

Efeito do Substituinte Sr na Transição de Fase do PT: Correlação Teórica e Experimental das Propriedades Eletrônicas e Estruturais

Weber D. Mesquita, Maria R. C. Santos, Mario G. Junior, Sérgio H. B. S. Leal, José W. M. Espinosa, Elson Longo & Maria F. C. Gurgel

A transição de fase dos compostos PT, PST e ST, sintetizados pelo Método dos Precursores Poliméricos, foram estudados através da correlação teórica e experimental empregando DFT, utilizando o pacote computacional CRYSTAL14. Os modelos foram construídos em uma supercela 1x1x2 utilizando dados do refinamento de Rietveld. Os resultados foram interpretados em termos de Estrutura de Bandas, Densidade de Estados, evolução estrutural e valor de gap. Nestes modelos, foram possíveis a identificação e a compreensão da transição de fase e redução na relação c/a concluindo que os modelos sofrem transição de fase conforme aumenta-se a concentração de substituinte Sr na matriz do PT.

Palavras-chave: *propriedades eletrônicas; titanato de chumbo; transição de fase.*

The correlation between experimental data and theoretical calculations have been investigated to explain the phase transition of PT, PST and ST powders prepared by polymeric precursor method. The periodic quantum-mechanical method is based on density functional theory at B3LYP level. The structural models were obtained from Rietveld refinement. The results obtained showed that the phase transition is dependent upon the strontium content. Monitoring of the oxygen 2p and titanium 3d orbitals was performed by CRYSTAL14 package, revealing the changes that occur with the distribution and contribution of the hybrid orbitals due to the strontium influence.

Keywords: *electronic properties; lead titanate, phase transition.*

Introdução

Materiais pertencentes a classe das perovskitas são amplamente estudados desde a década de 40 devido às suas diversas aplicações no setor tecnológico referente às suas propriedades ópticas, piezoelétricas, piroelétricas e ferroelétricas. Possuem fórmula geral ABO_3 , na qual, o átomo A (Ca, Sr, Ba ou Pb) e o átomo B (Ti, Sn, Zr, Mo) denominados modificadores e formadores de rede, respectivamente¹. Compostos a base de Pb são extensivamente utilizados no setor de eletrônica e microeletrônica, devido à sua alta temperatura de Curie ($T_c = 490\text{ }^\circ\text{C}$), alto coeficiente piroelétrico e alta polarização espontânea^{2, 3}. Em temperatura ambiente, o titanato de chumbo (PT) possui estrutura cristalina tetragonal (grupo espacial $P4mm$) e, ao atingir a temperatura de Curie, T_c ($490\text{ }^\circ\text{C}$) sofre transição de fase para um sistema cúbico (grupo espacial $Pm3m$) no qual, evidencia-se a transição de fase ferroelétrica para a fase paraelétrica^{4, 5}. Porém, devido à grande anisotropia na fase tetragonal, quando a amostra é resfriada o material é induzido a grandes tensões e como consequência tem-se a formação de defeitos na superfície do material sintetizado, resultando em um sistema poroso, frágil e de difícil polarização. Estas características limitaram a aplicação do PT puro, consequentemente, suas propriedades não podem ser aplicadas diretamente sem a presença de um átomo dopante/substituinte⁶. Para superar esse impasse, a substituição do íon Pb^{2+} por Ca^{2+} , Sr^{2+} ou Ba^{2+} resultando em materiais do tipo $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ (PCT), $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ (PST) e $Pb_{1-x}Ba_xTiO_3$ (PBT) apresentaram uma boa redução na temperatura de Curie, T_c , e diminuição da relação c/a na cela unitária dos óxidos à temperatura ambiente devido à diferença nos valores de raio iônico dos substituintes mantendo o material a base de PT sem defeitos na superfície do material após o processo de calcinação⁷⁻⁹.

Materiais de estrutura ABO_3 são focos de inúmeros estudos que correlacionam resultados teóricos-experimentais. A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) têm promovido importantes informações acerca das propriedades eletrônicas e estruturais destes sólidos mediante aos dados obtidos experimentalmente.

