

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

EDSON FIRMINO VIANA DE CARVALHO

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E DE *BULK* DE
CERÂMICAS DIELÉTRICAS $\text{Ba}_2\text{BiM}^{5+}\text{O}_6$
INVESTIGADAS UTILIZANDO SIMULAÇÕES
ESTÁTICAS

São Luís

2007

EDSON FIRMINO VIANA DE CARVALHO

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E DE *BULK* DE
CERÂMICAS DIELÉTRICAS $\text{Ba}_2\text{BiM}^{5+}\text{O}_6$
INVESTIGADAS UTILIZANDO SIMULAÇÕES
ESTÁTICAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Maranhão para obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Carlos William de Araujo Paschoal

São Luís

2007

Carvalho, Edson Firmino Viana de.

Propriedades estruturais e de *bulk* de cerâmicas dielétricas $\text{Ba}_2\text{BiM}^{5+}\text{O}_6$ investigadas utilizando simulações estáticas / Edson Firmino Viana de Carvalho. - 2007.

73f.

Orientador: Carlos William de Araújo Paschoal

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Maranhão, 2007.

1. Simulações atomísticas. 2. Perovskitas complexas. 3. Transições de fase. I. Paschoal, Carlos William de Araújo (Orient.) II. Título.

CDU: 538.956

EDSON FIRMINO VIANA DE CARVALHO

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E DE *BULK* DE
CERÂMICAS DIELÉTRICAS $\text{Ba}_2\text{BiM}^{5+}\text{O}_6$
INVESTIGADAS UTILIZANDO SIMULAÇÕES
ESTÁTICAS

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Física da Universidade
Federal do Maranhão para obtenção do grau
de Mestre em Física.

Aprovada em / /

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Carlos William de Araujo Paschoal (Orientador)

Doutor em Física

Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. David Lima Azevedo

Doutor em Física

Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala

Doutor em Física

Universidade Federal do Ceará

Dedicatória

Aos meus pais José Ribamar e Maria da Paz.

Aos meus irmãos Mauro e Georgiana.

À minha namorada Nivea.

Aos meus amigos

Agradecimentos

Ao meu orientador, Carlos William de Araujo Paschoal, pela confiança, amizade, orientação e paciência.

Aos demais professores do programa de Pós-Graduação em Física pela formação, em especial a Maria Consuelo Alves Lima (coordenadora do mestrado de Física da Matéria Condensada da UFMA).

Aos professores Alejandro Pedro Ayala, David Lima Azevedo e Mário Ernesto Giroldo Valério, pelas contribuições e conselhos acerca das simulações.

Às secretárias do programa de Pós-Graduação, Josy Marciene e Graça, por toda a ajuda prestada.

Às bibliotecárias da Pós-Graduação do CCET, Rosivalda e Renata, pela paciência e ajuda prestada.

À toda minha família, por terem sempre acreditado em mim, me incentivado e confiado em meu potencial.

Aos demais alunos da Pós-graduação em física, pela amizade.

À todas as pessoas que diretamente contribuíram para formação de meu caráter e personalidade.

Ao Dr. Julian Gale por nos permitir o uso do software de simulações clássicas, GULP.

E, finalmente, à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Maranhão, FAPEMA, pela bolsa concedida durante a execução do trabalho e financiamento de projetos, e ao CNPq pelo financiamento de projetos no tema.

Resumo

Neste trabalho foram empregadas simulações atomísticas estáticas para investigar as propriedades estruturais e de *bulk* das perovskitas complexas duplas com ordenamento do tipo NaCl com a estequiometria $\text{Ba}_2\text{BiM}^{5+}\text{O}_6$, onde $\text{M}^{5+} = \text{Ta}^{5+}$, Sb^{5+} e Nb^{5+} sob variação de pressão. Para tanto assumimos um modelo de potencial de Buckingham para as interações entre os íons e o modelo de casca esférica para tratar as polarizações dos átomos. No caso dos compostos $\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$ e $\text{Ba}_2\text{BiNbO}_6$ potenciais adotados da literatura foram empregados e para o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$, o potencial para a interação $\text{Sb}^{5+}-\text{O}$ foi encontrado. Os resultados obtidos com os potenciais para os casos do $\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$ e $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$, mostraram que ambos são sensíveis à transição de fase estrutural observada experimentalmente entre as fases $R\bar{3}$ e $I2/m$ que ocorre para altas pressões, definindo o ponto de transição para o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$. Algumas propriedades elásticas e mecânicas destes compostos foram calculadas e mostraram claramente esta transição, onde foi observado o colapso do módulo de Young na pressão crítica e descontinuidades no módulo de cisalhamento e nas velocidades, longitudinal e transversal, de propagação do som dos compostos. As componentes das constantes elásticas não apresentaram colapsos, e o volume praticamente não variou na transição, o que era esperado dos resultados experimentais, implicando em um módulo de *bulk* praticamente contínuo na transição. Já no caso do $\text{Ba}_2\text{BiNbO}_6$, como não se dispunha de resultados experimentais, o principal objetivo foi prever suas características estruturais. Testou-se quatro conjuntos de potenciais encontrados na literatura utilizando-se como dados iniciais os parâmetros de rede e posições atômicas gerados pelo software SPUDS. Dois destes conjuntos de potenciais mostraram a mesma transição de fase que o $\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$ e $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$.

Palavras-chave: simulações atomísticas, perovskitas complexas, transições de fase.

Abstract

In this work we have performed static atomistic simulations to investigate the structural and bulk properties of the complex double perovskites with rock-salt ordering with the $\text{Ba}_2\text{BiM}^{+5}\text{O}_6$ stoichiometry, where $\text{M}^{+5} = \text{Ta}^{5+}$, Sb^{5+} and Nb^{5+} , under pressure changes. For this we have adopted a Buckingham potential model for the ionic interactions and the shell model in order to model the atomic polarizations. In the case of $\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$ and $\text{Ba}_2\text{BiNbO}_6$ compounds, we assumed potential parameters listed in the literature and in the case of $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ compound, new potential parameters for the $\text{Sb}^{5+}-\text{O}$ interaction were founded. The results observed with these potentials for the cases of $\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$ and $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ materials, shown that the potential sets are sensitive to the structural phase transition observed experimentally between the phases $R\bar{3}$ and $I2/m$ at high pressures. Thus it was possible to define the critical pressure for $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$. Some elastic and mechanical properties of these materials had been calculated and had shown these transitions clearly, where it was observed the Young's modulus collapse at the critical pressure and discontinuities in the shear modulus and in the longitudinal and transversal sound propagation speeds. The elastic constants had not presented collapse and the volume practically did not change at the transition, what as expected from the experimental results. For the case of $\text{Ba}_2\text{BiNbO}_6$ material, once that there are not experimental results, the aim was to predict their structural characteristics. There were tested four potential sets presented in the literature using as input initial cell parameters data generated by the SPUDS software. Two of these potential sets exhibited the same phase transition that $\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$ and $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ present.

Keywords: atomistic simulation, complex perovskites, phase transitions.

Sumário

1	Introdução Geral	1
2	Metodologia	4
2.1	Potenciais interiônicos	4
2.2	Modelos iônicos	8
2.3	Minimização da energia e otimização estrutural	10
2.4	Cálculo dos observáveis	14
2.4.1	Constantes elásticas	14
2.4.2	Módulo de <i>bulk</i> e de cisalhamento	15
2.4.3	Módulo de Young	16
2.4.4	Velocidades do som	16
2.4.5	Constantes dielétricas	17
2.4.6	Fônons	17
3	Estruturas cristalinas	19
3.1	Estrutura Perovskita Simples	19
3.1.1	Distorções estruturais	20
3.1.2	A rotação dos octaedros e a classificação de Glazer	21
3.1.3	Fator de tolerância	23
3.2	Perovskita dupla ordenada	24
3.3	Possíveis estruturas cristalinas para os compostos investigados	26
3.3.1	Estrutura $Fm\bar{3}m$	28
3.3.2	Estrutura $R\bar{3}$	30

3.3.3	Estrutura $I2/m$	32
3.4	Cálculo dos ângulos de rotações dos octaedros	33
4	Modelagem dos compostos $Ba_2BiM^{5+}O_6$ ($M^{5+} = Ta^{5+}, Sb^{5+}$ e Nb^{5+})	35
4.1	Introdução	35
4.2	Propriedades elásticas e mecânicas do composto Ba_2BiTaO_6 sob variação de pressão	37
4.2.1	Potenciais interiônicos adotados	37
4.2.2	Propriedades estruturais simuladas	40
4.2.3	Predição das propriedades de <i>bulk</i>	42
4.3	Transição de fase estrutural do composto Ba_2BiSbO_6 e predição de suas propriedades sob variação de pressão	46
4.3.1	Obtenção dos potenciais interiônicos	46
4.3.2	Transição de fase estrutural sob variação de pressão	48
4.3.3	Propriedades estruturais simuladas	50
4.3.4	Predição das propriedades de <i>bulk</i>	52
4.4	Análise das constantes dielétricas e fônons em função da carga e da constante de mola do íon oxigênio	55
4.5	Predição da estrutura cristalina da perovskita ordenada Ba_2BiNbO_6	58
5	Conclusões e perspectivas	65
A	Artigos resultantes deste trabalho	73

Lista de Figuras

2.1	Esboço da superposição das funções de onda para dois elétrons vizinhos.	7
2.2	Interação existente entre dois íons adjacentes para o modelo da casca esférica.	9
2.3	Esboço da dependência da energia da rede em função de uma variável.	11
2.4	Fluxograma que descreve o processo de otimização da estrutura cristalina.	13
2.5	Simetria dos tensores de constante elásticas para os casos investigados neste trabalho.	15
3.1	Célula unitária da estrutura perovskita.	20
3.2	Representação dos sistemas de rotações aac^- e aac^+ em perovskitas simples.	23
3.3	Relações grupo-subgrupo para os 12 grupos espaciais nos quais os compostos do tipo $A_2BB'X_6$, com ordenamento do tipo NaCl, podem se cristalizar. Na figura, as linhas tracejadas conectando dois grupos indicam que uma transição que ocorre entre ambos necessita ser de primeira ordem e que as linhas contínuas que ligam dois grupos indicam que a transição que ocorre entre ambos necessita ser de segunda ordem por critérios de Landau-Lifchitz [45]. Os grupos circulados em azul são aqueles observados em compostos estudados neste trabalho e as setas em vermelho indicam os caminhos de mudança de fase com decréscimo de temperatura observadas experimentalmente em alguns compostos investigados neste trabalho.	27
3.4	Seqüência de transições de fase apresentadas pelos compostos investigados neste trabalho. Abaixo de cada grupo, são mostradas as temperaturas para as quais foram observadas as transições de fase.	28

3.5	Estrutura cristalina da perovskita cúbica $Fm\bar{3}m$. (a) visão sobre perspectiva e (b) Visão em torno do eixo c	29
3.6	Estrutura cristalina romboédrica derivada da aristotípica por uma rotação do tipo $a^-a^-a^-$. As esferas indicam os cátions A.	31
3.7	Vista ao longo do eixo z da estrutura monoclinica $I2/m$ oriunda da rotação de octaedros do tipo $a^ob^-b^-$	32
4.1	Dependência com a pressão da diferença entre os parâmetros de rede (a) e dos ângulos (b) da célula unitária, $R\bar{3}$, do composto Ba_2BiTaO_6 livre de simetria.	39
4.2	Diferença entre as entalpias de formação de rede nas fases $R\bar{3}$ e $I2/m$ do composto Ba_2BiTaO_6 em função da pressão.	40
4.3	Parâmetros de rede simulados para o composto Ba_2BiTaO_6 em função da pressão.	41
4.4	Ângulo de rotação simulado para o composto Ba_2BiTaO_6 em função da pressão.	42
4.5	Módulo de <i>bulk</i> simulado para o composto Ba_2BiTaO_6 com aumento de pressão.	43
4.6	Volume simulado para o composto Ba_2BiTaO_6 em função da pressão. . .	43
4.7	Módulo de Young simulado para o composto Ba_2BiTaO_6 em função da pressão.	44
4.8	Velocidade de propagação do som simulada para o composto Ba_2BiTaO_6 em função da pressão.	45
4.9	Módulo de cisalhamento simulado para o composto Ba_2BiTaO_6 em função da pressão.	45
4.10	Dependência da pressão das constantes elásticas simuladas para o composto Ba_2BiTaO_6 em função da pressão.	46
4.11	Dependência com a pressão da diferença entre os parâmetros de rede (a) e dos ângulos (b) da célula unitária do composto Ba_2BiSbO_6 livre de simetria.	49

