

MODELAGEM COMPUTACIONAL DO TRANSPORTE ELETRÔNICO EM ÓXIDOS CERÂMICOS POTENCIALMENTE APLICADOS EM CÉLULAS SOLARES

CRISTIANE SCHWARTZ VENZKE¹;
MÁRIO LÚCIO MOREIRA²; SERGIO DA SILVA CAVA³;
CRISTIANE WIENKE RAUBACH RATMANN⁴;
PEDRO LOVATO GOMES JARDIM⁵

¹Universidade Federal de Pelotas – crisvenzke@hotmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – mlucio3001@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – sergiocava@gmail.com

⁴Universidade Federal de Pelotas – cricawr@gmail.com

⁵Universidade Federal de Pelotas – pedro.lovato@ufpel.edu.br

1. INTRODUÇÃO

Várias formas para se obter energia renovável estão em constante estudo e evolução tecnológica. Dentre as fontes de energias alternativas, merece ressaltar a energia solar que, através de uma célula solar, pode ser convertida em energia elétrica e que pode ser encontrada em praticamente todas regiões do planeta (CUNHA, 2013). Existem atualmente três gerações de células solares, na terceira geração, a mais recente, encontram-se células solares que são financeiramente mais econômicas e ricas fontes de energia renováveis; elas são do tipo Grätzel, sensibilizadas por corante (DSSCs - *Dye Sensitized Solar Cells*) (LONGO et al, 2003). Para sua elaboração, faz-se uso de semicondutores com grande band gap, possibilitando a conversão de fótons mais energéticos (O'REGAN et al, 1991).

Dentre os compostos semicondutores, optamos por estudar o titanato de magnésio, MgTiO_3 , com o objetivo de expandir o conhecimento sobre suas propriedades estruturais e eletrônicas, de modo a viabilizar sua aplicação como cerâmica eletrônica. O material MgTiO_3 é um óxido cerâmico do tipo perovskita composto por um alcalino terroso e um metal de transição; cuja a célula unitária romboédrica contém 6 ânions de oxigênio e 4 cátions (OKADA et al, 2008).

Portanto, a fim de obter informações sobre o comportamento fotovoltaico e a possível aplicação do composto MgTiO_3 em células solares, pretende-se realizar inicialmente um estudo via Density Functional Theory (DFT) (KOHN et al, 1965) sobre as estruturas eletrônicas do *bulk* do MgTiO_3 , com testes de convergência e estabilidade. A partir deste trabalho inicial, deseja-se realizar futuramente a simulação de camadas (*slabs*) testando uma segunda camada sobre o MgTiO_3 de TiO_2 (dióxido de titânio), trabalhando com interfaces que promovam a transferência de cargas de um composto ao outro; além de testar adsorção de corantes na superfície. Mas para isso, torna-se fundamental realizar um rico mapeamento e estudo sobre a estrutura do *bulk* de MgTiO_3 , obtendo a melhor configuração estrutural (relaxada) através da otimização de geometria que seja capaz de minimizar a energia do sistema no estado fundamental, conforme será visto neste trabalho.