Diversos autores realizaram o estudo teórico dos materiais do tipo perovskita empregando o pacote computacional CRYSTAL14 em nível DFT. Sambrano e Colaboradores verificaram a influência do dopante Mn nas propriedades eletrônicas do $BaTiO_3$ ¹⁰. A transição de fase tetragonal-pseudocúbica e tetragonal-cúbica foram estudadas nos compostos $Pb_{1-x}Sm_xTiO_3$ e $Pb_{1-x}Er_xTiO_3$ ¹¹. Cálculos teóricos correlacionados com os resultados experimentais permitiram verificar o efeito Jahn-Teller existente em compostos tetragonais de $PbTiO_3$ puros e dopado com Sm¹². A correlação entre dados experimentais e teóricos permitiram a compreensão da propriedade fotoluminescente (FL) nos compostos ABO_3 no qual, através dos cálculos em nível DFT observou-se a presença de níveis intermediários na região do Gap¹³⁻¹⁹.

A maioria dos cristais de estrutura perovskita pode exibir mais de uma fase cristalina. Como regra, estas fases aparecem estáveis em certo intervalo de temperatura, pressão e/ou quantidade de dopante. As transições de uma fase para outra são acompanhadas de uma significativa mudança no volume e entropia do cristal. Isto envolve o deslocamento de vários elementos da estrutura para distâncias de até uma ordem de dimensão da cela unitária e não há limitações impostas a mudança de simetria do cristal. Através de resultados experimentais a transição de fase e estabilidade dos materiais ABO_3 foram estudadas por diversos pesquisadores. A inserção de Terra-Raras La e Pr na matriz do $BaTiO_3$ promove a transição de fase tetragonal-cúbica^{20, 21}. A Transição de fase ortorrômbico-cúbico foi comprovada a diferentes temperaturas de calcinação ($5 - 300\text{K}$) para amostras de $SrOsO_3$ ²². Em 2010, Souza e Colaboradores através do método hidrotermal assistido por micro-ondas sintetizaram a cerâmica $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ (BCT) ($x = 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,0$). Os resultados experimentais mostraram que, a estrutura do BCT possui fase tetragonal estável com concentrações de Ca menores que $0,75$ apresentando transição de fase tetragonal-ortorrômbico para $x = 0,75$ e $1,0$ ²³. A análise dos resultados do refinamento de Rietveld foi possível a comprovação da influência da temperatura na mudança de grupo espacial do $BaThO_3$ de $Pbnm$ - $Ibmm$ mantendo a estrutura do tipo ortorrômbica²⁴. Para temperaturas entre 20 e 500K Kususe e

Colaboradores obtiveram a perovskita EuNbO_3 em diferentes simetrias variando de ortorrômbico-tetragonal-cúbico²⁵. A transição de fase cubico-monoclinico foi verificada em amostras de $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{InTaO}_6$ induzida pela substituição do cátion Ba^{2+} por Sr^{2+} ²⁶. Além da temperatura, sínteses a altas pressões provocam a mudança de simetria nos materiais do tipo perovskita. Para a composição $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{MgH}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) foi observada a transição de fase ortorrômbica para cúbica²⁷.

Este presente trabalho teve por objetivo estudar a transição de fase tetragonal-cúbica a partir da substituição parcial e total do átomo de Pb por Sr na matriz do PT. As propriedades eletrônicas e estruturais foram analisadas empregando DFT²⁹ em nível B3LYP³⁰ utilizando o pacote computacional CRYSTAL14²⁸. Os resultados foram expressados em termos de Densidade Eletrônica Parcial e total (DOS Parcial e DOS Total), Estrutura de Bandas, fator de tetragonalidade e valores de gap correlacionando os resultados teóricos frente aos obtidos experimentalmente por Leal e Colaboradores⁹.

DETALHES COMPUTACIONAIS

Os modelos ilustrados na Figura 1 (a-c) foram construídos em uma supercélula (1x1x2) nas simetrias tetragonal (PT, PST) e cúbica (ST). Todas as simulações foram realizadas em nível DFT²⁹, combinada com B3LYP³⁰ empregando o pacote computacional CRYSTAL14²⁸.

