

Análise estrutural do sistema $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ utilizando Simulação Computacional

Structural analysis of the $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ system using computational simulation

D. V. Sampaio; J. C. A. Santos; M. V. S. Rezende; M. E. G. Valerio; R. S. Silva

Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristóvão-Se, Brasil

jerrecristiano@gmail.com

No presente trabalho, estudamos as propriedades estruturais do sistema $Ba_{1-x}Ca_xTiO$ (BCT) ($0 < X < 1$) através da simulação atomística. Um novo conjunto de potenciais foi determinado através de ajuste empírico, reproduzindo as estruturas do BCT com um erro menor que 2%. O comportamento dos parâmetros de rede com o aumento da concentração de cálcio no $BaTiO_3$ foi investigada. Os resultados mostram que, quando comparado com a matriz do $BaTiO_3$, os parâmetros de rede diminuem com a adição de cálcio, mantendo a razão entre eles praticamente constante. Estes resultados são complementares e estão de acordo com dados experimentais presentes na literatura.

Palavras chave: Simulação atomística; BCT; titanato de bário e cálcio

In this paper, we have studied the structural properties of the $Ba_{1-x}Ca_xTiO$ (BCT) ($0 < X < 1$) system by atomistic simulation. A new potential set was determined through the empirical tuning reproducing the BCT structures with an error less than 2%. The behavior of the lattice parameters with increase of calcium concentration in $BaTiO_3$ matrix was investigated. The results showed that, related at $BaTiO_3$ matrix, the lattice constants decrease with calcium addition, keeping the ration between them practically constant. These results are complementary and are in accordance with the experimental data present in Literature.

Keywords: Atomistic simulation; BCT; barium calcium titanate

1. INTRODUÇÃO

O sistema $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ (BCT) vem sendo bastante investigado devido a sua similaridade com o $BaTiO_3$ (BT), um material de estrutura perovskita, ferroelétrico, bastante conhecido pelas suas propriedades dielétricas, eletromecânicas e eletro-ópticas. Em ambos os casos, BT e BCT, a ferroeletricidade ocorre devido ao deslocamento do átomo de titânio com relação ao octaedro formado por íons de Oxigênio, na direção [001], gerando assim uma polarização espontânea no material. O titanato de bário possui uma alta aplicabilidade na indústria de componentes eletrônicos, principalmente na produção de capacitores cerâmicos multicamadas e resistores com coeficiente positivo de temperatura (PTCR) [1]. Porém, algumas dificuldades são frequentemente encontradas na utilização do BT, devido principalmente à existência de uma transição de fase destrutiva e à oxidação dos eletrodos de baixo custo. Dessa forma, tem sido proposto na Literatura a substituição do Ba por Ca na matriz do BT, pois há uma maior região de estabilidade da fase tetragonal, não apresentando a transição de fase destrutiva a até 100K para composições de até 23% e ainda possibilita a utilização de eletrodos de baixo custo sem destruir a sua ferroeletricidade a temperatura ambiente [2-6].

Frequentemente, a simulação computacional vem auxiliando pesquisadores de diversas áreas da ciência com o intuito de explicar e prever fenômenos naturais. Em especial, a simulação atomística de materiais tornou-se uma ferramenta bastante útil na área da física do estado sólido, possibilitando a previsão de propriedades físicas dos materiais a partir da reprodução de suas estruturas cristalinas [7]. No presente trabalho, utilizamos o método clássico de simulação implementado no programa GULP [8]. Utilizando este método, procuramos então estudar as dependências das propriedades estruturais do BCT variando a concentração de cálcio na rede cristalina.

2. METODOLOGIA

O método aplicado no presente trabalho consiste em considerar os íons como esferas rígidas, no qual as interações entre eles são reproduzidas a partir de um conjunto de potenciais que buscam ajustar a estrutura simulada a parâmetros obtidos experimentalmente. Esse ajuste é feito a partir da minimização da energia da rede do cristal através da variação de seus parâmetros estruturais (posições atômicas e constantes de rede) [8]. A confiabilidade da simulação depende do conjunto de potenciais utilizados no processo, que para os nossos fins foram obtidos utilizando o potencial de Buckingham em conjunto com termos de interações eletrostáticas. Esse potencial (Eq. 1) foi escolhido devido sua boa capacidade de reprodutibilidade das propriedades estruturais de materiais que apresentam ligações do tipo iônicas [8]. Nesta expressão estão presentes o termo de interação coulombiana de longo alcance, o termo atrativo de curto alcance do tipo Van der Waals (que representa interações devido a contribuições atrativas de origem quântica), e o repulsivo de curto alcance (que leva em conta a superposição das nuvens eletrônicas).