4.12	Diferença entre as entalpias de formação de rede nas fases $R\bar{3}$ e $I2/m$ do composto Ba_2BiSbO_6 em função da pressão.	50
4.13	Parâmetros de rede simulados para o composto Ba_2BiSbO_6 em função da pressão.	51
4.14	Ângulo de rotação simulado para o composto Ba_2BiSbO_6 em função da pressão.	51
4.15	Módulo de <i>bulk</i> simulado para o composto Ba_2BiSbO_6 em função da pressão.	52
4.16	Volume simulado para o composto Ba_2BiSbO_6 em função da pressão.	53
4.17	Módulo de Young simulado para o composto Ba_2BiSbO_6 em função da pressão.	53
4.18	Velocidade de propagação do som simulado para o composto Ba_2BiSbO_6 em função da pressão.	54
4.19	Módulo de cisalhamento simulado para o composto Ba_2BiSbO_6 em função da pressão.	54
4.20	Dependência com a pressão das constantes elásticas simuladas para o composto Ba_2BiSbO_6 em função da pressão.	55
4.21	Dependência da constante dielétrica do composto Ba_2BiTaO_6 com a constante da mola do íon oxigênio para vários valores da carga casca.	56
4.22	Dependência do fônon Ta–O do composto Ba_2BiTaO_6 com a constante da mola do íon oxigênio para vários valores da carga casca.	57
4.23	Ajuste para o fônon Ta–O simulado em função da constante da mola do íon oxigênio para o composto Ba_2BiTaO_6 para $Y = -2,44$	57
4.24	Diferença entre as entalpias de formação de rede nas fases $R\bar{3}$ e $I2/m$ do composto Ba_2BiNbO_6	62
4.25	Dependência com a pressão da diferença entre os parâmetros de rede (a) e dos ângulos (b) da célula unitária do composto Ba_2BiNbO_6 livre de simetria.	64

Lista de Tabelas

3.1	Tipo de átomo, notação de Wyckoff, simetria pontual e coordenadas das posições equivalentes para a perovskita cúbica ABX_3 com grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (nº 221).	20
3.2	Grupos espaciais para todos os 23 sistemas de rotações descrita por Glazer.	22
3.3	Detalhes dos 12 grupos espaciais nos quais os compostos do tipo $A_2BB'X_6$ podem se cristalizar [46]	25
3.4	Coordenada independente do íon oxigênio para os vários compostos $Ba_2BiB'O_6$ investigados. A coluna Temperatura indica para que valor de temperatura esta coordenada foi determinada.	29
3.5	Coordenadas independentes dos íons Bário e Oxigênio para os vários compostos $Ba_2BiB'O_6$ investigados na estrutura romboédrica $R\bar{3}$. A coluna Temperatura indica para que valor de temperatura esta coordenada foi determinada.	30
3.6	Coordenada independente dos íons Oxigênio e Bário para os vários compostos $Ba_2BiB'O_6$ investigados na estrutura monoclinica $I2/m$. A coluna Temperatura indica para que valor de temperatura esta coordenada foi determinada.	33
3.7	Ângulos de rotação dos octaedros para o sistema $A_2BB'X_6$	34
4.1	Potenciais iônicos de curto alcance adotados para o composto Ba_2BiTaO_6 [49].	37

4.2	Comparação entre os valores experimentais e calculados para os parâmetros de rede e posições atômicas do oxigênio no composto $\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$ à pressão e temperatura ambiente.	38
4.3	Potenciais interiônicos de curto alcance para o composto $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$. . .	47
4.4	Comparação entre os valores experimentais e calculados para os parâmetros de rede e posições atômicas do oxigênio no composto $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ à pressão e temperatura ambiente.	48
4.5	Índice global para sete estruturas calculadas pelo SPuDS para o $\text{Ba}_2\text{BiNbO}_6$. 59	
4.6	Parâmetros estruturais iniciais para a fase romboédrica da perovskita $\text{Ba}_2\text{BiNbO}_6$ obtidos pelo SPuDS à temperatura ambiente.	60
4.7	Potenciais iônicos de curto alcance para o composto $\text{Ba}_2\text{BiNbO}_6$	61

Capítulo 1

Introdução Geral

Ao longo dos anos compostos com estrutura perovskita têm motivado inúmeros estudos, dadas suas incontáveis aplicações em tecnologia. Este grande número de aplicações é devido sua diversidade de propriedades físicas, oriundas, principalmente, da quantidade de íons que esta estrutura suporta. Assim, são encontradas perovskitas com diversas aplicações tecnológicas dadas suas excelentes propriedades dielétricas e ferroelétricas (por exemplo o BaTiO_3 [1]), supercondutivas (soluções sólidas contendo $\text{Ba}(\text{Pb,Bi})\text{O}_3$ [2-4] e $\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{BiO}_3$ [5]), magnetoresistivas e magnetorestritivas (por exemplo o $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$ [6]), ferromagnéticas (por exemplo o LaFeO_3 [7], HoFeO_3 [8] e SrRuO_3 [9]), termo-condutivas, devido ao transporte de éxcitons por exemplo LaCoO_3 [10], fluorescência compatível com "laser action" (por exemplo o LaAlO_3 [11]), propriedades de transporte de interesse para potência termoelétrica de alta temperatura e, recentemente, tem-se descoberto que algumas perovskitas apresentam magnetoresistência colossal [12].

Depois da descoberta da supercondutividade a baixas temperaturas em perovskitas do tipo $\text{Ba}_2\text{BiBi}^{5+}\text{O}_6$ formando soluções sólidas, a exemplo do sistema BaPbO_3 - BaBiO_3 [2, 3], as propriedades estruturais, sobretudo as transições de fase estruturais (TFE) dos compostos da família $\text{Ba}_2\text{BiM}^{5+}\text{O}_6$, têm atraído grande atenção [13-21]. O composto misto $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ apresenta supercondutividade para temperaturas da ordem de 30 K para $x \geq 0,37$, a qual nunca foi reportada para supercondutores sem íons de cobre.

A supercondutividade nestes materiais é intrigante uma vez que eles não apresentam os planos de ligações metal-oxigênio que os compostos a base de cobre possuem, os quais são considerados essenciais para a ocorrência da supercondutividade à altas temperaturas. Além disso, eles são diamagnéticos e não apresentam ordem magnética estática, o que indica que a origem do fenômeno também não está associada ao emparelhamento magnético. Por outro lado, medidas de refletividade no infravermelho, indicam que o *gap* de energia é consistente com um fraco a moderadamente forte acoplamento na teoria de Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS). De fato, medidas de tunelamento, indicam que o fenômeno é mediado por fônons, através do acoplamento de fônons ópticos de alta energia com o sistema eletrônico supercondutivo. Finalmente, a supercondutividade aparece juntamente com uma transição metal-isolante e ocorre apenas para uma fase cúbica, desaparecendo quando a concentração de potássio decresce, entrando em uma nova fase semicondutora.

Para temperaturas suficientemente altas, compostos do tipo $\text{Ba}_2\text{Bi}^{3+}\text{M}^{5+}\text{O}_6$ têm estrutura cúbica pertencente ao grupo espacial $Fm\bar{3}m$, com os sítios octaedrais ocupados alternativamente pelos íons Bi^{3+} e M^{5+} ao longo de todos os eixos cúbicos (ordenamento do tipo NaCl). Estes compostos apresentam, pelo menos, mais duas fases cristalinas para baixas temperaturas. Quando os compostos são submetidos à variação de pressão hidrostática, eles apresentam uma TFE, onde a fase romboédrica $R\bar{3}$ transforma-se na monoclinica $I2/m$. Essas TFEs são oriundas da rotação dos octaedros BiO_6 e MO_6 em torno dos eixos cristalinos. No entanto, estudos experimentais foram realizados para estes compostos envolvendo apenas propriedades estruturais, para os casos onde $\text{M}^{5+} = \text{Ta}$ e Sb . Além disso, o composto onde $\text{M}^{5+} = \text{Nb}$ não apresenta investigações experimentais. Assim, neste trabalho, propusemos um estudo das propriedades estruturais e de *bulk* destes compostos sob variação de pressão, através de simulações atomísticas clássicas. Este tipo de simulação é interessante frente às simulações quânticas dada a complexibilidade dos compostos e, conseqüentemente, a rapidez nos cálculos, assim como o fato dos potenciais empíricos determinados trazerem embutidos neles os efeitos térmicos. Investigações deste tipo são interessantes, uma vez que podemos prever informações a serem levadas em conta na aplicação tecnológica destes compostos e na investigação de dados

estruturais, sobretudo para sínteses a altas pressões.

No que segue, no capítulo 2, apresentamos a metodologia empregada pelo software utilizado nas simulações para o cálculo dos observáveis físicos e minimização da energia da rede, bem como os modelos de potenciais empregados para tratar as interações entre os íons presentes nos compostos e o modelo que descreve o próprio íon. No capítulo seguinte, abordamos as possíveis estruturas cristalinas nas quais os compostos investigados podem se cristalizar. Para tanto, descrevemos, para fins de clareza, as estruturas pervskita simples e complexa. No capítulo 4, apresentamos os resultados obtidos para as simulações das propriedades de bulk e estruturais dos compostos investigados em função da variação da pressão hidrostática. Finalmente, apresentamos no capítulo 5, nossas conclusões.

Capítulo 2

Metodologia

Neste capítulo são apresentados os métodos computacionais utilizados na investigação do problema proposto. Basicamente, a metodologia consiste em assumir potenciais de interação para pares de íons e minimizar a energia de formação da rede devido a esses potenciais. Para tanto utilizamos o software de simulações clássica GULP, do inglês *General Utility Lattice Program* [22-24]. Uma vez minimizada a energia da rede, podemos calcular diversas propriedades físicas. A seguir, apresentamos mais detalhadamente esta metodologia.

2.1 Potenciais interiônicos

Em simulações clássicas, a rede cristalina é suposta perfeita e os íons são esféricos. Esta descrição é baseada no modelo de Born [25]. Neste caso, a rede pode ser descrita com base nas interações desses íons tal que a energia da rede pode ser obtida por uma combinação de potenciais de longo e curto alcance. Assim, a energia da rede U_{rede} é dada por

$$U_{rede} = \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} + \sum U_{curto\ alcance} \quad (2.1)$$

onde Z_i (Z_j) é a carga do i -ésimo (j -ésimo) íon e r_{ij} é a distância entre esses íons. Na expressão acima, o primeiro termo descreve a interação de longo alcance modelada pela interação de Coulomb e o segundo termo é uma soma sobre todos os potenciais de curto

alcance presentes no sistema, a serem identificados de acordo com a características dos íons de interação e os tipos de ligações entre eles.

O potencial de longo alcance atua praticamente sobre toda a rede, sendo portanto, predominante na energia total. O cálculo deste potencial em simulações é complicado, uma vez que ele converge muito lentamente. Para contornar esse problema, o GULP aplica o método da soma de Ewald [26], que consiste, basicamente, em reescrever o inverso da distância com sua transformada de Laplace e separar o cálculo em duas séries que convergem rapidamente, uma no espaço recíproco e outra no espaço real. Mais detalhes sobre este método pode ser encontrado em referências sobre o tema [27].

Apesar da enorme influência na energia da rede da interação de longo alcance, essa não é a única interação existente entre os íons em um cristal iônico. Há ainda, as interações que atuam a uma curta distância impedindo o colapso da rede. Esta interação de curto alcance pode possuir caráter tanto atrativo quanto repulsivo.

Matematicamente, a interação de curto alcance pode ser expressa como uma expansão binomial,

$$U_{curto\ alcance} = \sum_{ij} S_{ij} + \sum_{ijk} \theta_{ijk} + \dots \quad (2.2)$$

onde S_{ij} refere-se a todas as interações entre dois corpos, θ_{ijk} a todas as interações entre três corpos e assim por diante. Vale ressaltar que muitos sólidos iônicos são isotrópicos por isso somente as interações entre dois corpos são válidas. Além do mais, muitos dos parâmetros dos potenciais entre dois corpos são derivados de ajustes empíricos que incorporam particularidades contidas em contribuições de muitos corpos. Assim, em sólidos iônicos a interação é, normalmente, ocasionada pela interação de dois corpos. Há várias funções analíticas que podem ser utilizadas para representar problemas de dois corpos. A mais simples delas é a interação harmônica, escrita como

$$S_{ij} = \frac{k}{2}(r - r_e)^2 \quad (2.3)$$

onde r_e é a distância em relação à posição de equilíbrio. Esta descrição é perfeitamente aceitável para desvios pequenos da distância do equilíbrio, onde o sistema de forças é basicamente harmônico. No entanto, uma descrição mais real para problemas de dois

corpos é expressa pelo potencial de Morse

$$S_{ij} = D\{1 - e^{[-\beta(r-r_e)]}\}^2 \quad (2.4)$$

onde D é a energia de dissociação da rede, r_e é a distância em relação à posição de equilíbrio e β é um parâmetro variável determinado por dados experimentais de vibração. Este modelo é usado geralmente para modelar compostos covalentes. No caso de líquidos e cristais moleculares, normalmente, se utiliza o potencial de Lennard-Jones,

$$S_{ij} = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} \quad (2.5)$$

onde r é distância interatômica entre os átomos, A e B são parâmetros determinados pelos dados estruturais do sistema.

Para sólidos inorgânicos comumente são utilizados os potenciais de Born-Mayer e de Buckingham. O potencial de Born-Mayer, dado abaixo

$$S_{ij} = A \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right), \quad (2.6)$$

tem caráter repulsivo e é utilizado para descrever as interações de íons rígidos, onde os parâmetros A e ρ medem a intensidade e o alcance da interação, respectivamente, sendo determinados empiricamente. Quando modelamos íons mais polarizáveis, ou seja, menos rígidos, acrescenta-se ao modelo de Born-Mayer um termo de dipolo flutuante, tal que a interação é dada por

$$S_{ij} = A \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) - \frac{C}{r^6}. \quad (2.7)$$

onde C é outro parâmetro a ser determinado empiricamente. Este novo potencial é comumente chamado de potencial de Buckingham. Uma vez que ao longo de nosso trabalho empregaremos tal potencial para descrever nossos sistemas, vejamos as origens físicas destes dois termos.