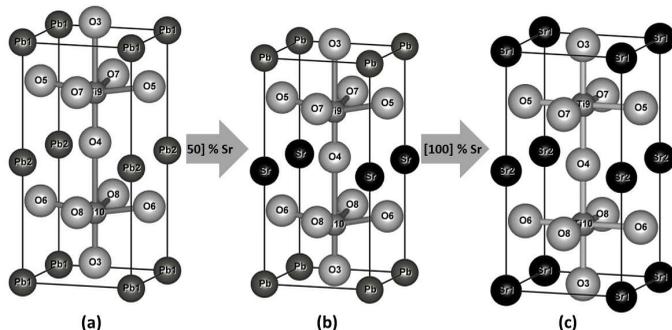


Figura 1. Estruturas simuladas utilizando a DFT (a) PT tetragonal, (b) PST tetragonal e (c) ST cúbico.

A fase tetragonal do PT foi simulada no grupo espacial $P4mm$ utilizando os parâmetros experimentais ($a = b =$

3.9014 \AA ; $c = 4.1515 \text{ \AA}$) e coordenadas internas (0, 0, 0) para o átomo de Pb, (0.5, 0.5, 0.533) para o átomo de Ti e (0.5, 0.5, -0.117), (0.5, 0, 0.606) para os átomos de O1 e O2, respectivamente. A fase pseudo-cúbica PST grupo espacial $P4mm$ foi simulada utilizando os parâmetros experimentais ($a = b = 3.8228 \text{ \AA}$, $c = 3.9571 \text{ \AA}$) e coordenadas internas (0, 0, 0) para os átomos de Pb e Sr, (0.5, 0.5, 0.476) para o átomos de Ti (0.5, 0.5, 0.072) e (0.5, 0, 0.574) para o átomos de O1 e O2, respectivamente. A estrutura do ST foi considerada do tipo cúbica grupo espacial $Pm3m$ e parâmetros de rede ($a = b = c = 3.9046 \text{ \AA}$). Os sítios gerais dos átomos pertencentes à cela unitária para esses compostos foram: Sr (0, 0, 0); Ti (0.5, 0.5, 0.5); O1 (0.5, 0.5, 0.5) e O2 (0.5, 0, 0.5). As bases utilizadas nestes cálculos foram [DB]-31G, 86411-d(41), 6-31G* e 976-41(d51)G para descrever os átomos centrais: chumbo (Pb), titânio (Ti), oxigênio (O) e estrôncio (Sr), respectivamente³¹.

Resultados e Discussões

As propriedades estruturais para os materiais PT-PST-ST foram analisadas com a finalidade de investigar a influência do Sr na matriz do PT empregando estudos computacionais. A Figura 2 ilustra a variação nos valores dos parâmetros de rede (a , b e c) e o comportamento do fator de tetragonalidade (c/a) sendo correlacionados com os valores experimentais e os valores otimizados.

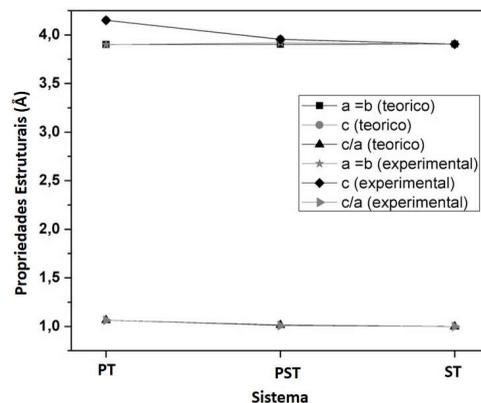


Figura 2. Variação nos parâmetros estruturais com o incremento de Sr na matriz do PT.

Pode-se observar na Figura 2 que os resultados teóricos e experimentais estão em concordância, nota-se a diminuição dos valores dos parâmetros de rede e fator de tetragonalidade. Este fato sugere que a dopagem de Sr na matriz do PT promove alterações na estrutura do material de tetragonal-pseudo-cúbica-cúbica durante a transição do PT-PST-ST, respectivamente. O átomo de Sr na matriz do PT favorece a contração da cela unitária e diminuição do seu volume, o que justifica a redução gradual da tetragonalidade dos pós cerâmicos e dos modelos periódicos com o aumento da concentração de estrôncio.

