density functional theory (DFT) with hybrid functional B3LYP, using CRYSTAL17 software. The nitrogen, aluminium, and gallium basis set were described by 6-21G*, 86-21G* and 86-4111d41G, respectively, available on CRYSTAL web site. The simulations showed that the *band gap* decreased for both compression and stretching of the nanotubes, however, the piezoelectric response is better when stretching the nanotube than compressing it, with 10 and 12 times higher than the original GaN/AlN and AlN/GaN nanotubes, and 4, and 7 times for AlN and GaN, respectively. The results of the piezoelectric response shows that the core@shell nanotubes of GaN/AlN and AlN/GaN are good candidates for piezotronic devices.

Acknowledgments:

CNPq(46126-4); CAPES (787027/2013, 8881.068492/2014-01); FAPESP (2013/07296-2, 2016/07476-9).

References:

- [1] Li, H., Liu C., et al., *Journal of Crystal Growth* 389, 1-4 (2014).
- [2] Bayerl, D., Islam, S. M., et al., *Applied Physics Letters* 111, (2016).
- [3] Bykhovski A. D., Gelmont B. L., et al., *Journal of Applied Physics* 81, 6332-6338 (1997).

PINHAL, G. B. M.; MARANA, L. N.; SAMBRANO, J. R. **Electronic properties of single and double-walled nanotubes of AlN and GaN under strain effects.** *In: XVIII Brazilian MRS Meeting, 2019, Balneário Camboriú, Santa Catarina, Brazil.*

Electronic properties of single and double-walled nanotubes of AlN and GaN under strain effects

Giovanne Bruno Mantovani Pinhal¹, Naiara Letícia Marana¹, Julio Ricardo Sambrano¹

¹Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - Campus Bauru

e-mail: giovanne_mp@hotmail.com

Aluminum and Gallium nitride (AlN and GaN, respectively) are semiconductors with a wide band gap of 6.3 eV and 3.5 eV, respectively. Due to their properties, its applications range on different areas, been the main application on electronic devices, such as optoelectronics and spintronic semiconductors devices, gas sensors, and others. Additionally, the wurtzite structure of both materials turns them prone to the piezoelectricity, which permits the development of bulk acoustic wave and surface acoustic wave resonators, filters, sensors, microelectromechanical systems, and piezoelectric nanogenerators.

AlN and GaN nanotubes were previously studied, and showed some interesting properties, such as high electronic mobility, hydrogen storage capacity, good dielectric properties and thermal conductivity, and that single walled nanotubes shows a higher piezoelectric than double-walled. However, these nanotubes were not explored on how their properties may change under strain effects. In this sense, the aim of this study is to analyze the influence of the applied strain, on periodic x-direction, on the electronic properties, such as *band gap*, elastic and piezoelectric constants, with the strain ranging from -12% to 22% of its length.

The computational simulations were conducted by means of a periodic density functional theory (DFT) with hybrid functional B3LYP, using CRYSTAL17 software. The nitrogen, aluminum and gallium centers were described by 6-21G*, 86-21G* and 86-4111d41G, respectively, available on CRYSTAL web site.

For the analysis of double walled nanotubes, the piezoelectric response is better when stretching the nanotube, being increased around 6 and 4 times for the GaN and AlN, respectively. However, the single walled nanotubes showed a better response when compressing them, with a response around 2~3 times higher for GaN and 1~2 times for AlN. In both stretching and compressing, the *band gap* had its values decreased.