A primeira interação surge para que o princípio de repulsão de Pauli não seja violado pela superposição das nuvens eletrônicas quando há aproximação dos íons, uma vez que o nosso modelo atômico descreve a parte mais externa do íon como sendo composta por elétrons. Qualitativamente, se for levada em conta a descrição de Schrödinger para a Mecânica Quântica, o que acontece quando há a aproximação desses dois íons é

a superposição espacial das suas funções de onda, representada graficamente pela Figura (2.1), o que significa elétrons no mesmo estado, o que é proibido pelo teorema de Pauli.

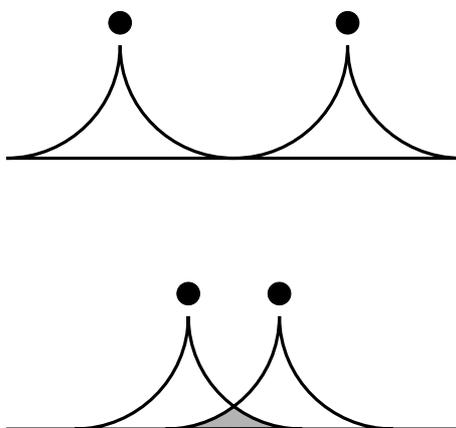


Figura 2.1: Esboço da superposição das funções de onda para dois elétrons vizinhos.

Não existe nenhuma expressão analítica para descrever quantitativamente esta interação. Esta depende da natureza da ligação química entre os íons e/ou átomos. No entanto, como este potencial é de curto alcance, de um modo geral, a sua magnitude é descrita por uma função que cai rapidamente com a distância. No caso de cristais moleculares este termo é descrito pelo primeiro termo do potencial de Lennard-Jones, ou de forma mais geral, pelo potencial de Born-Landé [28]:

$$U = \frac{A}{r^n}, \quad (2.8)$$

onde A e n devem assumir valores que possam reproduzir a estrutura com precisão. Atualmente o valor mais adequado para n é 12, que fornece o termo de Lennard-Jones. Para cristais iônicos, esse tipo de potencial não fornece uma boa descrição da estrutura [29]. Para encontrar uma forma mais adequada para o potencial em cristais iônicos, utiliza-se um potencial de repulsão que possua a mesma natureza de decaimento que as funções de onda, ou seja, um potencial que apresente um decaimento exponencial como em um átomo hidrogenóide, daí a forma dada na Equação (2.6).

A segunda interação, de natureza atrativa, é a interação de dipolo flutuante ou induzido, oriunda da indução eletrostática que um íon causa em seu vizinho, provocando

um momento de dipolo induzido. Este dipolo, por sua vez, induz no primeiro um outro momento de dipolo. Assim, se considerarmos dois íons, 1 e 2, separados por uma distância r , e que o íon 2 induz no íon 1 um momento de dipolo \mathbf{p}_1 . Este dipolo produzirá um campo \mathbf{E} proporcional ao dipolo \mathbf{p}_1 e inversamente proporcional ao cubo da distância r . Por sua vez, o dipolo \mathbf{p}_1 induzirá no íon 2 um momento de dipolo proporcional ao campo \mathbf{E} criado por \mathbf{p}_1 . Analiticamente

$$\mathbf{p}_2 = \alpha \mathbf{E} \propto \frac{\alpha \mathbf{p}_1}{r^3}, \quad (2.9)$$

onde α é a polarizabilidade do átomo 2. Como os dois dipolos têm uma energia que é proporcional ao produto de seus momentos de dipolo dividido pelo cubo da distância que os separa [30], temos que

$$U \propto \frac{\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2}{r^3}, \quad (2.10)$$

que fica, utilizando a Equação (2.9), da seguinte forma

$$U \propto \frac{\alpha \mathbf{p}_1^2}{r^6}. \quad (2.11)$$

Como o potencial depende do quadrado do momento de dipolo, a média temporal não é nula para a interação. Podemos reescrever esta energia de uma forma mais elegante como

$$U = -\frac{C}{r^6}, \quad (2.12)$$

onde C é uma constante positiva ajustável. Esse potencial também é conhecido com potencial de van der Waals, e é mais comum para íons que apresentam uma polarizabilidade significativa, uma vez que, pela Equação (2.11) tem-se uma dependência intrínseca com a polarizabilidade α .

2.2 Modelos iônicos

Os parâmetros que foram discutidos até agora supõem que os orbitais eletrônicos são fixos. Obviamente, isto não retrata um sistema físico real, uma vez que as nuvens eletrônicas podem ser polarizadas, com seu valor dependente da natureza do sistema que está sendo estudado. Um dos métodos para tratar este problema é modelar os íons pelo

modelo de casca esférica desenvolvido por Dick e Overhauser [31]. Neste modelo o íon é tratado como sendo constituído de um núcleo, onde situa-se toda a massa do íon, de carga X , e uma casca de massa desprezível com carga Y . Uma vez que a polarização é oriunda do deslocamento relativo entre a casca e o núcleo, e este não pode ser infinito, o núcleo é conectado à casca por uma mola harmônica de constante k , para se obter uma polarizabilidade finita. Claro que a carga total do íon é $X + Y$. Assim, a polarização depende de duas variáveis, que são a constante harmônica da mola que liga o núcleo à casca, e a carga da casca [32], da seguinte forma

$$\alpha = \frac{Y^2}{k}. \quad (2.13)$$

Neste trabalho tratamos as interações entre os íons como sendo cátion-ânion e ânion-ânion, visto que, as distâncias entre os cátions são muito grandes se comparado ao raio iônico de cada átomo, o que torna desprezível a contribuição de potenciais de curto alcance. Por outro lado, desprezamos as interações núcleo-núcleo devido à blindagem que a casca oferece a seu respectivo núcleo, restando somente as interações entre as cascas dos íons e as interações núcleo casca para o mesmo íon. A Figura 2.2 descreve o modelo iônico e as interações presentes entre dois íons adjacentes.

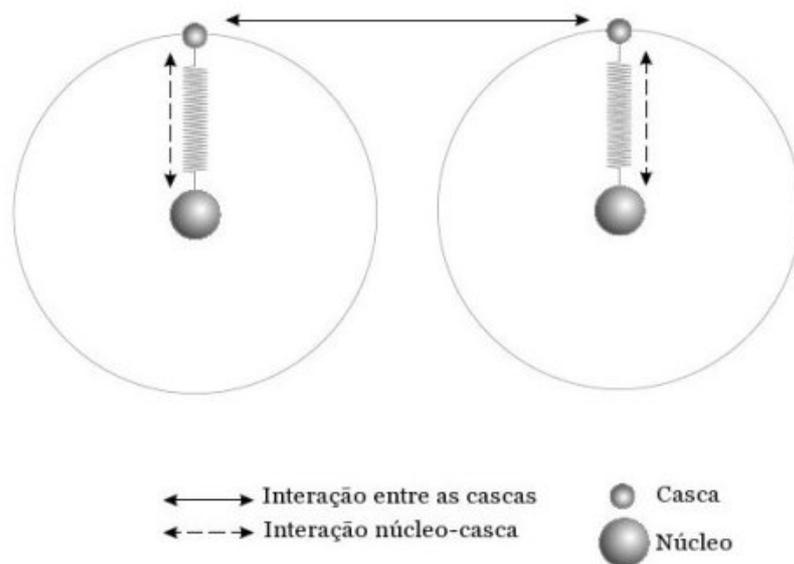


Figura 2.2: Interação existente entre dois íons adjacentes para o modelo da casca esférica.

2.3 Minimização da energia e otimização estrutural

O processo de minimização da energia da rede é parte preponderante para o processo de modelagem, uma vez que ele é pré-requisito para o cálculo das propriedades físicas do material. O mínimo de energia pode ser encontrado pelo método convencional descrito em cursos de cálculo, ou seja, calcula-se o gradiente da função potencial e busca-se qual o(s) ponto(s) da superfície de energia que anula a norma desse gradiente, encontrando os pontos chamados de estacionários. Contudo, como o gradiente é calculado numericamente, a norma do gradiente não é normalmente zero nos pontos estacionários. Assim como margem de segurança, trabalha-se com resultados cuja norma esteja abaixo de 0,1. Além disso, um outro problema é encontrado no processo de minimização. Como a superfície de energia depende de várias variáveis, sua forma é muito "irregular", implicando em muitos mínimos e máximos, como ilustra a Figura 2.3 para o caso unidimensional. Conseqüentemente, encontrar o mínimo global é uma tarefa muito difícil, senão impossível.

Para encontrar o mínimo global poderíamos testar todos os pontos e comparar a energia de cada um deles, selecionando o valor adequado. No entanto, esse tipo de procedimento é impraticável, demandando um altíssimo custo computacional. Para calcular a energia no ponto mínimo, métodos mais poderosos, e que tem um custo computacional muito menor, são empregados. Para tanto, calcula-se inicialmente o valor mínimo de energia que esteja mais próximo ao da estrutura inicial proposta. A energia em uma vizinhança $d\mathbf{x}$ de qualquer ponto arbitrário \mathbf{x} pode ser expandida em série de Taylor da seguinte forma:

$$E(\mathbf{x} + d\mathbf{x}) = E(\mathbf{x}) + E'(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x} + \frac{1}{2}E''(\mathbf{x}) \cdot d^2\mathbf{x} + \dots, \quad (2.14)$$

onde $E'(\mathbf{x})$ é o gradiente e $E''(\mathbf{x})$ é a matriz da derivada segunda, chamada Hessiana. Calculando-se a expansão até segunda ordem, após uma aproximação harmônica, encontramos a Equação (2.14). Em seguida, igualando sua derivada a zero, encontraremos uma

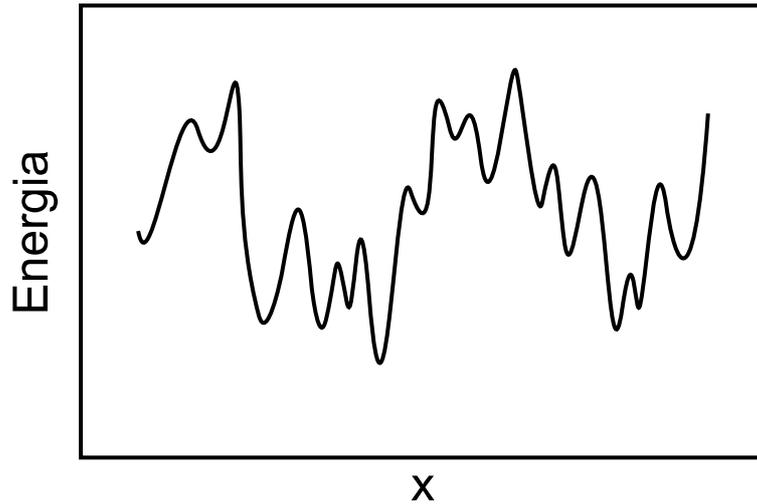


Figura 2.3: Esboço da dependência da energia da rede em função de uma variável.

estimativa para o vetor $d\mathbf{x}$, que conecta a estrutura inicial com a estrutura otimizada, como sendo:

$$d\mathbf{x} = -H^{-1} \cdot \mathbf{g}, \quad (2.15)$$

onde $\mathbf{g} \equiv E'(\mathbf{x})$. No caso mais geral, podemos utilizar esse procedimento para calcular a posição do mínimo. Depois de sucessivas interações chegaríamos cada vez mais próximo do mínimo, onde a energia tende a se comportar harmonicamente. Esse método é chamado de Newton-Raphson. Este é o melhor método numérico para se encontrar os zeros de uma função. No entanto, há duas dificuldades no emprego deste método: a primeira é que a matriz de segundas derivadas é muito mais difícil de ser calculada diretamente do que os gradientes e a energia propriamente dita. Dessa forma, repetidos cálculos, chamados de atualizações, do inverso da matriz Hessiana, não são convenientes se calculados diretamente; a segunda é que, se o Hessiano não for positivo-definido, o método de Newton-Raphson convergirá para um máximo, e não para um mínimo de energia, como desejado [22].