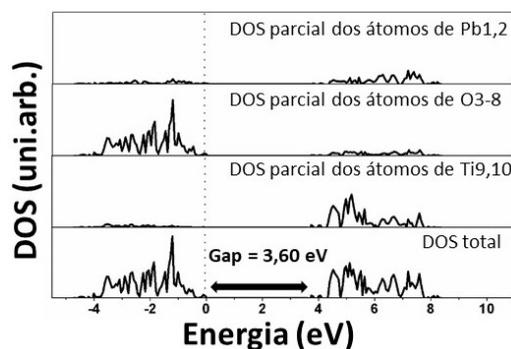
As propriedades eletrônicas dos modelos PT, PST e ST foram analisadas em termos de densidade de estados (DOS) conforme ilustra-se na Figura 3(a-c), respectivamente.

Analisando os resultados obtidos para os materiais PT, PST e ST, observa-se a contribuição predominante da distribuição eletrônica para a banda de valência (BV) na região de -5,5 eV a 0 e V referentes aos orbitais atômicos p_x , p_y e p_z do átomos de oxigênios O3, O4, O5, O6, O7 e O8.

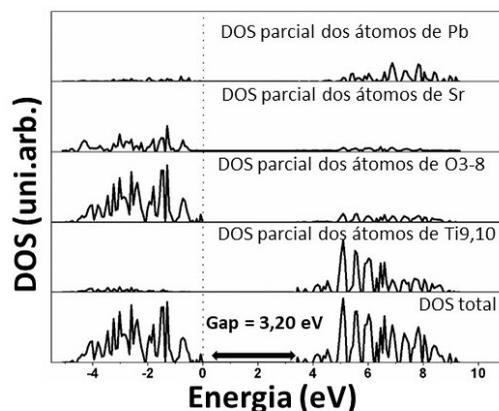
A banda de condução está localizada na região entre 3,20 eV a 11 eV, nota-se, nesta região, a predominância das contribuições eletrônica dos orbitais atômicos ($4d_z^2$, $4d_{x^2-y^2}$, $4d_{xy}$, $4d_{xz}$, $4d_{yz}$) referentes aos átomos Ti9 e Ti10. A contribuição eletrônica para os átomos de Pb1 e Pb2 estão localizadas predominantemente na BC e, para na BV notam-se as contribuições eletrônicas para os átomos de Sr1 e Sr2, conforme ilustra-se na Figura 3(a e c), respectivamente.

Na Figura 3 (a-c) pode-se analisar que a presença do átomo de Sr na matriz do PT promoveu alterações nas contribuições eletrônicas dos orbitais atômicos presentes nos materiais PST e ST. Esta influência do Sr na matriz do PT porporcionou a transição de fase de tetragonal-pseudocúbica e cúbica favorecendo a estabilidade estrutural e a diminuição do valor de c/a.

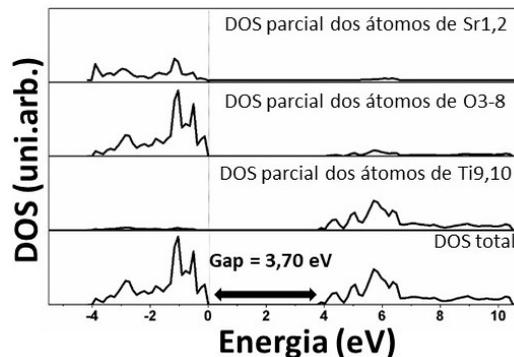
A Figura 4 (a-c) ilustra os diagramas das estruturas de bandas os kpoints determinados para os modelos PT, PST e ST, respectivamente. Os kpoints selecionados para estes três modelos foram: Γ (0 0 0), X (0 1 0), A (1 1 1), M (1 0 0). Na Figura 4(a-c) demonstram-se os diagramas de estruturas de bandas para PT, PST e ST, respectivamente. A estrutura de bandas é composta pela região da banda valência (BV),



(a)



(b)



(c)

Figura 3. Análise das densidades de estados parciais e totais para os átomos de Pb, Sr, Ti e O dos modelos (a) PT, (b) PST e (c) ST.