2. METODOLOGIA

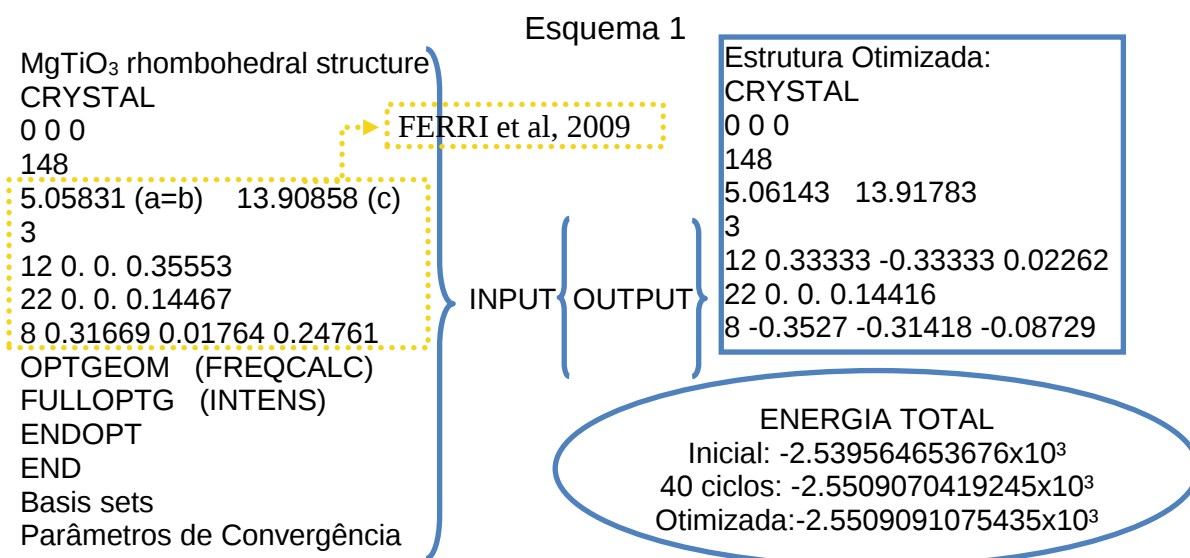
Neste estudo, trabalhou-se com DFT+B3LYP. O B3LYP é um funcional híbrido que possui três parâmetros determinados por Becke (1988), dois referentes aos termos de troca e um que utiliza termos de correlação de Lee-Yang-Parr, este funcional é usado para colaborar com a estabilização dos orbitais

mais externos. As simulações e os cálculos foram executados através do pacote computacional CRYSTAL 09.

Optou-se por utilizar conjuntos de bases que possuem todos os elétrons, Gaussianas e pseudopotenciais, que permitem uma resolução melhor para a descrição de todo o processo. Quanto aos parâmetros referentes às tolerâncias usados para a resolução do cálculo, tem-se TOLINTEG que nos diz o grau de precisão utilizado nos cálculos, SHRINK que especifica os parâmetros de integração do espaço recíproco, além do LEVSHIFT que é usado para melhorar a convergência do cálculo, MAXCYCLE que expressa o número máximo de ciclos do cálculo e FMIXING, que mostra o quanto a interação das integrais de troca e correlação é intensa. Vale mencionar que os parâmetros de convergência adotados foram elevados para aumentar a máxima acurácia do resultado.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Até o momento, foram realizados cálculos de otimização da estrutura e de frequência para o *bulk* de MgTiO_3 via DFT através do pacote computacional CRYSTAL 09. No Esquema 1, tem-se a representação do INPUT e resultados de OUTPUT gerados com o programa. A partir dos dados implementados, os resultados foram adquiridos com o auxílio do funcional híbrido B3LYP e de alguns outros parâmetros que também contribuíram para a obtenção da convergência.



Neste estudo teórico e computacional da estrutura romboédrica de MgTiO_3 , grupo espacial número 148, foram utilizados inicialmente, como “pontos de partida”, parâmetros de rede e coordenadas de átomos retiradas da literatura, encontradas em Ferri et al (2009). Posteriormente, fez-se a otimização da estrutura, permitindo-se a relaxação da estrutura cristalina e pode-se comparar os dados obtidos com os utilizados como partida, propostos por Ferri et al (2009), conforme Esquema 1. Vale destacar que após a otimização, a estrutura permaneceu sendo romboédrica, como era esperado, inclusive apresentando na descrição da célula unitária, os mesmos ângulos de 90°, 90° e 120°; os quais fazem parte dos parâmetros de rede junto com os comprimentos a, b e c (modificados com a otimização). O volume inicial da célula cristalográfica era 308.19409113 Å³ e passou a ser 308.77925015 Å³, após otimização. Portanto, observa-se que o volume final é ligeiramente maior que o inicial, isso se deve a acomodação dos átomos na nova geometria otimizada, caracterizando que esta estrutura se encontra mais relaxada do que a não otimizada.