Para contornar estas dificuldades, atualiza-se rápida e auto-consistentemente H^{-1} . Esta matriz é função do gradiente \mathbf{g} , da posição \mathbf{x} e da própria matriz H^{-1} , só que calculada em um ciclo anterior, antes da atualização (semelhante a uma relação de recorrência). Um dos primeiros métodos para a atualização de H^{-1} é devido a Davidon, Fletcher e Powell (DFP) [33], que propuseram que o inverso do Hessiano poderia ser

calculado da seguinte forma

$$H_{i+1}^{-1} = H_i^{-1} + \frac{(\mathbf{x}_{i+1} - \mathbf{x}_i) \cdot (\mathbf{x}_{i+1} - \mathbf{x}_i)}{(\mathbf{x}_{i+1} - \mathbf{x}_i) \cdot (\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i)} - \frac{[H_i^{-1} \cdot (\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i)] \cdot [H_i^{-1} \cdot (\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i)]}{(\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i) \cdot H_i^{-1} \cdot (\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i)}, \quad (2.16)$$

onde i representa um ciclo. Posteriormente, Broyden, Fletcher, Goldfarb e Shanno (BFGS) [34] aperfeiçoaram o método DFP, introduzindo um termo adicional. No método BFGS o inverso do hessiano tem a forma:

$$H_{i+1}^{-1} = H_i^{-1} + \frac{(\mathbf{x}_{i+1} - \mathbf{x}_i) \cdot (\mathbf{x}_{i+1} - \mathbf{x}_i)}{(\mathbf{x}_{i+1} - \mathbf{x}_i) \cdot (\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i)} - \frac{[H_i^{-1} \cdot (\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i)] \cdot [H_i^{-1} \cdot (\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i)]}{(\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i) \cdot H_i^{-1} \cdot (\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i)} \quad (2.17)$$

$$+ [(\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i) \cdot H_i^{-1} \cdot (\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i)] \mathbf{u} \cdot \mathbf{u},$$

onde o vetor \mathbf{u} é definido como:

$$\mathbf{u} = \frac{(\mathbf{x}_{i+1} - \mathbf{x}_i)}{(\mathbf{x}_{i+1} - \mathbf{x}_i) \cdot (\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i)} - \frac{H_i^{-1} \cdot (\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i)}{(\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i) \cdot H_i^{-1} \cdot (\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i)}. \quad (2.18)$$

Nos casos investigados neste trabalho, o método BFGS foi utilizado, uma vez que é o padrão do GULP. Com esse método de atualização da Hessiana, podemos formular um algoritmo básico baseado no método de Newton-Raphson para a determinação da estrutura otimizada a partir de um conjunto \mathbf{x} de coordenadas, que são as posições atômicas na célula unitária, mostrado na Figura (2.4). Este é o algoritmo adotado pelo GULP para o cálculo da otimização da rede, sendo que os cálculos das propriedades da rede ficam inteiramente dependentes de um sucesso no resultado na minimização da energia da rede.

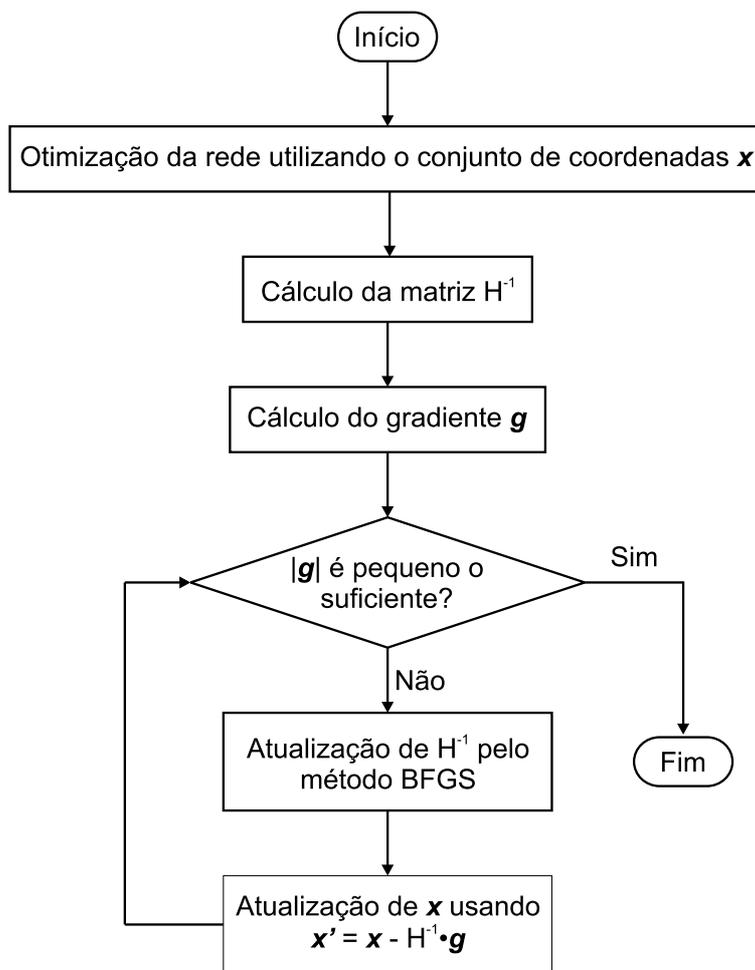


Figura 2.4: Fluxograma que descreve o processo de otimização da estrutura cristalina.

2.4 Cálculo dos observáveis

Determinando a estrutura otimizada para rede cristalina, o GULP está apto a calcular as propriedades físicas pertinentes através da curvatura da superfície sobre o mínimo encontrado. O que faremos nesta seção é apresentar os mecanismos pela qual o GULP calcula alguns observáveis físicos, tais como: constantes elásticas e módulo de *bulk*, dentre outros.

2.4.1 Constantes elásticas

A constante elástica diz respeito à rigidez mecânica do material e à deformação, sendo representada pela segunda derivada da densidade de energia com respeito à deformação ε

$$C_{ij} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \right), \quad (2.19)$$

onde V é o volume. O tensor de constante elástica de um cristal é representado por uma matriz 6x6 simétrica. Para os casos investigados em nosso trabalho, as matrizes são dadas na Figura 2.5, onde se utilizou a notação empregada por [35], onde os pontos pequenos indicam que a componente é nula; os pontos maiores em negrito, indicam que a componente é diferente de zero; componentes ligadas por um traço tem a mesma magnitude; círculos pequenos (vazios) indicam que os valores das componentes são diferentes de zero mas com sinal inverso ao da componente que está ligada; círculos maiores com um ponto em seu centro indicam que as componentes são iguais a duas vezes a componente a que está ligada; e o símbolo \times indica componente igual a $2(C_{11} - C_{12})$.

Para efeito de cálculo, o GULP gera as constantes elásticas de determinada estrutura uma vez conhecido seu grupo espacial, calculando as derivadas segunda em relação à deformação, conforme escrito abaixo:

$$D_{\varepsilon\varepsilon} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon \partial \varepsilon} \right)_{\text{interno}} \quad (2.20)$$

$$D_{\varepsilon i} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon \partial \alpha_i} \right)_{\varepsilon} \quad (2.21)$$

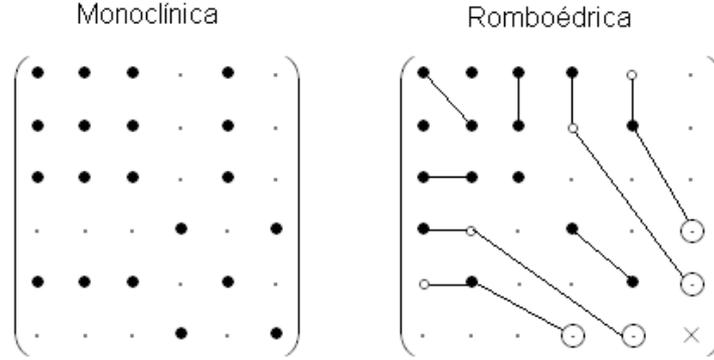


Figura 2.5: Simetria dos tensores de constante elásticas para os casos investigados neste trabalho.

$$D_{ij} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \alpha_i \partial \beta_j} \right)_\epsilon \quad (2.22)$$

onde $D_{\epsilon\epsilon}$ é a matriz de derivadas da segunda puras em relação à deformação, $D_{\epsilon i}$ é uma matriz de segundas derivadas mista e D_{ij} é a matriz de segundas derivadas puras em relação às coordenadas cartesianas.

Assim, a expressão para a constante elástica total é:

$$C_{ij} = \frac{1}{V} (D_{\epsilon\epsilon} - D_{\epsilon i} D_{ij}^{-1} D_{j\epsilon}), \quad (2.23)$$

onde V é o volume da célula unitária.

2.4.2 Módulo de *bulk* e de cisalhamento

A exemplo da constante elástica, tanto o módulo de bulk (K) quanto o de cisalhamento (G), dizem respeito à rigidez do material com relação aos vários tipos de deformação, sendo portanto intimamente relacionados. O GULP calcula os módulos de *bulk* e cisalhamento de acordo com três definições diferentes devido a Reuss, Voight e Hill [22]. Abaixo, são mostradas as equações de Voight e Reuss. Para encontrarmos a

equação de Hill basta fazer a média aritmética entre as duas,

$$K_{Voight} = \frac{1}{9}[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] \quad (2.24)$$

$$K_{Reuss} = [S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23})] \quad (2.25)$$

$$G_{Voight} = \frac{1}{15}[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66}) - C_{12} - C_{13} - C_{23}] \quad (2.26)$$

$$G_{Reuss} = \frac{15}{\frac{4}{15}(S_{11} + S_{22} + S_{33} - S_{12} - S_{13} - S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})} \quad (2.27)$$

onde $S = C^{-1}$. Neste trabalho utilizaremos as equações dadas pela definição de Voight para o cálculo dos módulos de *bulk* e de cisalhamento.

2.4.3 Módulo de Young

O módulo de Young representa a constante de proporcionalidade entre a tensão e a deformação uniaxiais de um corpo, devendo esta quantidade ser sempre positiva, uma vez que o corpo, normalmente, dilata-se ao ser tracionado. Quando a relação entre a tensão e a deformação deixa de ser linear, esta constante não faz mais sentido. Este módulo pode ser calculado ao longo de cada eixo cartesiano, sendo suas componentes dadas por:

$$Y_x = S_{11}^{-1} \quad (2.28)$$

$$Y_y = S_{22}^{-1} \quad (2.29)$$

$$Y_z = S_{33}^{-1} \quad (2.30)$$

com $S = C^{-1}$.

2.4.4 Velocidades do som

A média das velocidades acústicas em sólidos pode ser derivada dos módulos de *bulk* e de cisalhamento e da densidade do material. Estas velocidades são divididas em duas, uma correspondente à onda transversal, V_T , e a outra à onda longitudinal, V_L ,

que são dadas por:

$$V_T = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (2.31)$$

$$V_L = \sqrt{\frac{4G + 3K}{3\rho}}. \quad (2.32)$$

onde ρ é a densidade. Observe que estas velocidades seguem o comportamento semelhante ao do módulo de *bulk* e de cisalhamento.

2.4.5 Constantes dielétricas

O tensor de constante dielétrica tem como representação matricial uma matriz quadrada ε_{ij} de ordem 3. O cálculo de cada uma das componentes da matriz de constantes dielétricas é realizado da seguinte maneira:

$$\varepsilon_{ij} = \delta_{ij} + \frac{4\pi}{V} \left(q^T D_{\alpha\beta}^{-1} q \right), \quad (2.33)$$

onde q é um vetor que contém as cargas de cada constituinte do material e $D_{\alpha\beta}$ é a matriz de segundas derivadas que possui as componentes cartesianas para o modelo de casca esférica. Para determinar a constante dielétrica estática, a soma percorre todos os *núcleos* e *cascas*, enquanto que para a constante dielétrica óptica a soma é apenas sobre os *cascas*. Caso o sistema tenha todos os seus constituintes tratados pelo modelo de íon rígido, a matriz de constante dielétrica a altas frequências será uma matriz unitária.

2.4.6 Fônons

As vibrações da rede cristalina ou fônons, ocorrem quando os átomos se movem com relação a sua posição de equilíbrio na rede. Quando este deslocamento é pequeno, podemos tratar os fônons por uma aproximação harmônica e expandir a função potencial em uma série de Taylor, tal que as equações de movimento (clássicas) para os átomos fornecem a seguinte relação de dispersão

$$\omega^2(\mathbf{q})e_{i\alpha} = \sum_{i\alpha j\beta} D_{i\alpha j\beta}(\mathbf{q})e_{i\alpha} \quad (2.34)$$

onde \mathbf{q} é o momento do fônon, i e j representam os átomos i e j , as coordenadas cartesianas são simbolizadas por α e β , $e_{i\alpha}$ é a componente α da amplitude da onda de vibração do átomo i e $D_{i\alpha j\beta}(\mathbf{q})$ é chamada de matriz dinâmica, dada por

$$D_{i\alpha j\beta}(q) = \frac{1}{(m_i m_j)^{\frac{1}{2}}} F_{i\alpha j\beta}(q). \quad (2.35)$$

obtida a partir da matriz de constante de força que é

$$F_{i\alpha j\beta}(k) = \sum_R \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \alpha \partial \beta} \right) \exp(ik(r_{ij} + R)). \quad (2.36)$$

que descreve as interações entre os vários átomos. A soma é realizada sobre toda a rede. Pode-se observar que a dimensão da matriz $D_{i\alpha j\beta}(\mathbf{q})$ é $3N$, onde N é o número de átomos.

Finalmente, as soluções não-triviais da Equação (2.34) são dadas pelo determinante

$$|D_{i\alpha j\beta}(\mathbf{q}) - \omega^2(\mathbf{q})\delta_{\alpha\beta}\delta_{ij}| = 0 \quad (2.37)$$

ou seja, os autovalores da matriz dinâmica fornecem os fônons permitidos para um dado momento \mathbf{q} .

Capítulo 3

Estruturas cristalinas

Neste capítulo são discutidas as possíveis estruturas cristalinas para os compostos investigados. Por uma questão de clareza, antes de destacá-las, é feita, inicialmente, uma breve revisão da estrutura perovskita e suas propriedades, uma vez que as estruturas de interesse derivam dessa.