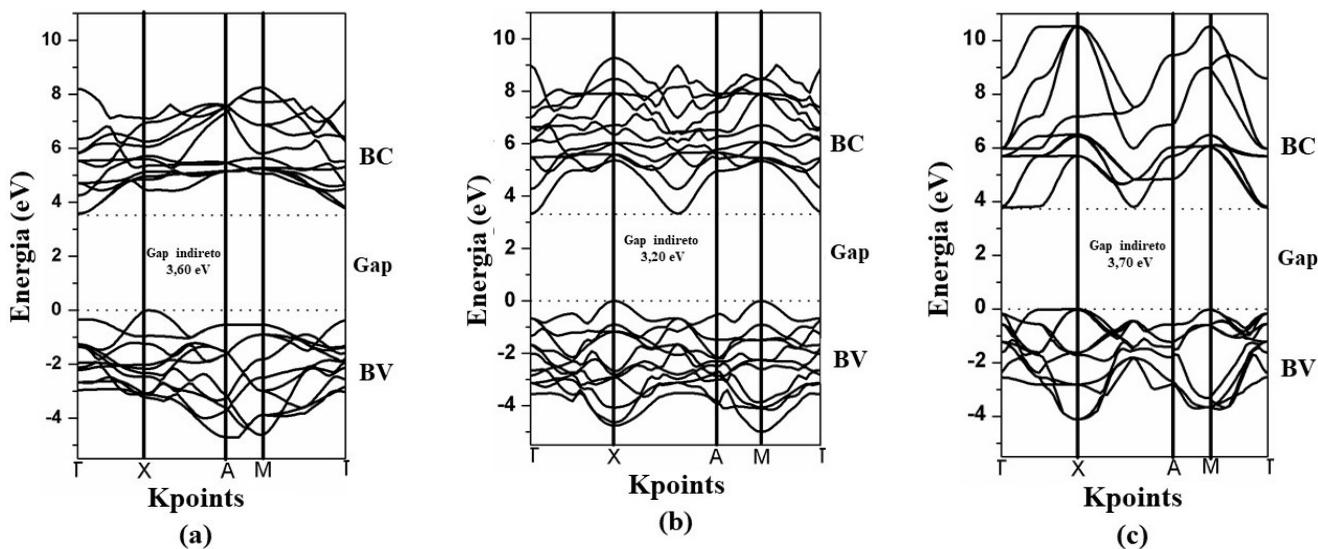


Figura 4: Estrutura de bandas para os modelos (a) PT, (b) PST e (c) ST.

banda de condução (BC) e a região do gap. O gap no diagrama de estrutura de bandas está localizado entre as regiões da BV e BC. A determinação do valor de gap está na diferença entre o nível mais alto de energia da BV (HOMO) e o nível de mais baixa energia (LUMO) encontrado na BC.

O diagrama da estrutura de bandas permite determinar o valor do gap teórico. Observa-se que os valores de Gap são 3,60 eV, 3,20 eV e 3,70 eV para o PT, PST e ST, respectivamente, e estão em concordância com os valores encontrados na literatura^{1, 32, 33}.

Analisando os diagramas de estrutura as regiões da banda de valência e da banda de condução estão localizadas entre -5,5 eV a 0 eV para a BV e na região entre 3,20 eV a 11 eV, respectivamente. Os Gaps obtidos são indireto de Γ para X.

Conclusão

O método mecânico quântico periódico utilizado neste trabalho foi o CRYSTAL14 permitiu a simulação dos três modelos, apresentando modelos realísticos dos materiais investigados.

Este método computacional foi eficiente e possibilitou estudar as propriedades estruturais e eletrônicas para os modelos PT, PST e ST. Os resultados teóricos e experimentais

apresentaram concordância. Notou-se que, a presença do Sr na matriz do PT promoveu alterações na estrutura cristalina de tetragonal para cúbica e a diminuição do valor da tetragonalidade. Os valores de gap obtidos foram 3,60 eV, 3,20 eV e 3,70 eV para o PT, PST e ST, respectivamente, em concordância com os obtidos experimentalmente