$$V(r_{ij}) = A_{ij} \exp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - C_{ij}r_{ij}^{-6} + Z_i Z_j e^2 / r_{ij} \quad (1)$$

Além disso, para uma maior precisão dados simulados, fez-se necessário a inclusão da polarização iônica, por meio do modelo Casca-carço (Shell-model) desenvolvido por Dick e Overhauser [9], onde cada íon é representado por um carço de carga X e de massa igual a massa total do íon, e uma casca de carga Y sem massa. A casca e o carço são acoplados por uma mola de constante elástica k. Então a polarizabilidade de um íon particular é dada por:

$$\alpha = \frac{Y^2}{k} \quad (2)$$

Esta polarizabilidade é incluída no modelo através do acoplamento das forças de curto alcance e a polarização.

O ajuste inicial dos parâmetros foi determinado 'empiricamente', procurando modificar manualmente o potencial de curto alcance (os parâmetros do potencial A, ρ e C) e a constante de acoplamento k até que eles reproduzissem de forma satisfatória as propriedades do material quando comparado com os resultados experimentais.

Neste trabalho partimos da simulação do BaTiO₃ modificando alguns parâmetros de potenciais utilizados por Lewis e Catlow [10], e em seguida introduzimos o Ca através da variação do fator de ocupação [8] para podermos simular as estruturas do tipo Ba_{1-x}Ca_xTiO₃.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os parâmetros obtidos através da *técnica empírica* estão dispostos na Tabela 1. Este conjunto de potenciais foi utilizado para a simulação dos materiais estudados. Na Tabela 2, comparamos os parâmetros de rede de algumas estruturas simuladas e seus valores experimentais. Podemos ver que os valores obtidos apresentaram um erro menor do que 2% para todas as estruturas, o que fortalece a confiabilidade dos resultados.

Tabela 1: Valores dos parâmetros de potencial utilizados para os cálculos do $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($0 < x < 1$). (a) Curto alcance, (b) Modelo Casca-carço.

(a)			
Interaction	A(eV)	$\rho(\text{\AA})$	C(eV· \AA^{-6})
Ca ²⁺ - O ²⁻	2272.7	0.3086	0.0
Ba ²⁺ - O ²⁻	2790.403249	0.332202	7.999240
Ti ⁴⁺ - O ²⁻	877.199859	0.375929	3.359519
O ²⁻ - O ²⁻	22764.0	0.1490	43.00
(b)			
Species	Y(e)	k(eV· \AA^{-2})	
Ca ²⁺	1.281	34.05	
Ba ²⁺	1.848	39.1	
Ti ⁴⁺	-35.863	65974.0	
O ²⁻	-2.389	28.41	

Tabela 2: Comparação entre os parâmetros de rede experimental e simulado.

Sistema	Parametros	Experimental	Calculados	$\Delta\%$
BaTiO ₃ [11]	a	4.00250	4.027364	0.62
	b	4.00250	4.027364	0.62
	c	4.02865	4.076354	1.18
	α /degree	90.0	90.0	0.00
Ba _{0.88} Ca _{0.12} TiO ₃ [12]	a	3.97350	4.020144	1.17
	b	3.97350	4.020144	1.17
	c	4.01200	4.019537	0.19
	α /degree	90.0	90.0	0.00
Ba _{0.77} Ca _{0.23} TiO ₃ [13]	a	3.96880	4.002778	0.85
	b	3.96880	4.002778	0.85
	c	4.00800	4.002753	0.13
	α /degree	90.0	90.0	0.00
CaTiO ₃ [14]	a	3.92310	3.862377	-1.55
	b	3.92310	3.862377	-1.55
	c	3.92310	3.862378	-1.55
	α /degree	90.0	90.0	0.00

