Investigação teórica do material relaxor $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$

Leonardo Konopaski Andreani (CNPq), Renan Augusto Pontes Ribeiro, Sergio Ricardo de Lazaro (Orientador), e-mail: lazaro.sergio6@gmail.com

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Química.

1.06.00.00-0 Química/1.06.03.00-0 Físico Química.

Palavras-chave: DFT, Titanato-Zirconato de Bário, Titanato de Bário, ferroelétrico relaxor.

Resumo

Materiais ferroelétricos relaxores apresentam características diferenciadas em comparação aos materiais ferroelétricos tradicionais. Dentre essas características, pode-se destacar tanto uma perda decrescente da polarização induzida quanto a constante dielétrica não seguir a Lei de Curie-Weiss, ambos em relação ao aumento da temperatura. Recentemente, o $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (BZT) tem sido identificado como uma alternativa ao $(Ba,Sr)TiO_3$ na fabricação de capacitores, devido a maior estabilidade química do íon Zr^{4+} em relação ao íon Ti^{4+}. Outro fator já relatado experimentalmente é a melhor propriedade relaxora está localizada na composição de 0,25 de cátions Zr^{4+} muito semelhante ao material $Pb(Zr,Ti)O_3$. Interessados neste comportamento, nós realizamos simulações computacionais baseadas na Teoria do Funcional de Densidade empregando o software CRYSTAL17 para obter resultados de estrutura eletrônica e deformação isostática para investigar a modificação química da substituição dos cátions Ti^{4+} por Zr^{4+} nas composições de 0,0; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0. Os resultados indicam que a composição de 0,25 de Zr^{4+} existe uma particularidade entre as outras substituições que causam modificações que estão desviadas do comportamento linear esperado para as substituições.

Introdução

Materiais ferroelétricos relaxores

Materiais ferroelétricos denominados de relaxores apresentam uma dependência muito singular entre os decréscimos de temperatura a partir do máximo da constante dielétrica com a frequência do campo aplicado (relaxação dielétrica). Outro aspecto dos materiais ferroelétricos relaxores é a ausência da transição de fase a partir do máximo da constante dielétrica em relação à temperatura. A presença de impurezas nos sítios catiônicos introduzem novos dipolos elétricos no material alterando a polarização espontânea e criando nano regiões polares ou nano domínios que influenciam fortemente o comportamento de decaimento térmico da constante dielétrica. As principais aplicações dos materiais relaxores estão na produção de capacitores, atuadores eletromecânicos, dispositivos fotorefrativos, memórias não voláteis, entre outros. Apesar da elevada aplicabilidade abordagens da estrutura cristalina em nível molecular ainda podem ser realizadas para ajudar a esclarecer de modo mais completo os efeitos eletrônicos responsáveis por essas novas propriedades tão intrigantes.[1]

$Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$

A dopagem é um modo muito conhecido e eficiente para alterar e melhorar as propriedades dos materiais cerâmicos. Em especial, a substituição dos cátions Ti^{4+} por Zr^{4+} no $BaTiO_3$ tem recebido grande atenção devido à boa semelhança qualitativa em relação às regras gerais para a formação de soluções sólidas e as propriedades

elétricas. Recentemente, o $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ou BZT tem sido escolhido como alternativa ao $(Ba,Sr)TiO_3$ na fabricação de cerâmicas capacitoras devido as características para a transição de fase ferroelétrica no BZT dependerem da quantidade de cátions Zr^{4+} para o efeito relaxor.[2] Tang e colaboradores realizaram um estudo sobre o $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ em diferentes quantidades de Zr e constaram que as propriedades relaxoras na proporção de 0,25 é uma alternativa em potencial para aplicação na construção de capacitores sintonizáveis.[3]

Material e Métodos

Para realizar as simulações *in silico* foi necessário realizar a construção das estruturas cristalinas dos modelos $BaTiO_3$ (BTO), $BaZrO_3$ (BZO) e BZT nas proporções de x = 0,25; 0,50 e 0,75 tanto nas fases cúbica (Pm-3m, 221) quanto tetragonal (P_4mm, 99) utilizando dados cristalográficos relatados na literatura. A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e os funcionais B3LYP e PBE0 encontrados no software comercial CRYSTAL17 foram utilizados para os cálculos e posterior seleção dos modelos. Na Tabela 1 estão os dados utilizados para as estruturas dos materiais.

Tabela 1 – Dados cristalográficos experimentais para os materiais BTO tanto na simetria cúbica (221) quanto na simetria tetragonal (99) e dados para o BZO na simetria cúbica (221). Ambas as simetrias possuem ângulos α = β = γ = 90°.