3.1 Estrutura Perovskita Simples

O termo perovskita foi primeiramente empregado ao titanato de cálcio (CaTiO_3) em homenagem ao mineralogista russo L. A. Perovski, que foi o primeiro a encontrar esse mineral nos montes Urais. Do ponto de vista cristalográfico, a estrutura perovskita pertence ao grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (n° 221) e possui uma estequiometria ABX_3 , onde os átomos A e B são cátions metálicos e os átomos X são ânions não-metálicos. O átomo A pode ser monovalente, divalente ou trivalente e o B pentavalente, tetravalente ou trivalente, respectivamente. A célula unitária da estrutura perovskita cúbica é mostrada na Figura (3.1). Algumas vezes é conveniente visualizar a estrutura perovskita em torno do átomo B. Neste caso, observa-se unidades de octaedros compartilhando os vértices, que formam o esqueleto estável da estrutura. Os octaedros têm seus eixos orientados ao longo das arestas da célula unitária e estão unidos pelos vértices formando um arranjo tridimensional que contém grandes buracos que são ocupados pelos átomos A.

Nesta estrutura, o cátion A, o maior dos dois cátions, ocupa uma posição

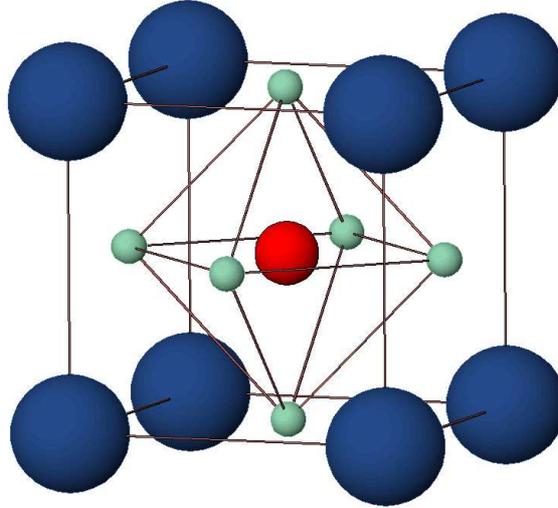


Figura 3.1: Célula unitária da estrutura perovskita.

de corpo centrado e é rodeado por 12 ânions X numa coordenação dodecaédrica. Cada átomo B está no centro de 6 átomos X , situados nos vértices de um octaedro regular e, os ânions X são coordenados a dois cátions B e quatro cátions A [36]. As posições atômicas da perovskita cúbica são dadas na Tabela (3.1), onde se pode notar que, devido à alta simetria desta estrutura, as posições atômicas são especiais e não apresentam variações em torno desses pontos.

Tabela 3.1: Tipo de átomo, notação de Wyckoff, simetria pontual e coordenadas das posições equivalentes para a perovskita cúbica ABX_3 com grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (nº 221.).

íon	Sítio	Simetria	Coordenadas
A	1a	$m\bar{3}m$	0, 0, 0
B	1b	$m\bar{3}m$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
X	3c	$4/m\bar{3}m$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0.$

3.1.1 Distorções estruturais

A perovskita como descrita acima é chamada de estrutura aristotípica, seguindo a nomenclatura de Megaw [38]. Este termo é associado à estruturas cristalinas de alta

simetria que, de alguma forma, dão origem a outras estruturas, por redução de simetria. Seguindo a mesma nomenclatura, as estruturas menos simétricas são chamadas de heptotípicas [38]. No caso da perovskita, a estrutura é aristotípica para altas temperaturas, porém, observa-se que à medida que a temperatura diminui, ocorrem distorções com perdas de simetria, devido a deslocamentos nas posições atômicas. Para a maioria dos casos, podemos dividir as mudanças estruturais em três mecanismos: rotações dos octaedros, distorções dos octaedros e deslocamentos dos cátions dentro dos octaedros.

3.1.2 A rotação dos octaedros e a classificação de Glazer

Normalmente, a rotação dos octaedros é a maior causa de mudança de simetria, sendo comumente tratada pela rotação do octaedro BX_6 considerado rígido, sendo seu movimento limitado pelo vínculo de compartilhamento de vértices. Este vínculo reduz o número de simetrias heptotípicas possíveis. Essas simetrias, oriundas das rotações dos octaedros, foram primeiramente investigadas por Glazer [39], que descreveu as distorções provocadas pelas rotações dos octaedros encontrando um total 23 possíveis estruturas. Nesse trabalho, Glazer desenvolveu uma notação, extremamente difundida, que descreve as rotações em torno dos eixos cristalográficos. As rotações sobre cada eixo são descritas por dois parâmetros. O primeiro destes parâmetros é uma letra que especifica a magnitude da rotação sobre cada eixo cartesiano. Rotações de ângulos iguais sobre eixos diferentes são simbolizadas pela mesma letra. Por exemplo, aac significa rotação iguais sobre os eixos $[100]$ e $[010]$ e diferente sobre o eixo $[001]$, aaa significa que a rotação igual nos três eixos e abc significa rotações diferentes sobre os três eixos. O segundo parâmetro é um sobrescrito que pode assumir três caracteres, $+$, $-$ ou o , que indicam se as rotações nas camadas de octaedros adjacentes estão na mesma direção (subscrito $+$) ou em direção oposta (subscrito $-$). O sobrescrito zero é usado para indicar que nenhuma rotação ocorreu sobre o eixo. A Figura (3.2) ilustra rotações dos tipos aac^- e aac^+ em perovskitas simples.

Com base nesse procedimento, Glazer descreveu os grupos espaciais e simetrias associadas a cada um dos 23 sistemas de rotação, os quais são dados na Tabela (3.2).

Tabela 3.2: Grupos espaciais para todos os 23 sistemas de rotações descrita por Glazer.

N ^o	Símbolo	Grupo espacial	
		Convencional	Complexa ordenada 1:1
Sistemas com três rotações			
1	$a^+b^+c^+$	$Immm$	Pnn
2	$a^+b^+b^+$	$Immm$	Pnn
3	$a^+a^+a^+$	$Im\bar{3}$	$Pn\bar{3}$
4	$a^+b^+c^-$	$Pmnn$	$P2/c$
5	$a^+a^+c^-$	$Pmnn$	$P4_2/n$
6	$a^+b^+b^-$	$Pmnn$	$P2/c$
7	$a^+a^+a^-$	$Pmnn$	$P4_2/n$
8	$a^+b^-c^-$	$A2_1/m11$	$P\bar{1}$
9	$a^+a^-c^-$	$A2_1/m11$	$P\bar{1}$
10	$a^+b^-b^-$	$Pmnb$	$P2_1/n$
11	$a^+a^-a^-$	$Pmnb$	$P2_1/n$
12	$a^-b^-c^-$	$F\bar{1}$	$F\bar{1}$
13	$a^-b^-b^-$	$I2/a$	$F\bar{1}$
14	$a^-a^-a^-$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}$
Sistemas com duas rotações			
15	$a^0b^+c^+$	$Immm$	$Pnnn$
16	$a^0b^+b^+$	$I4/mmm$	$P4_2/nmm$
17	$a^0b^+c^-$	$Bmmb$	$C2/c$
18	$a^0b^+b^-$	$Bmmb$	$C2/c$
19	$a^0b^-c^-$	$F2/m11$	$I\bar{1}$
20	$a^0b^-b^-$	$Imcm$	$I2/m$
Sistemas com uma rotação			
21	$a^0a^0c^+$	$C4/mmb$	$P4_2/mnc$
22	$a^0a^0c^-$	$F4/mmb$	$I4/m$
Sistemas com rotação nula			
23	$a^0a^0a^0$	$Pm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$

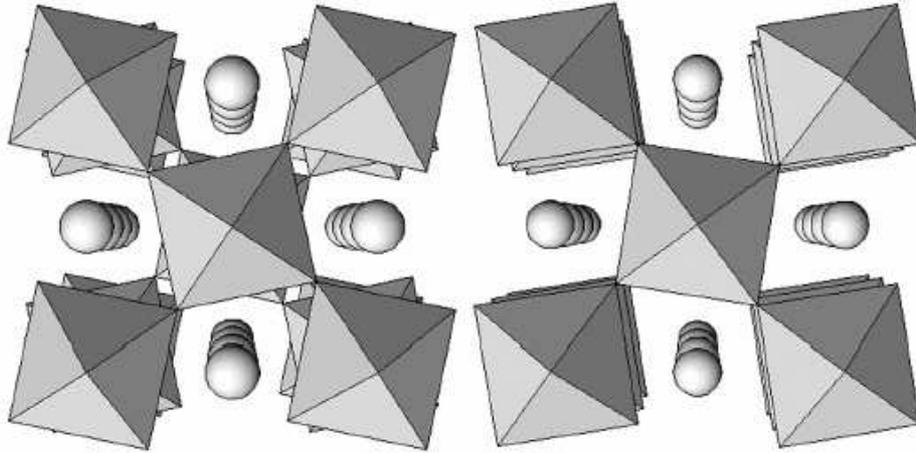


Figura 3.2: Representação dos sistemas de rotações aac^- e aac^+ em perovskitas simples.

3.1.3 Fator de tolerância

Uma forma de se prever as distorções advindas das rotações dos octaedros é nos basearmos em um fator proposto por Goldschmidt [41]. Com o propósito de estimar os limites toleráveis do tamanho do cátion A para se ter uma estrutura perovskita estável, Goldschmidt [41] definiu o fator de tolerância. Para determinar este parâmetro, Goldschmidt assumiu uma rede perfeita de esferas que se tocam mutuamente. Assim, se observarmos o plano $[110]$ da célula unitária, este fator pode ser escrito como

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(r_A + r_X)}{(r_B + r_X)} \quad (3.1)$$

onde, r_A , r_B e r_X são os raios iônicos dos íons A , B e X , respectivamente.

De acordo com Goldschmidt [41], a estrutura perovskita é estável dentro do intervalo $0,8 < t < 1,00$. Porém, isto não é uma condição suficiente, porque os cátions A e B devem, eles mesmos, serem estáveis numa coordenação dodecaédrica e octaédrica, respectivamente. Pois, quando o cátion B é muito pequeno (normalmente para $r_0 < 0,51\text{Å}$) [38], ele não se coordena octaedralmente, dada a aproximação dos ânions e se estabiliza numa estrutura com um número de coordenação aniônica menor. Por outro lado, a presença do cátion A pode desestabilizar o arranjo BX_6 . Se esta presença distorce

muito o arranjo BX_6 , a estrutura pode se cristalizar em estruturas com grupos espaciais de menor simetria. Além disso, Megaw [38] notou que, se $0,75 < t < 0,9$ então uma rotação cooperativa dos octaedros unidos pelos vértices para otimizar os comprimentos da ligação $A - X$ aumenta a célula unitária. Quando o cátion A é pequeno demais ($r_A < 0,9\text{\AA}$) para acomodar 12 primeiros vizinhos, uma estrutura na qual A e B estão em coordenação seis começa a aparecer como estrutura estável. Quando o cátion A é grande demais ($t > 1,0$), as camadas AX_3 tendem a mudar seu grupo espacial.

3.2 Perovskita dupla ordenada

A estrutura perovskita descrita acima pode ser estendida por substituições parciais dos cátions A e B com o intuito de modificar suas propriedades eletrônicas e magnéticas. Neste caso a perovskita passa a ser chamada de complexa. Quando a substituição ocorre no cátion B (por cátions B'), normalmente se obtém uma solução sólida do tipo $A(B_xB'_{1-x})X_3$. Quando os cátions B e B' são suficientemente diferentes em tamanho ou carga e $x \sim 0,5$, pode haver um ordenamento na distribuição destes cátions [42]. Neste caso, a perovskita passa a se chamar perovskita dupla ordenada, sendo sua fórmula química reescrita na forma $A_2BB'X_6$. Há basicamente dois tipos de ordenamento: o primeiro no qual os cátions B e B' são ordenados de forma alternada nos centros dos octaedros, conhecido como ordenamento do tipo NaCl e o segundo onde há um ordenamento em camadas [42]. Nos casos estudados e na maioria dos outros, o ordenamento do tipo NaCl ocorre. Este efeito de ordenamento implica em novas simetrias para os diversos sistemas de rotação dos octedros, implicando sempre em perda de simetria com relação à perovskita convencional. Estes novos grupos de simetria são descritos da mesma forma que antes por Glazer. Esta classificação foi feita por Woodward [36, 37], que analisou os 23 grupos propostos por Glazer e considerou para cada um deles as simetrias que foram perdidas devido à substituição ordenada do tipo NaCl no cátion B. O resultado dessa análise leva a apenas 13 diferentes novos grupos que são dados na quarta coluna da Tabela (3.2). Observe que a estrutura aristotípica agora tem simetria de face centrada com grupo espacial $Fm\bar{3}m$. Destes 13 grupos, 12 são detalhados na

Tabela 3.3: Detalhes dos 12 grupos espaciais nos quais os compostos do tipo $A_2BB'X_6$ podem se cristalizar [46]