Referências Bibliográficas

1. Paris, E. C.; Gurgel, M. F. C.; Boschi, T. M.; Joya, M. R.; Pizani, P. S.; Souza, A. G.; Leite, E. R.; Varela, J. A.; Longo, E. *J Alloys Compd* **2008**, 462(1), 157-163.
2. Fang, J.; Wang, J.; Gan, L.-M.; Ng, S.-C. *Mater Lett* **2002**, 52(4), 304-312.
3. Shaikh, P. A.; Kambale, R. C.; Rao, A. V.; Kolekar, Y. D. *J Alloys Compd* **2009**, 486(1), 442-446.
4. Kiraci, A.; Yurtseven, H. *Optik (Stuttg)* **2017**, 142, 311-319.
5. Udornporn, A.; Ananta, S. *Curr Appl Phys* **2004**, 4(2), 186-188.
6. Shukla, A. *Mater Lett* **2012**, 84, 165-168.
7. Bretos, I.; Ricote, J.; Jiménez, R.; Mendiola, J.; Jiménez Riobóo, R. J.; Calzada, M. L. *J Eur Ceram Soc* **2005**, 25(12), 2325.
8. Pontes, F. M.; Santos, L. S.; Rissato, S. R.; Pontes, D. S. L.; Longo, E.; Leite, E. R.; Claro Neto, S.; Chiquito, A. J.; Pizani, P. *S J Phys Chem Solids* **2008**, 69(11), 2796.

9. Leal, S. H.; Escote, M. T.; Pontes, F. M.; Leite, E. R.; Joya, M. R.; Pizani, P. S.; Longo, E.; Varela, J. A. *J Alloys Compd* **2009**, 475(1), 940.
10. Sambrano, J. R.; Orhan, E.; Gurgel, M. F. C.; Campos, A. B.; Góes, M. S.; Paiva-Santos, C. O.; Varela, J. A.; Longo, E. *Chem Phys Lett* **2005**, 402(4), 491.
11. Paris, E. C.; Gurgel, M. F. C.; Joya, M. R.; Casali, G. P.; Paiva-Santos, C. O.; Boschi, T. M.; Pizani, P. S.; Varela, J. A.; Longo, E. *J Phys Chem Solids* **2010**, 71(1), 12.
12. Gurgel, M. F. C.; Paris, E. C.; Espinosa, J. W. M.; Paiva-Santos, C. O.; Leite, E. R.; Souza, A. G.; Varela, J. A.; Longo, E. *Theochem* **2007**, 813(1), 33.
13. Souza, I. A.; Gurgel, M. F. C.; Santos, L. P. S.; Góes, M. S.; Cava, S.; Cilense, M.; Rosa, I. L. V.; Paiva-Santos, C. O.; Longo, E. *Chem Phys* **2006**, 322(3), 343-348.
14. Cavalcante, L. S.; Gurgel, M. F. C.; Paris, E. C.; Simões, A. Z.; Joya, M. R.; Varela, J. A.; Pizani, P. S.; Longo, E. *Acta Mater* **2007**, 55(19), 6416-6426.
15. Cavalcante, L. S.; Batista, N. C.; Badapanda, T.; Costa, M. G. S.; Li, M. S.; Avansi, W.; Mastelaro, V. R.; Longo, E.; Espinosa, J. W. M.; Gurgel, M. F. C. *Mater Sci Semicond Process* **2013**, 16(3), 1035-1045.
16. Câmara, M. S. C.; Gurgel, M. F. C.; Lazaro, S. R.; Boschi, T. M.; Pizani, P. S.; Leite, E. R.; Beltran, A.; Longo, E. *Int J Quantum Chem* **2005**, 103(5), 580-587.
17. Gurgel, M. F. C.; Moreira, M. L.; Paris, E. C.; Espinosa, J. W. M.; Pizani, P. S.; Varela, J. A.; Longo, E. *Int J Quantum Chem* **2011**, 111(3), 694-701.
18. Moreira, M. L.; Gurgel, M. F. C.; Mambrini, G. P.; Leite, E. R.; Pizani, P. S.; Varela, J. A.; Longo, E. *J Phys Chem A* **2008**, 112(38), 8938-8942.
19. Orhan, E.; Varela, J. A.; Zenatti, A.; Gurgel, M. F. C.; Pontes, F. M.; Leite, E. R.; Longo, E.; Pizani, P. S.; Beltrán, A.; Andrès, J. *Phys Rev B* **2005**, 71(8), 085113.
20. Ganguly, M.; Rout, S. K.; Sinha, T. P.; Sharma, S. K.; Park, H. Y.; Ahn, C. W.; Kim, I. W. *J Alloys Compd* **2013**, 579, 473-484.