Ainda, com os dados obtidos referentes a energia total do sistema, mostrados no Esquema 1, percebe-se que com a otimização, o valor de energia foi minimizado; o que condiz com o esperado de que se houver uma otimização, esta irá expressar a melhor energia mínima para o estado fundamental do sistema. Portanto, com este procedimento de otimização tem-se a garantia de uma excelente descrição estrutural do MgTiO_3 , ao efetuar-se pequenos ajustes na estrutura, realizando um refinamento da mesma, o que possibilitou a obtenção de uma estrutura com configuração mais estável, com uma melhor representação do estado de menor energia.

Tabela 1. Cálculo de frequências da estrutura sem otimização.

MODES	EIGV (HARTREE**2)	FREQUENCIES (CM**1)	IRREP (THZ)	IR	INTENS (KM/MOL)	RAMAN
1- 2	-0.9205E-10	-2.1057	-0.0631 (EU)	A	(0.37)	I
3- 3	-0.1615E-10	-0.8821	-0.0264 (AU)	A	(0.01)	I
4- 4	0.1248E-05	245.1692	7.3500 (AG)	I	(0.00)	A
5- 6	0.1694E-05	285.6250	8.5628 (EU)	A	(1930.20)	I
7- 8	0.1934E-05	305.2587	9.1514 (EG)	I	(0.00)	A
9- 9	0.2216E-05	326.7215	9.7949 (AU)	A	(1210.98)	I
10- 11	0.2483E-05	345.8459	10.3682 (EG)	I	(0.00)	A
12- 12	0.2683E-05	359.5086	10.7778 (AG)	I	(0.00)	A
13- 14	0.2831E-05	369.2640	11.0703 (EU)	A	(2531.18)	I
15- 16	0.3230E-05	394.4296	11.8247 (EG)	I	(0.00)	A
17- 17	0.4186E-05	449.0382	13.4618 (AG)	I	(0.00)	A
18- 18	0.4191E-05	449.3243	13.4704 (AU)	A	(61.89)	I
19- 20	0.4744E-05	478.0496	14.3316 (EU)	A	(1502.24)	I
21- 22	0.5427E-05	511.2965	15.3283 (EG)	I	(0.00)	A
23- 23	0.5507E-05	515.0585	15.4411 (AG)	I	(0.00)	A
24- 24	0.5618E-05	520.2010	15.5952 (AU)	A	(767.87)	I
25- 26	0.6962E-05	579.1057	17.3612 (EU)	A	(2333.82)	I
27- 28	0.9349E-05	671.0713	20.1182 (EG)	I	(0.00)	A
29- 29	0.1099E-04	727.6575	21.8146 (AU)	A	(261.01)	I
30- 30	0.1145E-04	742.6777	22.2649 (AG)	I	(0.00)	A

Tabela 2. Cálculo de frequências da estrutura otimizada.

MODES	EIGV (HARTREE**2)	FREQUENCIES (CM**1)	IRREP (THZ)	IR	INTENS (KM/MOL)	RAMAN
1- 1	-0.1496E-09	-2.6848	-0.0805 (AU)	A	(0.05)	I
2- 3	-0.1875E-10	-0.9502	-0.0285 (EU)	A	(0.04)	I
4- 4	0.1402E-05	259.8590	7.7904 (AG)	I	(0.00)	A
5- 6	0.1829E-05	296.8261	8.8986 (EU)	A	(1343.22)	I
7- 8	0.1881E-05	301.0407	9.0250 (EG)	I	(0.00)	A
9- 9	0.2195E-05	325.1870	9.7489 (AU)	A	(1168.59)	I
10- 10	0.2592E-05	353.3631	10.5936 (AG)	I	(0.00)	A
11- 12	0.2662E-05	358.0605	10.7344 (EG)	I	(0.00)	A
13- 14	0.2680E-05	359.3119	10.7719 (EU)	A	(2933.78)	I
15- 16	0.3103E-05	386.6096	11.5903 (EG)	I	(0.00)	A
17- 17	0.3871E-05	431.8144	12.9455 (AU)	A	(117.29)	I
18- 18	0.4013E-05	439.6704	13.1810 (AG)	I	(0.00)	A
19- 20	0.4821E-05	481.8713	14.4461 (EU)	A	(1355.32)	I
21- 22	0.5384E-05	509.2779	15.2678 (EG)	I	(0.00)	A
23- 23	0.5805E-05	528.7731	15.8522 (AG)	I	(0.00)	A
24- 24	0.5866E-05	531.5484	15.9354 (AU)	A	(796.82)	I
25- 26	0.7020E-05	581.5215	17.4336 (EU)	A	(2740.68)	I
27- 28	0.9629E-05	681.0531	20.4175 (EG)	I	(0.00)	A
29- 29	0.1144E-04	742.4865	22.2592 (AU)	A	(222.06)	I
30- 30	0.1163E-04	748.4119	22.4368 (AG)	I	(0.00)	A