Material	Parâmetros de rede (Å)		Coordenadas internas			
	$a = b$	c	Átomo	x	y	z
$BaTiO_3$ (221)	3,996	3,996	Ba	0	0	0
			Ti / Zr	0,5	0,5	0,5
$BaZrO_3$ (221)	4,194	4,194	O	0,5	0,5	0
$BaTiO_3$ (99)	3,992	4,036	Ba	0	0	0
			Ti	0,5	0,5	-0,48198
			$O_{(1)}$	0,5	0,5	-0,02580
			$O_{(2)}$	0,5	0	0,4877

Fonte: O autor

Para a descrição dos elétrons nos átomos foram utilizados conjuntos de base tanto do tipo *all electron* quanto do tipo pseudopotencial. Os átomos de O foram descritos por um conjunto de base 8-411d1, enquanto que, as bases HAYWSC-3111(2d)G, SC_HAYWSC-3111(32111df)G e 86-411(d31)G descreveram os átomos de Ba, Zr e Ti, respectivamente.

Após a seleção do funcional foram realizadas as expansões das células unitárias do BTO nas diferentes simetrias (cúbica e tetragonal), obtendo uma célula 2x2x1. Em seguida, os átomos de Ti foram substituídos por átomos de Zr nas proporções de 0,25; 0,5; 0,75 e 1. Para todos os modelos foram encontrados pontos de mínimo de energia em relação à energia total de cada estrutura cristalina nas aproximações de pressão nula (vácuo) e temperatura de zero Kelvin; posteriormente a essa adequação foram obtidas analisadas as propriedades eletrônicas para cada modelo. O passo posterior consistiu em realizar cálculos de propriedades elásticas *(Bulk Modulus)* em pressão isostática ajustando os dados da variação de volume em relação à energia total com o comportamento da Equação de estado de Birch–Murnaghan.

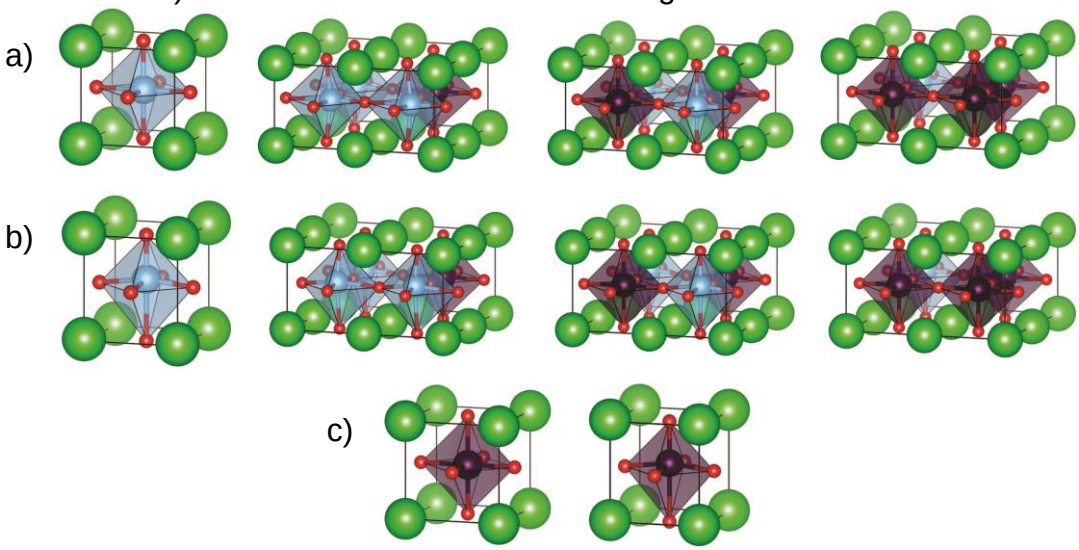
Resultados e Discussão

ISSN 1676-0093

Os cálculos para os materiais BTO e BZO nas simetrias cúbica e tetragonal para os funcionais B3LYP e PBE0 mostraram resultados condizentes com resultados experimentais disponíveis. Constatamos que o funcional B3LYP foi o funcional que descreveu de modo mais satisfatório as propriedades dos materiais investigados.

Após a seleção do funcional foram construídos os modelos do BZT em ambas as simetrias, cúbica e tetragonal. Todos os modelos são mostrados na Figura 1.

Figura 1 – Modelos investigados. Os átomos em verde, vermelho, roxo e azul são Ba, O, Zr e Ti respectivamente. a) BTO, $BZT_{0,25}$, $BZT_{0,50}$ e $BZT_{0,75}$ na simetria cúbica; b) BTO, $BZT_{0,25}$, $BZT_{0,50}$ e $BZT_{0,75}$ na simetria tetragonal e c) BZO nas simetrias cúbica e tetragonal.



Fonte: O autor

A Tabela 2 apresenta os resultados para estrutura cristalina dos modelos minimizados em relação à energia total em relação à substituição por cátions Zr^{4+}.