21. Lu, D. Y.; Sun, X. Y.; Liu, B.; Zhang, J. L.; Ogata, T. *J Alloys Compd* **2014**, 615(Supplement C), 25-34.
22. Kennedy, B. J.; Avdeev, M.; Feng, H. L.; Yamaura, K. *J Solid State Chem* **2016**, 237(Supplement C), 27-31.
23. Souza, A. E.; Silva, R. A.; Santos, G. T. A.; Moreira, M. L.; Volanti, D. P.; Teixeira, S. R.; Longo, E. *Chem Phys Lett* **2010**, 488(1), 54-56.
24. Murphy, G. L.; Kennedy, B. J.; Zhang, Z.; Avdeev, M.; Brand, H. E. A.; Kegler, P.; Alekseev, E. V. *J Alloys Compd* **2017**, 727(Supplement C), 1044-1049.
25. Kususe, Y.; Yoshida, S.; Fujita, K.; Akamatsu, H.; Fukuzumi, M.; Murai, S.; Tanaka, K. *J Solid State Chem* **2016**, 239(Supplement C), 192-199.
26. Zhou, Q.; Tan, T.-Y.; Kennedy, B. J.; Hester, J. R. *J Solid State Chem* **2013**, 206(Supplement C), 122-128.
27. Andrada-Chacón, A.; Alonso, J. A.; Pomjakushin, V.; Sánchez-Benítez, J. *J Alloys Compd* **2017**, 729(Supplement C), 914-920.
28. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Physical Review B* **1988**, 37(2), 785.
29. Becke, A. D. *J Chem Phys* **1993**, 98(7), 5648-5652.
30. Dovesi, R.; Orlando, R.; Erba, A.; Zicovich-Wilson, C.; Civalleri, B.; Casassa, S.; Maschio, L.; Ferrabone, M.; De La Pierre, M.; d'Arco, P.; Noel, Y.; Causà, M.; Rérat, M.; Kirtman, B. *Int J Quantum Chem* **2014**, 114.
31. Dovesi, R. O., R.; Erba, A.; Zicovich-Wilson, C. M.; Civalleri, B.; Casassa, S.; Maschio, L.; Ferrabone, M.; De La Pierre, M.; D'Arco, P.; Noel, Y.; Causa, M.; Rerat, M.; Kirtman, B. *CRYSTAL. "Basis Sets Library"*. 2014. Disponível em: <http://www.crystal.unito.it/basis-sets.php>. Acesso em 05/01/2016.
32. Luo, L.; Ren, H. Z.; Tang, X. G.; Ding, C. R.; Wang, H. Z.; Chen, X. M.; Jia, J. K.; Hu, Z. F. *J Appl Phys* **2008**, 104(4), 043514.
33. Meng, J.; Huang, Y.; Zhang, W.; Du, Z.; Zhu, Z.; Zou, G. *Phys Lett A* **1995**, 205(1), 72-76.

Weber D. Mesquita^{1*}, Maria R. C. Santos², Mario G. Junior², Sérgio H. B. S. Leal³, José W. M. Espinosa⁴, Elson Longo⁵ & Maria F. C. Gurgel¹

¹ Universidade Federal de Goiás - Regional Catalão, Programa de Pós-Graduação em Ciência Exatas e Tecnológica - PPGCET, Av. Dr. Lamartine Pinto de Avelar, 1120, CEP 75704-020, Catalão-GO.

² Universidade Federal de Goiás - Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Química - UEAQ, Av. Dr. Lamartine Pinto de Avelar, 1120, CEP 75704-020, Catalão-GO.

³ Universidade Federal do ABC, Centro de Ciências Naturais e Humanas. Rua Santa Adélia, 166, Bloco A, Torre 3, CEP 09210-170, Santo André-SP.

⁴ Universidade Federal de Goiás - Regional Catalão, Faculdade de Engenharia e Administração - FENADE - Eng. Produção. Av. Dr. Lamartine Pinto de Avelar, 1120, CEP 75704-020, Catalão-GO.

⁵ Universidade Estadual Paulista, UNESP, P.O Box 355, CEP: 14801-907, Araraquara-SP.

*E-mail: wbrmesquita@gmail.com