Grupo espacial	n°	Sistema de rotação	Origem	Posições atômicas (sítio, coordenadas)			
				A	B	B'	X
$Fm\bar{3}m$	225	$a^0a^0a^0$	0,0,0	$8c, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$	$4a, 0, 0, 0$	$4b, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$24e, x, 0, 0 \ x \simeq \frac{1}{4}$
$P4/mnc$	128	$a^0a^0a^+$	0,0,0	$4d, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$	$2a, 0, 0, 0$	$2b, 0, 0, \frac{1}{4}$	$4e, 0, 0, z \ z \simeq \frac{1}{4}$ $8b, x, y, 0$ $x \simeq \frac{1}{4}, y \simeq \frac{3}{4}$
$P4_2/nmm$	134	$a^0b^+b^+$	0,0,0	$2a, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$ $2b, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ $4c, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$	$4f, 0, 0, 0$	$4e, 0, 0, \frac{1}{4}$	$8m, x, \bar{x}, z$ $x \simeq 0, z \simeq \frac{1}{4}$ $x \simeq 0, y \simeq \frac{1}{4}, z \simeq 0$
$Pn\bar{3}$	201	$a^+a^+a^+$	0,0,0	$2a, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ $6d, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$	$4b, 0, 0, 0$	$4c, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$24h, x, y, z$ $x \simeq \frac{1}{4}, y \simeq 0, z \simeq 0$
$Pnnn$	48	$a^+b^+c^+$	0,0,0	$2a, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ $2b, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ $2c, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$ $2d, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$	$4f, 0, 0, 0$	$4e, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$8m, x, y, z$ $x \simeq \frac{1}{4}, y \simeq 0, z \simeq 0$ $8m, x, y, z$ $x \simeq 0, y \simeq \frac{1}{4}, z \simeq 0$ $8m, x, y, z$ $x \simeq 0, y \simeq 0, z \simeq \frac{1}{4}$
$I4/m$	87	$a^0a^0c^-$	0,0,0	$4d, 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$	$2a, 0, 0, 0$	$2b, 0, 0, \frac{1}{2}$	$4e, 0, 0, z \ z \simeq \frac{1}{4}$ $8h, x, y, 0$ $x \simeq \frac{1}{4}, y \simeq \frac{1}{4}$
$C2/m$	12	$a^0b^-b^-$	0,0,0				
$I2/m$	12	$a^0b^-b^-$	0,0,0	$4i, x, 0, z$ $x \simeq \frac{1}{4}, z \simeq \frac{1}{4}$	$2a, 0, 0, 0$	$2d, 0, 0, \frac{1}{2}$	$4i, x, 0, z$ $x \simeq \frac{1}{4}, z \simeq 0$ $8i, x, y, z$ $x \simeq \frac{1}{4}, y \simeq \frac{1}{4}, z \simeq 0$
$R\bar{3}$	148	$a^-a^-a^-$	0,0,0	$6c, 0, 0, z$ $z \simeq \frac{1}{4}$	$3a, 0, 0, 0$	$3b, 0, 0, \frac{1}{2}$	$18f, x, y, z$ $x \simeq \frac{1}{3}, y \simeq \frac{1}{6}, z \simeq \frac{5}{12}$
$P\bar{1}$	2	$a^-b^-c^-$	0,0,0				
$I\bar{1}$	2	$a^-b^-c^-$	0,0,0	$4i, x, y, z$ $x \simeq 0, y \simeq \frac{1}{2}, z \simeq \frac{1}{4}$	$2a, 0, 0, 0$	$2d, 0, 0, \frac{1}{2}$	$4i, x, 0, z$ $x \simeq 0, z \simeq \frac{1}{4}$ $8j, x, y, z$ $x \simeq \frac{1}{4}, y \simeq \frac{1}{4}, z \simeq 0$ $4i, x, y, z$ $x \simeq \frac{1}{4}, y \simeq \frac{3}{4}, z \simeq 0$
$C2/c$	15	$a^0b^+c^-$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	$4e, x, y, z$ $y \simeq 0$ $4e, 0, y, \simeq \frac{1}{4}$ $y \simeq \frac{1}{2}$	$4c, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0$	$4d, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$	$8f, x, y, z$ $x \simeq \frac{1}{4}, y \simeq 0, z \simeq 0$ $8f, x, y, z$ $x \simeq 0, y \simeq \frac{1}{4}, z \simeq 0$ $8f, x, y, z$ $x \simeq \frac{1}{4}, y \simeq \frac{1}{4}, z \simeq \frac{1}{4}$

Grupo espacial	n°	Rotação	Origem	Posições atômicas (símbolo de Wyckoff, coordenadas)			
				A	B	B'	X
$P2_1/c$	14	$a^+b^-b^-$	0,0,0				
$P2_1/n$	14	$a^-a^-c^+$	0,0,0	$4e, x, y, z$ $x \simeq 0, y \simeq \frac{1}{2}, z \simeq \frac{1}{4}$	$2a, 0, 0, 0$	$2b, 0, 0, \frac{1}{2}$	$4e, x, y, z$ $x \simeq 0, y \simeq 0, z \simeq \frac{1}{4}$ $4e, x, y, z$ $x \simeq \frac{1}{4}, y \simeq \frac{1}{4}, z \simeq 0$
$P4_2/n$	86	$a^+a^+c^-$	1,0,0	$2a, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ $2b, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$ $4e, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, z$ $z \simeq \frac{1}{4}$	$4c, 0, 0, 0$	$4d, 0, 0, \frac{1}{2}$	$8g, x, y, z$ $x \simeq \frac{1}{4}, y \simeq 0, z \simeq 0$ $8g, x, y, z$ $x \simeq 0, y \simeq \frac{1}{4}, z \simeq 0$ $8g, x, y, z$ $x \simeq 0, y \simeq 0, z \simeq \frac{1}{4}$

Tabela (3.3). O grupo espacial restante proposto por Woodward, nominalmente $P2/c$, foi descartado após Howard e Stokes [43] mostrarem que, na prática, este grupo não é viável, pois implica em rotações em fase e fora de fase sobre o mesmo eixo.

Para este tipo de perovskita, o fator de tolerância tem que ser redefinido. Se lembrarmos que para este caso mais de um íon ocupa os sítios de A e/ou B, devemos tomar um raio médio para estas posições. Assim, para perovskitas complexas com a estequiometria $A_2BB'X_6$, o fator de tolerância é redefinido como

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(r_A + r_X)}{\left[\left(\frac{r_B + r_{B'}}{2} \right) + r_X \right]}. \quad (3.2)$$

3.3 Possíveis estruturas cristalinas para os compostos investigados

A relação entre os 12 grupos espaciais nos quais os compostos do tipo $A_2BB'X_6$ podem se cristalizar foi derivada por Howard *et al* [44] e é descrita na Figura (3.3). Para todos os casos investigados neste trabalho (a descrição detalhada dos grupos estruturais será realizada no capítulo 4), apenas 4 grupos são observados experimentalmente. Esses grupos são aqueles em azul e os caminhos de transição de fase são descritos por setas em vermelho. Na Figura (3.4) os grupos observados são mostrados isoladamente

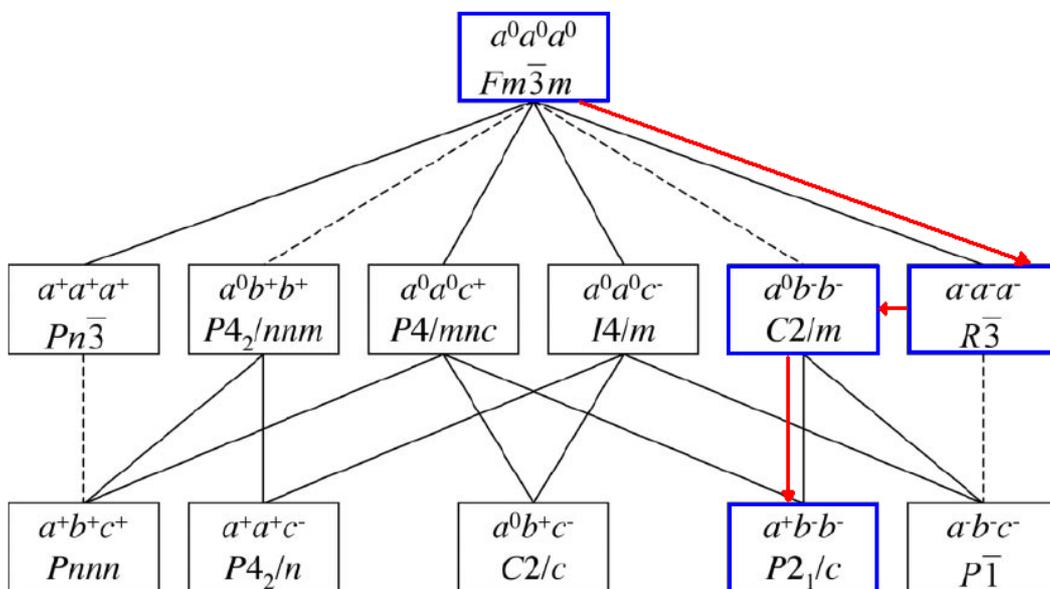


Figura 3.3: Relações grupo-subgrupo para os 12 grupos espaciais nos quais os compostos do tipo $A_2BB'X_6$, com ordenamento do tipo NaCl, podem se cristalizar. Na figura, as linhas tracejadas conectando dois grupos indicam que uma transição que ocorre entre ambos necessita ser de primeira ordem e que as linhas contínuas que ligam dois grupos indicam que a transição que ocorre entre ambos necessita ser de segunda ordem por critérios de Landau-Lifchitz [45]. Os grupos circulos em azul são aqueles observados em compostos estudados neste trabalho e as setas em vermelho indicam os caminhos de mudança de fase com decréscimo de temperatura observadas experimentalmente em alguns compostos investigados neste trabalho.

juntamente com as temperaturas nas quais as fases são observadas experimentalmente.

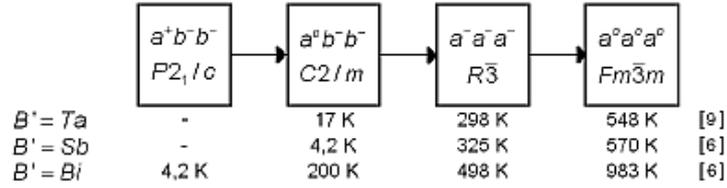


Figura 3.4: Seqüência de transições de fase apresentadas pelos compostos investigados neste trabalho. Abaixo de cada grupo, são mostradas as temperaturas para as quais foram observadas as transições de fase.

Como pode-se observar, apenas o composto $Ba_2BiBi^{5+}O_6$ apresenta a fase $P2_1/c$. Isto se deve, provavelmente, ao tamanho do íon Bi^{5+} que é bem maior que os íons Sb^{5+} e Ta^{5+} [16]. Isto também é refletido em todas as temperaturas de observação de fases. É importante salientar também que a transição $R\bar{3} \rightarrow C2/m$ é reconstrutiva, uma vez que não há relação grupo-subgrupo entre estes grupos. A seguir discutimos mais detalhadamente essas simetrias.

3.3.1 Estrutura $Fm\bar{3}m$

Como discutido acima, a simetria de grupo espacial $Fm\bar{3}m$ é a estrutura aristotípica para a perovskita complexa $A_2BB'X_6$ com ordenamento do tipo NaCl. Essa estrutura é mostrada na Figura (3.5). Podemos observar que o cátion A continua na posição de corpo centrado e rodeado por 12 ânions, o que também é característico para a simetria de grupo espacial $Pm\bar{3}m$. Porém, os oito octaedros que são visualizados ao redor do cátion A , agora se dividem em quatro que possuem o cátion B e quatro que o cátion B' em seu centro.

A maioria dos íons nesta estrutura estão em posições especiais, como descreve a Tabela (3.3). A exceção é o íon X que ocupa um sítio 24e, com coordenadas $(x, 0, 0)$. A coordenada independente deste íon para os vários compostos $Ba_2BiB'O_6$ investigados são dadas na Tabela (3.4) em função dos íons B' .

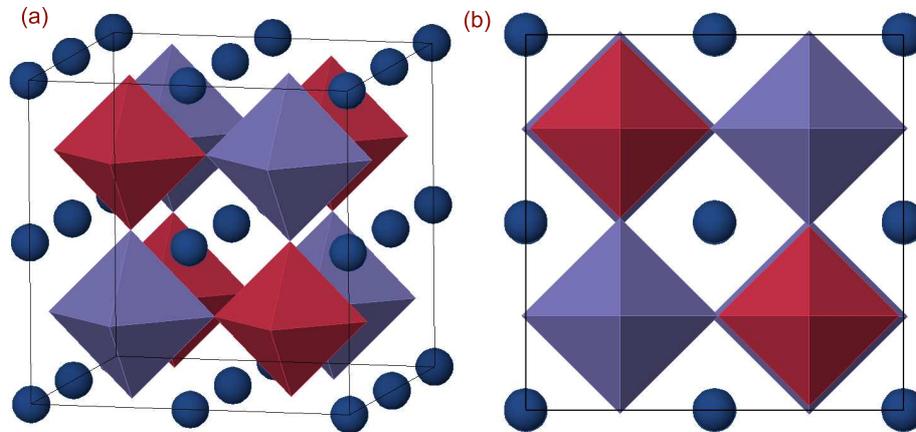


Figura 3.5: Estrutura cristalina da perovskita cúbica $Fm\bar{3}m$. (a) visão sobre perspectiva e (b) Visão em torno do eixo c .

