

ISSN 2175-8395

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária  
Embrapa Instrumentação  
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

**ANAIS DO VII WORKSHOP DA REDE DE  
NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO**

Maria Alice Martins  
Odílio Benedito Garrido de Assis  
Caue Ribeiro  
Luiz Henrique Capparelli Mattoso

**Editores**

Embrapa Instrumentação  
São Carlos, SP  
2013

**Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:**

**Embrapa Instrumentação**

Rua XV de Novembro, 1452  
Caixa Postal 741  
CEP 13560-970 - São Carlos-SP  
Fone: (16) 2107 2800  
Fax: (16) 2107 2902  
www.cnpdia.embrapa.br  
E-mail: cnpdia.sac@embrapa.br

**Comitê de Publicações da Unidade**

Presidente: João de Mendonça Naime  
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori  
Dr. Washington Luiz de Barros Melo  
Sandra Protter Gouvea  
Valéria de Fátima Cardoso  
Membro Suplente: Dra. Lucimara Aparecida Forato

Revisor editorial: Valéria de Fátima Cardoso  
Capa - Desenvolvimento: NCO; criação: Ângela Beatriz De Grandi  
Imagem da capa: Imagem de MEV-FEG de Titanato de potássio – Henrique Aparecido de Jesus  
Loures Mourão, Viviane Soares

**1ª edição**

1ª impressão (2013): tiragem 50

Todos os direitos reservados.  
A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte,  
constitui violação dos direitos autorais (Lei no 9.610).  
CIP-Brasil. Catalogação-na-publicação.  
Embrapa Instrumentação

---

Anais do VII Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio –  
2012 - São Carlos: Embrapa, 2012.

Irregular  
ISSN 2175-8395

1. Nanotecnologia – Evento. I. Martins, Maria Alice. II. Assis, Odílio Benedito Garrido de.  
III. Ribeiro, Caue. IV. Mattoso, Luiz Henrique Capparelli. V. Embrapa Instrumentação.

---

© Embrapa 2013

## SIMULAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA DO MATERIAL ZnO:N

Luis Henrique da Silveira Lacerda, Sérgio Ricardo de Lazaro, Renan Augusto Pontes Ribeiro, Cauê R. de Oliveira

Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada - UEPG  
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa, São Carlos – SP, Brasil.  
lhslacerda1@hotmail.com; srlazaro@uepg.br; ribeiroapr@gmail.com

Projeto Componente: PC 5 Plano de Ação: PA 3

### Resumo

O óxido de Zinco é amplamente empregado no desenvolvimento de nanotecnologia, na produção de vários tipos de dispositivos eletrônicos e também no desenvolvimento de células solares e na despoluição de água por meio do processo de fotocatalise. Realizou-se simulações computacionais usando a Teoria do Funcional de Densidade com o funcional B3LYP para analisar as propriedades do ZnO dopado com Nitrogênio em uma porcentagem de 3,125 % em relação ao número total de átomos no modelo.

**Palavras-chave:** Simulação, propriedades elétricas, dopagem, semicondutores, ZnO:N, Wurtzita, DFT, B3LYP, células solares, despoluição de água.

### Introdução

O ZnO é um material semicondutor que pode ser encontrado em duas formas cristalinas, Blenda (Fig. 1a) e Wurtzita (Fig. 1b), sendo a estrutura cristalina Wurtzita a mais estável a temperatura ambiente. As principais diferenças entre essas estruturas estão na estequiometria e na estrutura da sua célula unitária. A estrutura Blenda possui 1 átomo de Zn e 1 átomo de oxigênio arranjados no grupo espacial  $F_{43m}$  (216), enquanto que, a estrutura Wurtzita possui 2 átomos de Zn e 2 átomos de oxigênio arranjados no grupo espacial  $P6_3mc$  (186). Esse óxido vem sendo empregado largamente na fabricação de dispositivos eletrônicos e processos como catálise, sensores, microssensores, monitores de cristal líquido, entre outros, devido as suas propriedades ópticas. Atualmente, o material ZnO está sendo utilizado na forma e na composição de nanopartículas. Algumas vantagens para a utilização desse material na indústria e pesquisa são o baixo custo econômico, grande abundância e as propriedades mecânicas, tais como, elasticidade, rigidez, piezoeletricidade. (MARANAS et al, 2010).

Na Teoria de Semicondutores é conhecido que a presença de impurezas, em quantidades controladas, altera de forma radical as propriedades de um material semicondutor. Essas impurezas são integradas ao semicondutor através

do processo de dopagem, o qual é a adição controlada de impurezas para geração de defeitos estruturais e eletrônicos na estrutura cristalina do material semicondutor de interesse.