Na Figura 1a apresentamos o gráfico da energia da rede em função da concentração de cálcio. Como podemos observar, à medida que aumentamos a quantidade de cálcio há uma diminuição quase linear da energia da rede (E_{rede}). Porém, é mais conveniente olhar para a curva da energia de solução (E_{sol}) da rede em função da concentração de cálcio (Figura 1b). A energia de solução é dada pela energia total envolvida no processo de dopagem ou substituição, incluindo mecanismos de compensação de cargas se necessário. Em nosso caso, a energia de solução foi calculada através da energia do sistema $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ levando em conta a energia dos óxidos precursores, como mostra a eq.3. É possível ver através desse gráfico (Fig. 1b) que a energia de solução aumenta para concentrações de até 40%, onde se encontra o valor máximo, o que mostra então um aumento na dificuldade de incorporação do cálcio na matriz do BT. Acima de 40% há uma diminuição gradativa nessa energia, e acima de 70% a incorporação do cálcio torna-se mais favorável.

$$E_{sol} = E_{rede(Ba_{(1-x)}Ca_xTiO_3)} - \{(1-x)E_{rede(BaO)} + xE_{rede(CaO)} + E_{rede(TiO_2)}\} \quad (3)$$

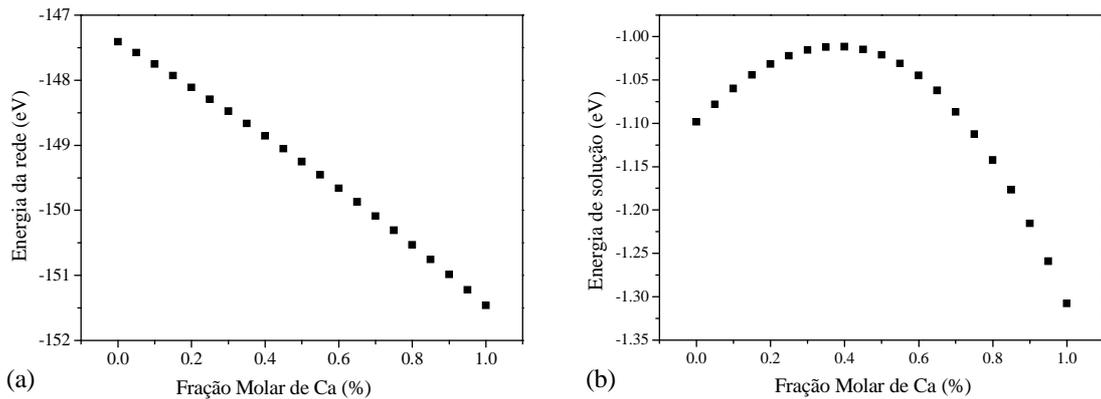


Figura 1: (a) Gráfico da energia da rede em função da concentração de cálcio. (b) Gráfico da energia de solução da rede em função da concentração de cálcio.

A partir dos parâmetros de redes obtidos na simulação é possível fazer um estudo da sua dependência com a variação da concentração de cálcio (Figura 2). Podemos observar que há uma diminuição dos parâmetros de rede com a concentração de cálcio, essa tendência é relatada em trabalhos experimentais [15,16]. Quando a quantidade de Ca aumenta no BT, há um aumento no empacotamento da estrutura devido ao Ca ter menor raio iônico em relação ao bário. Também foi observado um comportamento praticamente constante da razão entre os parâmetros de rede c/a com o aumento da quantidade de cálcio. Este comportamento está de acordo com o observado experimentalmente por Jayanthi e Kutty [15], porém discorda dos resultados apresentados por Zhuang et al. [17], os quais relatam uma diminuição desta razão (c/a) com o aumento da concentração de cálcio. É importante observar que no trabalho de Jayanthi e Kutty [15], mais recente, foi utilizada uma síntese química garantindo uma melhor homogeneidade para altas concentrações de íons dopantes ou substituintes. Também podemos observar que com a adição do cálcio há uma súbita diminuição nos parâmetros de rede, juntamente com a tetragonalidade do sistema.