Tabela 3.4: Coordenada independente do íon oxigênio para os vários compostos $Ba_2BiB'O_6$ investigados. A coluna Temperatura indica para que valor de temperatura esta coordenada foi determinada.

íon	x	Temperatura / K	Referências
Bi	0,2607	893	[16]
Ta	0,2720	570	[21]
Sb	0,2686	568	[16]

3.3.2 Estrutura $R\bar{3}$

Apenas no caso onde $B' = \text{Bi}$, a fase à temperatura ambiente não possui esta simetria para compostos da família $\text{A}_2\text{BiB}'\text{O}_6$. Essa simetria é derivada da aristotípica a partir da rotação dos octaedros de forma alternada de um mesmo ângulo sobre todos os eixos cartesianos, correspondendo ao sistema $a^-a^-a^-$. Em outras palavras, a rotação se dá sobre o eixo $[111]$ da estrutura aristotípica de forma alternada. Na Figura (3.6) é mostrada uma vista desta simetria ao longo do eixo $[\bar{1}11]$, onde podemos observar que os octaedros estão rotacionados fora de fase. É interessante notar ainda que o cátion A está na posição de corpo centrado em uma coordenação dodecaédrica.

Como pode-se ver na Tabela (3.3), apenas o íon A e o íon X estão em posições independentes em sítios $6c$ e $18f$, com coordenadas $(0, 0, x)$ ¹ e (x, y, z) , respectivamente. Porém, na literatura experimental esses compostos são encontrados com base hexagonal. Assim, as coordenadas independentes desses íons para os vários compostos $\text{Ba}_2\text{BiB}'\text{O}_6$ investigados são dadas na Tabela (3.5) em função dos íons B' .

Tabela 3.5: Coordenadas independentes dos íons Bário e Oxigênio para os vários compostos $\text{Ba}_2\text{BiB}'\text{O}_6$ investigados na estrutura romboédrica $R\bar{3}$. A coluna Temperatura indica para que valor de temperatura esta coordenada foi determinada.

íon	Ba		O		Temperatura / K	Referências
	z	x	y	z		
Bi	0,2526	0,5402	-0,0124	0,2461	498	[16]
Ta	0,2498	0,5060	-0,0250	0,2452	298	[19]
Sb	0,2510	0,5196	-0,0240	0,2438	325	[16]

¹Para uma base hexagonal do sistema romboédrico; em uma base trigonal, as coordenadas são do tipo (x, x, x)

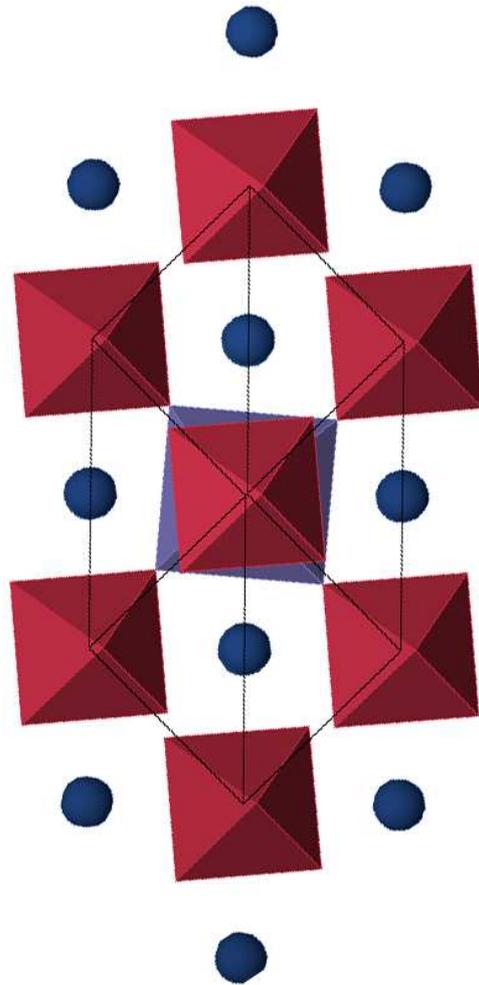


Figura 3.6: Estrutura cristalina romboédrica derivada da aristotítica por uma rotação do tipo $a^-a^-a^-$. As esferas indicam os cátions A.

3.3.3 Estrutura $I2/m$

Esta simetria, na qual apenas o composto $\text{Ba}_2\text{BiBi}^{5+}\text{O}_6$ cristaliza-se à temperatura ambiente [4], é resultado de uma combinação de duas rotações fora de fase de igual magnitude sobre os eixos cartesianos y e z , sendo equivalente a um sistema de rotação do tipo $a^0b^-b^-$. Na Figura (3.7) temos uma visão em torno do eixo z , onde pode-se observar os octaedros rotacionados fora de fase. O cátion A se mantém fixo na posição de corpo centrado.

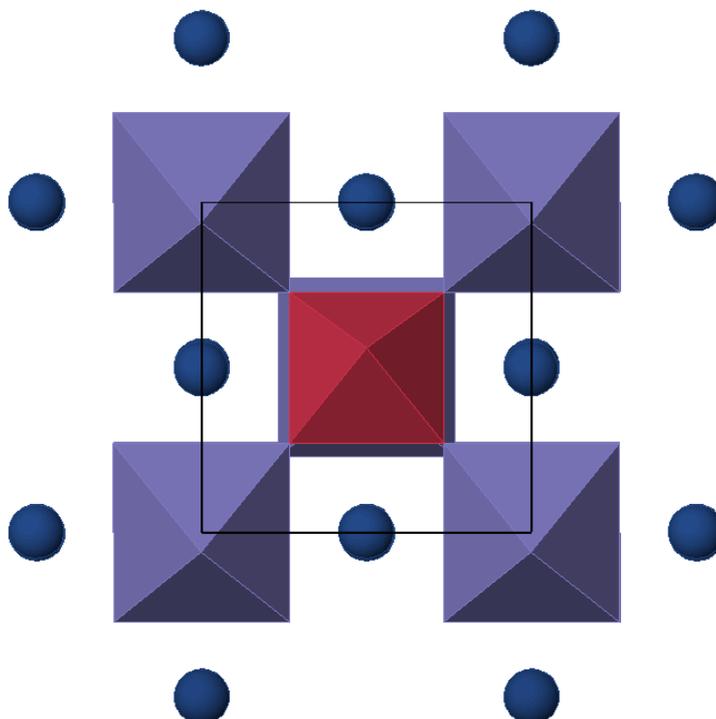


Figura 3.7: Vista ao longo do eixo z da estrutura monoclinica $I2/m$ oriunda da rotação de octaedros do tipo $a^0b^-b^-$

Nesta estrutura, os cátions B e B' continuam em sítios de posições especiais, ver Tabela (3.3). Porém, agora temos dois oxigênios não-equivalentes, ambos com posições independentes, além do Ba que ocupa uma posição com coordenada do tipo $(x, 0, z)$, com duas coordenadas independentes, como pode-se ver na Tabela (3.6), onde são mostradas as coordenadas independentes destes íons para os vários compostos

Ba₂BiB'O₆ investigados em função dos íons B'.

Tabela 3.6: Coordenada independente dos íons Oxigênio e Bário para os vários compostos Ba₂BiB'O₆ investigados na estrutura monoclinica $I2/m$. A coluna Temperatura indica para que valor de temperatura esta coordenada foi determinada.

íon	Ba		O1		O2			Temp. / K	Refer.
	x	z	x	z	x	y	z		
Bi	0,5034	0,2490	0,0665	0,2611	0,2623	0,2580	-0,0355	200	[16]
Ta	0,5036	0,2493	0,0590	0,2685	0,2719	0,2665	-0,0329	17	[19]
Sb	0,5023	0,2486	0,0513	0,2686	0,2698	0,2659	-0,0270	4,2	[16]

Conversão $I2/m \rightarrow C2/m$

Todos os compostos estudados nesta dissertação apresentam simetria monoclinica de grupo espacial $I2/m$ ($n^\circ 12$) para baixas temperaturas. Porém, o GULP não minimiza a energia de formação da rede para esta simetria, por que este não é um *setting* convencional contido na biblioteca de grupos espaciais válidos pelo software. Assim, convertemos estes *settings* para o convencional $C2/m$.

Portanto, é necessário que se faça a conversão entre os grupos espaciais de $I2/m$ para $C2/m$, cujo procedimento consiste em multiplicar as matrizes de posições atômicas para cada átomo contidos na célula unitária pela matriz de transformação [47]

$$P = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad (3.3)$$

sem deslocar da origem ($p = [000]$). O mesmo procedimento é válido para os parâmetros de rede e ângulos da estrutura cristalina.

3.4 Cálculo dos ângulos de rotações dos octaedros

As perovskitas heptotípicas são derivadas das rotações dos octaedros BX₆ e B'X₆. Logo, as distâncias das ligações B-X e B'-X determinam os ângulos de rotação

dos octaedros. O estudo dos ângulos de rotação dos octaedros requer duas observações a serem feitas. A primeira é que existem dois octaedros (BX_6 e $B'X_6$) distintos, implicando, conseqüentemente, em dois ângulos de rotação. Estes ângulos são dependentes entre si, devido ao vínculo de compartilhamento de vértices dos octaedros. Assim, determinando um ângulo temos o outro. Aqui, mostraremos apenas o menor ângulo, relativo ao octaedro maior. A segunda observação é quanto a possibilidade de ocorrer mais de uma estimativa do ângulo de rotação para o mesmo octaedro no caso da estrutura monoclinica $I2/m$, visto que, esta estrutura possui dois ânions, $X1$ e $X2$, formando os octaedros (ver Tabela (3.3)). Na prática estes ângulos têm valores muito próximos.

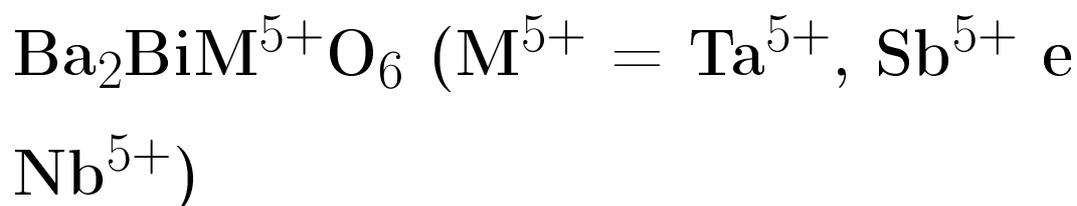
As expressões empregadas nos cálculos dos ângulos de rotação dos octaedros para os compostos investigados neste trabalho foram derivadas por Kennedy *et al* [16] e Wallwork *et al* [19] e são dadas na Tabela (3.7).

Tabela 3.7: Ângulos de rotação dos octaedros para o sistema $A_2BB'X_6$.

Estrutura	Grupo espacial	Eixo de rotação	Expressões para ângulos de rotação
Cúbica	$Fm\bar{3}m$		Não possui rotação
Romboedral	$R\bar{3}$	$[111]_p$	$\tan\varphi = \sqrt{3}(y(X) - x(X))$ (trigonal) $\cos\varphi = \frac{3^{1/2}}{2} \frac{[\frac{1}{3} - y(X)]}{\{[2/3 - x(X)]^2 + [1/3 - y(X)]^2 - [2/3 - x(X)][1/3 - y(X)]\}^{1/2}}$ (hexagonal)
Monoclinica	$I2/m$	$[110]_p$	$\tan\varphi = \frac{1}{3}(4x(X1)a/c - 8z(X2)c/a)$ $\tan\varphi = \frac{x(X1)_a}{z(X1)_c} - (\beta - \frac{\pi}{2}) \simeq \frac{x(X1)}{z(X1)}/2^{1/2}$ $\tan\varphi = -\frac{z(X2)_a}{x(X2)_c} \simeq -\frac{z(X2)}{x(X2)}/2^{1/2}$

Capítulo 4

Modelagem dos compostos



Neste capítulo discutimos os resultados oriundos da aplicação da Metodologia descrita no Capítulo 2 à modelagem dos compostos [48] do tipo $\text{Ba}_2\text{BiM}^{5+}\text{O}_6$, onde $\text{M}^{5+} = \text{Ta}^{5+}, \text{Sb}^{5+}$ e Nb^{5+} . Assim, podemos, além de modelar os compostos, prever propriedades dos compostos em função da pressão hidrostática.

4.1 Introdução

Investigações estruturais mostraram que o composto $\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$ mostra uma estrutura $R\bar{3}$ à temperatura ambiente oriunda de rotações fora de fase dos octaedros BiO_6 e TaO_6 em torno de todos os eixos cartesianos [19, 21]. Sob o aumento de temperatura este composto sofre uma TFE de segunda ordem por volta de 250°C para a estrutura arístotípica de uma perovskita complexa com ordenamento do tipo NaCl [21]. Por outro lado, quando a fase ambiente é comprimida sob o aumento de pressão hidrostática, esta fase transforma-se em estrutura monoclínica do tipo $I2/m$ para pressões da ordem de 4 GPa. Essa mesma TFE é observada quando baixa-se a temperatura [19]. Entretanto, a temperatura para a qual esta TFE ocorre não foi determinada. Além disso, apenas

estudos estruturais foram realizados neste composto.