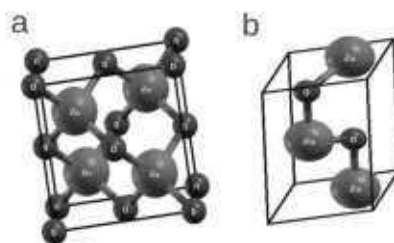


Fig. 1. Estruturas cristalinas para o semicondutor ZnO. (a) Blenda, (b) Wurtzita.

Através da dopagem é possível controlar os transportadores presentes na estrutura sem alteração da estrutura cristalina original. A condutividade de um material semicondutor dopado é determinada pela concentração de impurezas presentes na estrutura, fato este que torna possível o emprego de muitos semicondutores dopados nos mais variados dispositivos eletrônicos. (REZENDE, 1996)

O ZnO nanoparticulado está sendo muito aplicado no desenvolvimento de células solares com o objetivo de investigar a melhoria da capacidade desses dispositivos para a geração de energia por absorção de luz solar (KREBS et al, 2008) ou substituindo fluorenos nos dispositivos baseados em polímeros orgânicos (BI et al, 2011). Outra aplicação desse semicondutor é na

descontaminação de águas com poluentes orgânicos pelo processo de fotocatalise (ZHANG et al, 2013). Mesmo com essa ampla utilização é necessário aprimorar as propriedades do óxido de zinco para obtenção de melhores resultados. A dopagem com nitrogênio (ZnO:N) mostra-se como uma opção para o desenvolvimento de novos materiais aplicados à catálise heterogênea e conversão de energia solar.

## Materiais e métodos

O modelo construído está baseado na estrutura cristalina Wurtzita, grupo espacial hexagonal tetragonal  $P6_3mc$  (186), parâmetros de rede  $a=b=3,81\text{Å}$  e  $c=6,23\text{Å}$  e coordenadas internas Zn (0,6667; 0,3333; 0,0) e O (0,6667; 0,3333; 0,375), Fig. 1b. Para realização dessas simulações utilizou-se cálculos periódicos adaptados à Teoria do Funcional de Densidade (DFT) aplicando o funcional híbrido de Becke tri-parametrizado por Lee-Yang-Parr (B3LYP), todos implementados no programa CRYSTAL09. Os átomos de Zn e O foram ambos descritos pelo conjunto de base triple-zeta-valence-polarization (TZVP). A simetria da célula unitária foi mantida constante e as variáveis de cálculos otimizadas em relação à energia total do sistema. Os parâmetros de rede otimizados para essa estrutura cristalina foram  $a=b=3,26611506\text{Å}$  e  $c=5,27946953\text{Å}$ , enquanto que, as coordenadas internas calculadas foram Zn (0,6666667; 0,333333; 0,0) e O (0,6666667; 0,333333; 0,3750).

O modelo para o material ZnO:N foi construído a partir do modelo otimizado para o material ZnO. Para essa finalidade a célula unitária do material ZnO foi expandida em duas células unitárias na direção dos três eixos espaciais (Fig. 2) totalizando oito células unitárias. A partir dessa expansão substituiu-se um átomo de oxigênio por um átomo de nitrogênio obtendo uma dopagem de 3,125% de nitrogênio na estrutura cristalina do ZnO Wurtzita.

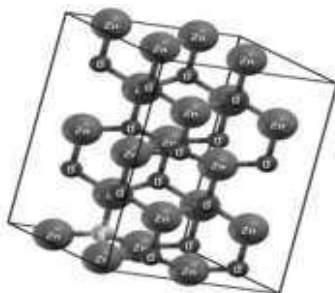


Fig. 2. Modelo expandido para a estrutura cristalina do material ZnO:N na dopagem de 6,25% de nitrogênio.

Para visualização das estruturas dos modelos e extração dos resultados teóricos utilizou-se o Programa XCrySDen e realizaram-se todas as simulações no cluster do Grupo de Simulação Química (GSQ) formado por 7 computadores quadri-core AMD Phenom, 32 Gb de RAM e 3,5 Tb de espaço de armazenamento de dados.

## Resultados e discussão

Os resultados obtidos a partir da simulação computacional utilizando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) com o funcional de Becke triparametrizado por Lee-Yang-Parr (B3LYP) estão em concordância com os parâmetros de rede obtidos por Maranas e colaboradores (2010) utilizando os mesmos métodos acima citados, sendo  $a=b=3,266\text{Å}$  e  $c=5,247\text{Å}$ .

Como mostrado na Tab. 1 os parâmetros de rede do ZnO dopado com Nitrogênio em uma porcentagem de 3,125 % é significativamente menor do que os valores para o ZnO puro. A diferença observada nos parâmetros de rede ocorre devido à substituição de um átomo de oxigênio por um átomo de tamanho menor, o nitrogênio.