Tabela 2 – Resultados para as propriedades estruturais, elásticas e eletrônicas dos materiais obtidos pelo funcional B3LYP após minimização em relação à energia total de cada modelo.

$Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$		Parâmetros de rede			*Bulk Modulus* (GPa)	*Band Gap* (eV)
Simetria	x	$a = b$ (Å)	c (Å)	c / a		
Cúbica (Pm-3m)	0,00	4,035	4,035	1,000	174,64	3,51
	0,25	4,136	4,087	0,988	109,25	4,23
	0,50	4,130	4,171	1,010	161,78	4,02
	0,75	4,205	4,206	1,000	135,86	4,41
	1,00	4,250	4,250	1,000	155,96	4,87
Tetragonal (P_4mm)	0,00	3,985	4,314	1,082	68,19	3,68
	0,25	4,091	4,222	1,032	101,71	4,41
	0,50	4,116	4,268	1,037	121,43	4,22
	0,75	4,191	4,247	1,013	136,50	4,55
	1,00	4,250	4,250	1,000	155,96	4,87

Nota: Não foram encontrados dados experimentais para o material BZO na simetria tetragonal (P_4mm).
Fonte: O autor

ISSN 1676-0093

De modo geral, para a simetria cúbica, ocorre um aumento dos parâmetros de rede em relação ao aumento da quantidade dos cátions Zr^{4+} próximo à linearidade por causa do maior raio iônico dos cátions Zr^{4+} (86pm) em relação ao raio iônico dos cátions Ti^{4+} (74,5pm), causando uma expansão da célula unitária. Entretanto, para a simetria tetragonal, o comportamento do parâmetro a é crescente, enquanto que o parâmetro c é decrescente, ou seja, há uma compensação entre os parâmetros de rede com o aumento da quantidade dos cátions Zr^{4+}. Em particular, os resultados teóricos obtidos indicaram que o material BZO não pode ser encontrado na fase tetragonal P_4mm, uma vez que as simulações realizadas demonstram que a estrutura de menor energia tem simetria cúbica (Pm-3m). Similarmente, os resultados experimentais para esse material presentes na literatura mostram que o mesmo apresenta grupo espacial I4/mcm quando em simetria tetragonal.

Interessante observar que nas composições de 0,25 e 0,75 para os cátions Zr^{4+} na simetria cúbica, os resultados de *Bulk Modulus* (compressibilidade) foram inferiores aos outros resultados encontrados indicando que esses materiais em tais são mais compressíveis dos que os outros materiais simulados. Esse efeito pode ser atribuído à distribuição heterogênea entre os cátions em relação a uma distribuição homogênea dos cátions nas composições de 0,0; 0,50 e 1,0. Todavia, esse efeito é nulo para a simetria tetragonal onde é observado um aumento progressivo no valor de *Bulk Modulus* em relação à quantidade de cátions Zr^{4+}.

De uma maneira geral, tanto para a simetria cúbica quanto para a simetria tetragonal, a inserção de cátions Zr^{4+} como solução sólida no BZT mostra valores de *Band Gaps* intermediários entre as composições de 0,0 e 1,0. Este comportamento está associado à influência crescente da quantidade dos orbitais 4d dos cátions de Zr^{4+} na estrutura cristalina em ambas as simetrias.

Conclusões

A partir dos resultados obtidos, notamos que com o aumento da quantidade dos cátions Zr^{4+} no $BaTiO_3$ as propriedades estruturais são modificadas semelhante a um comportamento linear tanto para a estrutura Pm-3m quanto para a simetria P_4mm. O valor de *Bulk Modulus* para a estrutura cúbica não segue uma tendência linear, enquanto que, para a tetragonal os valores são alterados de modo linear em relação ao aumento da quantidade de cátions Zr^{4+}. Os valores de *Band Gap* mostram a influência dos orbitais 4d dos cátions de Zr^{4+}.

Agradecimentos

Agradecemos à UEPG e as agências de fomento CNPq e CAPES.

Referências

[1] SAMARA, G. A. Ferroelectricity revisited - Advances in materials and physics. **Solid State Physics, Vol 56,** v. 56, p. 239-458, 2001.

[2] CHEN, H. W.; YANG, C. R.; FU, C. L.; SHI, J.; ZHANG, J. H.; LENG, W. J. Microstructure and dielectric properties of BaZr(x)Ti(1-x)O(3) ceramics. **Journal of Materials Science-Materials in Electronics,** v. 19, n. 4, p. 379-382, 2008.

[3] TANG, X. G.; CHEW, K. H.; CHAN, H. L. W. Diffuse phase transition and dielectric tunability of Ba(ZryTi1−y)O3 relaxor ferroelectric ceramics. **Acta Materialia,** v. 52, n. 17, p. 5177-5183, 2004.