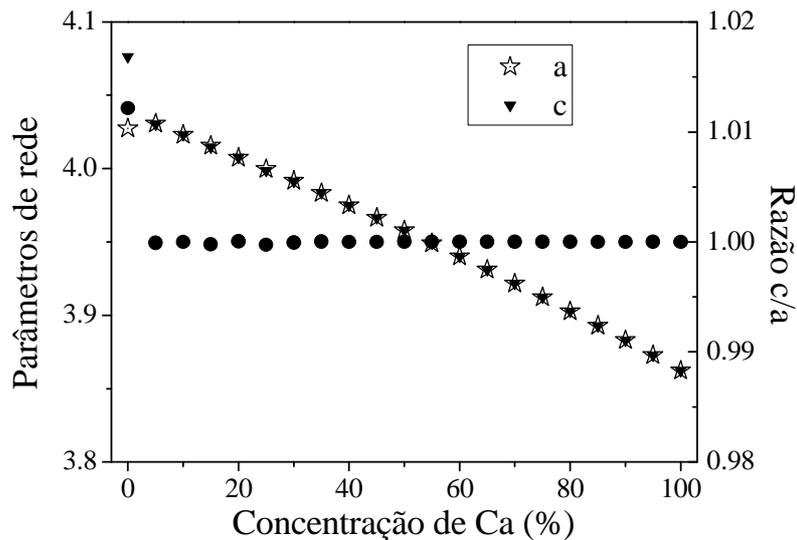


Figura 2: Dependência dos parâmetros de rede a e c e da razão c/a com a concentração de Ca.

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho apresentamos os resultados preliminares da modelagem computacional do sistema $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$. O conjunto de potenciais determinados permitiu um bom ajuste dos parâmetros de rede das estruturas simuladas quando comparado com resultados experimentais relatados na literatura, com um erro relativo menor que 2% para todas as estruturas. A energia de solução aumenta para concentrações de até 40%, apresentando um máximo, e reduz para concentrações maiores. Observamos também que os parâmetros de rede diminuem com o aumento da concentração e que a razão c/a se mantém praticamente constante, diminuindo assim a tetragonalidade da matriz.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem as agências de fomento brasileiras CNPq, CAPES, FINEP e FAPITEC, pelo apoio financeiro.

-
1. A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties and Applications.*, Chapman-Hall, London,U.K., 1990.
 2. T. Lin, C. Hu and I.Lin, *J. Appl. Phys*, 67, p1042 (1990).
 3. A. Mazur, C. Verber, O. F. Schirmer, C. Kuper, and H. Hesse, *Radiat. Eff. Defects Solids*, 150, 281 (1999).
 4. H. Veenhuis *et al.*, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* 70, 797 (2000).
 5. C. H. Kuper, R. Pankrath, and H. Hesse, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, 65, 301 (1997).
 6. Y. D. Hao, J. Q. Zheng, S. P. Gong, and P. X. Zhou, *Mater. Sci. Eng.*, B, 99, 516 (2003).
 7. C. R. A. Catlow, L. Ackermann, R. G. Bell, F. Cora, D.H. Gay, M. A. Nygren, J. C. Pereira, G. Sastre, B. S. and P. E. Sinclair, *Faraday Discuss.*, 1997, 106,1-40
 8. J. D. Gale, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 93, 629(1997).
 9. B. G. Dick and A. W. Overhauser, *Phys. Rev.*, 112, 90-103 (1958).
 10. G. V. Lewis and C. R. A. Catlow, *Radiation Effects*, 73, pp. 307-314 (1983).
 11. M. Yashima, T. Hoshina, D. Ishimura, S. Kobayashi, W. Nakamura, T. Tsurumi, S. Wada, *Journal of Applied Physics*, 98, p014313-1-p014313-8 (2005).
 12. V. S. Tiwari, D. Pandey, P. S. R. Krishna, R. Chakravarthy, B. A. Dasannacharya, *Physica B: Condensed Matter (Amsterdam, 152, 1988-)* (1991) 174, p112-p116.
 13. L.B. Barbosa, D.R. Ardila, J.P. Andreetta, *Journal of Crystal Growth*, 231, 488–492 (2001).
 14. D. D. Gulamova, S. N. Novoselova, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii (Russia)*. Vol. 36, no. 5, pp. 1123-1126. May 1991.
 15. S. Jayanthi and T.R.N. Kutty, *Mater. Sci. Eng. B* 110, 202, (2000).
 16. T. Mitsui and W.B. Westphal, *Phys. Rev.* 124,1354, (1961).
 17. Z.Q. Zhuang, M.P. Harmer, D.M. Smyth, R.E. Newnham, *Mater. Res. Bull.*, 22, 1329 (1981).