Tab. 1. Resultados teóricos de parâmetros de rede para as estruturas ZnO e ZnO:N na estrutura Wurtzita.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a	V (Å <sup>3</sup> )
ZnO	3,266	3,266	5,279	1,616	48,773
ZnO:N	3,241	3,241	5,251	1,620	47,757

Os valores obtidos para os parâmetros de rede do ZnO:N mostrados na Tab. 1 estão em concordância com os valores obtidos experimentalmente por Jindal e colaboradores (2012) sendo  $a=b=3,25\text{Å}$  e  $c=5,21\text{Å}$ .

Analizou-se também as propriedades eletrônicas do ZnO:N a partir do valor de Bandgap (diferença de energia entre as bandas de Valência e Condução) obtido através das Estruturas de Bandas. O ZnO puro apresenta gap direto de +3,37 eV enquanto que, a dopagem com o nitrogênio na porcentagem de 3,125 % produz um decaimento do gap direto para + 2,36 eV.

As propriedades ópticas de um material caracterizam maneira como um dado material se comporta sob uma radiação externa, por exemplo, emitindo, absorvendo, refletindo ou alterando a polarização da luz (REZENDE, 1996). O valor de band gap direto fornece a energia absorvida pelo

material, dessa forma, um bandgap reduzido permite a absorção de energias com comprimento de onda superior. O decaimento observado no valor do bandgap para o ZnO:N mostra que o mesmo pode ser utilizado no desenvolvimento de células solares e também no tratamento de águas poluídas com poluentes orgânicos. Conforme mostrado na Tab. 2, o composto dopado absorve na região do ultravioleta enquanto o ZnO puro absorve na região do ultravioleta.

Tab. 2. Comprimentos de onda da radiação absorvida pelo ZnO puro e ZnO:N

	$E_g$ (eV)	$\lambda$ (nm)	Radiação Absorvida
ZnO	+3,37	368,19	Ultravioleta
ZnO:N	+2,36	525,71	Visível

A radiação emitida pelo Sol é formada por ondas em todas as faixas de comprimento de onda, mas cerca de metade da radiação possui comprimento de onda localizado na região do visível (400-750 nm). Sendo assim, a dopagem do ZnO com o Nitrogênio na porcentagem de 3,125 % mostra-se como uma possibilidade viável para aplicação em células solares, uma vez que este absorve radiação com a faixa de comprimento de onda predominante na radiação solar formando um maior número de pares elétron-buraco na estrutura, aumentando a condutividade eletrônica do mesmo e aumentando a eficiência desses dispositivos na geração de energia. Pela mesma razão, a aplicação do ZnO:N na despoluição de águas contaminadas com compostos orgânicos apresenta melhora na eficiência do processo.

## Conclusões

A utilização do ZnO:N mostra-se como uma alternativa viável para o desenvolvimento de células solares e na descontaminação de águas poluídas com compostos orgânicos, uma vez que suas propriedades ópticas possibilitam a absorção de energia de radiação na região do visível no espectro eletromagnético. A maior abundância da radiação nesta faixa de comprimento possibilita aumento na condutividade eletrônica e também no potencial do mesmo para utilização em processos de fotocatalise.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, Finep, Capes, Projeto MP1 Rede Agronano – Embrapa e Fundação Araucária.

## Referências

BI, D.; WU, F.; YUE, W.; QU, Q.; CUI, Q.; QIU, Z.; LIU, C; SHEN, W.; WANG, M. Improved performance of MEH-PPV/ZnO solar cells by addition of lithium salt. Trends in: Solar Energy v 85, n 11, p 2819–2825, 2011.

JINDAL, K.; TOMAR, M.; KATIYAR, R.S.; GUPTA, V. Structural and magnetic properties of N doped ZnO thin films . Trends in: Journal of Applied Physics v 111, p 102805-102810, 2012.

KREBS, F.C., Thomann, Y., Thomann, R., Andreassen, J.W. A simple nanostructured polymer/ZnO hybrid solar cell-preparation and operation in air. Trends in: Nanotechnology v 19, p 424013–424024, 2008.

MARANA, N.L.; SAMBRANO, J.R.; SOUZA, A.R. Propriedades Eletrônicas, estruturais e constantes elásticas do ZnO. Trends in: Química Nova, v. 3, n. 4, p. 810-815, 2010.

REZENDE, Sergio M. A física de materiais e dispositivos eletrônicos. Ed. Universitária da UFPE, Recife – PE, 1996. p. 117-145; 283-289.

ZHANG, Y.; RAM, M.K.; STEFANOKOS, E.K.; GOSWANI, D.Y. Enhanced photocatalytic activity of iron doped zinc oxide nanowires for water decontamination. Trends in: Surface & Coatings Technology v 217, p 119-123, 2013.