Nas Tabelas 1 e 2 são apresentadas as frequências da estrutura não otimizada e da otimizada, respectivamente. As frequências vibracionais observadas na estrutura original e na otimizada não são significativamente diferentes. Porém, destaca-se que as frequências ativas foram marcadas de azul e, ao comparar tais resultados em ambas tabelas, percebe-se que algumas

frequências ativas passaram a ter valores que mudaram mais significativamente sendo atingidas com a otimização da estrutura. Este fato acontece, por exemplo, ao se comparar a frequência ativa marcada pela primeira linha azul da Tabela 1 com a frequência ativa da primeira linha azul da Tabela 2, percebendo-se que a frequência de 245.1692 cm^{-1} sofreu um considerável aumento devido a otimização, passando para 259.8590 cm^{-1} . Nota-se ainda que não há frequências negativas, o que caracteriza que o cálculo realmente faz sentido, por conta das frequências serem obtidas através do cálculo da matriz Hessiana, a qual é descrita com derivadas segundas da energia total, que precisam necessariamente apresentarem-se positivas para representarem uma verdadeira configuração de valor mínimo. Portanto, os cálculos de frequências também justificam que os resultados obtidos se encontram adequados e em concordância com o desejado.

4. CONCLUSÕES

Com este trabalho, conseguiu-se dar início a avaliação das propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais do *bulk* de titanato de magnésio. Conclui-se que a otimização realizada na estrutura foi importante porque permitiu minimizar a energia total do sistema fazendo com que ela convergisse ao estado de menor energia; ou seja, ao estado fundamental da estrutura em questão. Logo, os resultados obtidos foram satisfatórios, auxiliando e permitindo a continuidade do trabalho. Deseja-se dar sequência com a realização de uma pesquisa acerca de dados experimentais existentes sobre o material MgTiO_3 para que seja possível a comparação dos resultados obtidos até aqui com estes experimentais retirados da literatura; para posteriormente, continuar com os estudos teóricos, desenvolvendo resultados para as interfaces que serão analisadas e, além disso, produzir testes de adsorção de corantes na superfície, visando a ampla aplicação do composto estudado em células solares.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BECKE, A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic-behavior. **Physical Review A** 38(6), p. 3098-3100, 1988.
- CUNHA, G. H. B. **Modelagem matemática e implementação computacional no ATP de um sistema solar fotovoltaico conectado a rede de baixa tensão**. 2013. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Federal de Uberlândia, Brasil.
- FERRI, E.A.V.; SCZANCOSKI, J.C.; CAVALCANTE, L.S.; PARIS, E.C.; ESPINOSA, J.W.M.; DE FIGUEIREDO, A.T.; PIZANI, P.S.; MASTELARO, V.R.; VARELA, J.A. e LONGO, E. Photoluminescence behavior in MgTiO_3 powders with vacancy/distorted clusters and octahedral tilting. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 117, n. 1, p. 192-198, 2009.
- KOHN, W.; SHAM, L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review** 140.4A: p. A1133-A1138, 1965.
- LONGO, C.; PAOLI, M.-A. D. Dye-sensitized solar cells: a successful combination of materials. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, SciELO Brasil, v. 14, n. 6, p. 898–90, 2003.
- OKADA, T.; NARITA, T.; NAGAI, T.; YAMANAKA, T. Comparative Raman spectroscopic study on ilmenite-type MgSiO_3 (akimotoite), MgGeO_3 , and MgTiO_3 (geikielite) at high temperatures and high pressures. **Amer. Mineral.** 93: 39, 2008.
- O'REGAN, B.; GRATZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. **Nature**, v. 353, n. 6346, p. 737–740, 1991.