Um comportamento semelhante é observado para o composto $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$. Em 2000, Fu *et al* [15] realizaram estudos estruturais em função da temperatura no $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ através da difração de neutrons em pó, e encontrou que à temperatura ambiente esse composto possui simetria romboedral ($R\bar{3}$) e, após variações de temperatura e pressão, transforma-se às fases $I2/m$ e $Fm\bar{3}m$. Um estudo detalhado sob as TFE's sofridas por este composto foi realizado por Kennedy *et al* [16], mostrando que este composto apresenta as fases $I2/m$ e $Fm\bar{3}m$ para temperaturas muito baixas ($T = 4,2$ K) e altas temperaturas ($T = 570$ K), respectivamente. Mais tarde Lufaso *et al* [17], encontraram a mesma simetria à pressão ambiente utilizando a difração de raio-X em pó. Neste trabalho, a pressão foi variada de 0 até 6,1 GPa e observou-se uma TFE para a simetria monoclinica $I2/m$, ocorrendo entre 3,0 e 4,1 GPa.

Finalmente, não consta nenhum estudo sobre o composto $\text{Ba}_2\text{BiNbO}_6$ na literatura. Investigações em compostos substituindo-se o íon Ta pelo Nb é interessante do ponto de vista tecnológico brasileiro, uma vez que há abundância deste elemento em nosso país (de acordo com a gerência setorial 3 do BNDES e o Departamento Nacional de Produção Mineral, o Brasil dispõe de 86,8% das reservas mundiais de Nb sob a forma de pirocloro).

Portanto, diante desta lacuna de resultados experimentais para as propriedades de *bulk* destes compostos, foi proposto neste trabalho, o cálculo, por simulações atomísticas, de algumas propriedades mecânicas e elásticas sob pressão dos compostos $\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$ e $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$, além da predição da fase mais estável à temperatura ambiente do $\text{Ba}_2\text{BiNbO}_6$ e possíveis TFE's sob aumento de pressão para este composto. A seguir, mostramos os resultados encontrados em seções correspondentes aos compostos investigados.

4.2 Propriedades elásticas e mecânicas do composto $\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$ sob variação de pressão

4.2.1 Potenciais interiônicos adotados

Com o intuito de modelarmos estes compostos e predizermos algumas de suas propriedades, buscamos um conjunto de potenciais que modelasse simultaneamente todos os compostos investigados. Assim assumimos potenciais listados na literatura para as interações [49, 51, 52] e testamos ou encontramos potenciais para a interação entre os íons oxigênio e os metais pentavalentes, tal que estes reproduzissem as propriedades estruturais dos compostos estudados. No caso do $\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$, o potencial proposto por Pirovano *et al* [49], reproduziu muito bem as propriedades estruturais deste composto à pressão e temperatura ambiente. Os potenciais utilizados neste trabalho para o $\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$ são dados na Tabela (4.1) enquanto a comparação entre os resultados experimentais e calculados para os dados experimentais da fase ambiente são dados na Tabela (4.2).

Tabela 4.1: Potências iônicas de curto alcance adotados para o composto $\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$ [49].

Buckingham	A (eV)	ρ (Å)	C (eVÅ ⁶)
$\text{Ba}^{2+} - \text{O}^{2-}$	4818,42	0,3067	0,00
$\text{Bi}^{3+} - \text{O}^{2-}$	49529,35	0,2223	0,00
$\text{O}^{2-} - \text{O}^{2-}$	9547,96	0,2192	32,00
$\text{Ta}^{5+} - \text{O}^{2-}$	1315,57	0,3690	0,00
Potencial harmônico	k (eVÅ ⁻²)	Y ($ e $)	
Ba^{2+}	34,05	1,831	
Bi^{3+}	349,55	-5,510	
Ta^{5+}	5916,57	-4,596	
O^{2-}	6,30	-2,040	

Conforme podemos observar na Tabela (4.2), o conjunto de potenciais adotado descreve de maneira satisfatória a estrutura romboédrica do $\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$. Uma vez

Tabela 4.2: Comparação entre os valores experimentais e calculados para os parâmetros de rede e posições atômicas do oxigênio no composto $\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$ à pressão e temperatura ambiente.

Parâmetros	$R\bar{3}$		
	Valor exp.	Valor cal.	Erro (%)
a	6,0513	6,0583	0,12
α	60,2850	60,0461	-0,40
Coordenadas Fraccionais			
O_x	0,2258	0,2426	7,44
O_y	0,3108	0,2956	-4,89
O_z	0,7312	0,7304	-0,11

que não há ainda estudos de propriedades físicas deste material, tais como constantes dielétricas e elásticas, optamos por testar o potencial observando se ele é sensível à TFE que este composto apresenta sob variação de pressão.

Como mencionado anteriormente, recentemente foi observada uma TFE de primeira ordem a 3,9 GPa quando a fase romboédrica ($R\bar{3}$) transforma-se numa monoclinica ($I2/m$) [50]. Para testar o potencial assumido, empregamos duas metodologias em separado. Na primeira, tomamos a estrutura à pressão ambiente e retiramos a simetria. Isto pode ser feito de duas formas, assumindo uma célula unitária cuja base atômica são todos os átomos contidos na célula $R\bar{3}$ para um grupo de simetria $P1$ ou usando a palavra-chave *nosymetry* do GULP, ambas fornecendo o mesmo resultado. Na segunda fixamos a simetria e monitoramos a diferença entre as entalpias de formação da rede nas simetrias $R\bar{3}$ e $I2/m$, com o intuito de observar qual seria a mais estável em função da pressão.

O primeiro caso apresenta um indicio de que a TFE pode ter ocorrido. Isto pode ser visualizado através da diferença dos parâmetros de rede e dos ângulos para a célula unitária $P1$ ao incrementarmos a pressão, Figura (4.1). Podemos observar na figura que os parâmetros de rede na fase romboedral permanecem os mesmos até, aproximadamente, 3,9 GPa, quando ocorre uma distorção que proporciona parâmetros de rede

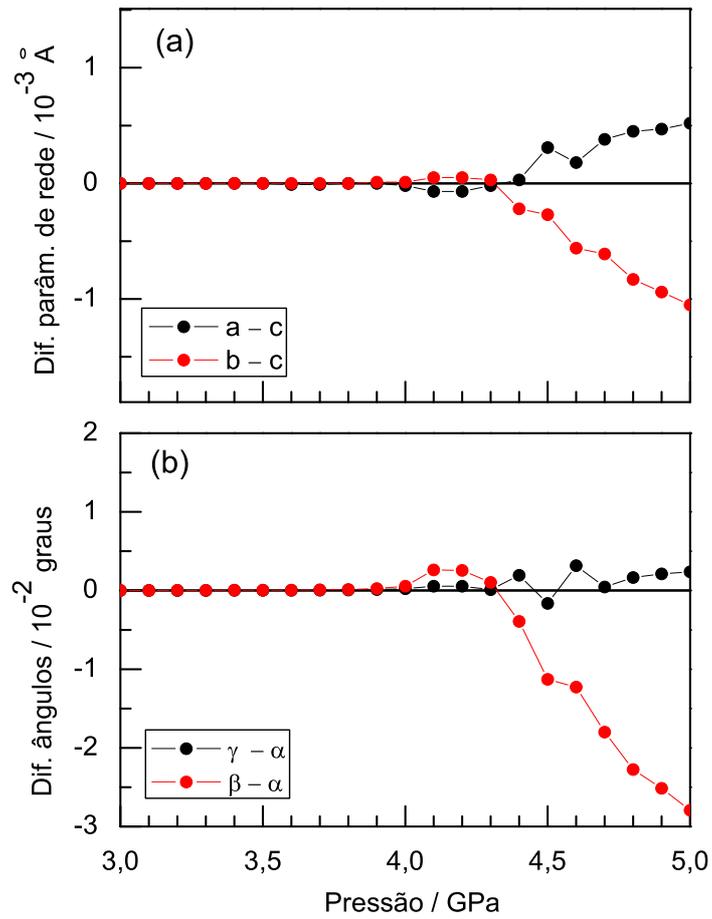


Figura 4.1: Dependência com a pressão da diferença entre os parâmetros de rede (a) e dos ângulos (b) da célula unitária, $R\bar{3}$, do composto $\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$ livre de simetria.

diferentes. O mesmo comportamento é observado para os ângulos da célula unitária.

A diferença entre as entalpias de formação de rede para as simetrias $R\bar{3}$ e $I2/m$ é mostrada na Figura (4.2). Podemos observar que o ponto para o qual a diferença entre as entalpias é nula corresponde ao mesmo ponto que foi observada a transição de fase para a diferença entre os parâmetros de rede e dos ângulos da célula unitária usando a célula sem simetria. Assim, indubitavelmente, o conjunto de potenciais adotados é sensível à TFE sofrida pelo compostos e, portanto, satisfatório para modelá-lo.

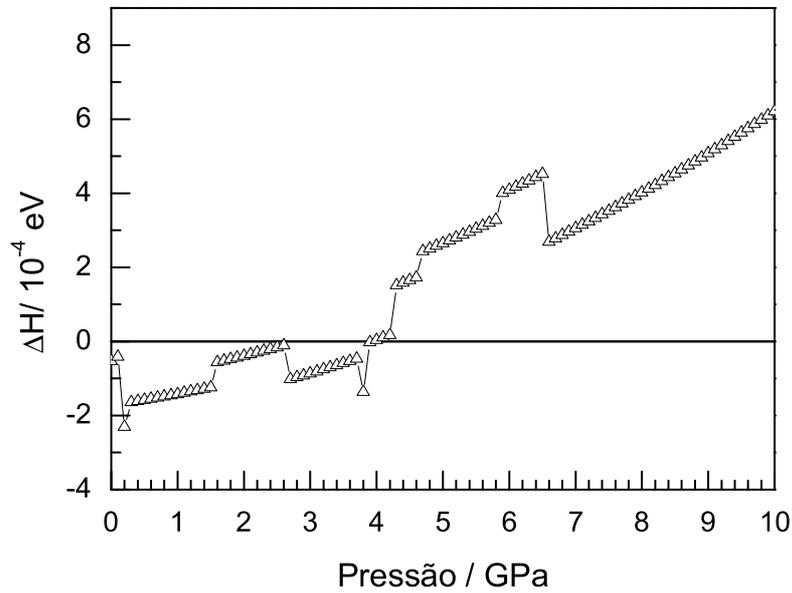


Figura 4.2: Diferença entre as entalpias de formação de rede nas fases $R\bar{3}$ e $I2/m$ do composto Ba_2BiTaO_6 em função da pressão.

4.2.2 Propriedades estruturais simuladas

Como é conhecida a simetria a altas pressões do composto Ba_2BiTaO_6 , nós podemos, então, simular algumas de suas propriedades elásticas e mecânicas conforme é incrementada a pressão e, desta forma, predizer aproximadamente o comportamento de cada uma das propriedades do composto. Para tanto, calculamos estas propriedades

assumindo o grupo de simetria em cada fase.

A simulação dos parâmetros de rede em função da pressão é mostrada na Figura (4.3). Nesta podemos observar que o comportamento é semelhante ao encontrado experimentalmente [19].

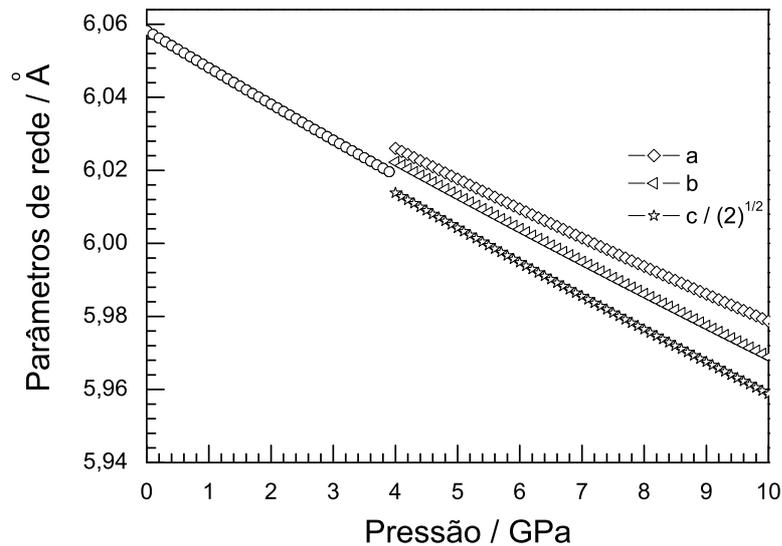


Figura 4.3: Parâmetros de rede simulados para o composto $\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$ em função da pressão.

Na Figura (4.4) é mostrada a simulação para o ângulo de rotação dos octaedros. Podemos observar que a magnitude do ângulo cresce continuamente a medida que a pressão aumenta sobre o composto, assim como acontece, experimentalmente, quando a temperatura é decrementada para o caso do $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$. Todavia, quando a temperatura decresce, o ângulo varia quase continuamente; esse resultado era esperado quando a pressão aumentasse.

No entanto, há uma pequena descontinuidade de $0,08^\circ$, provavelmente associada ao erro na coordenada do oxigênio. Infelizmente, as coordenadas dos íons não são dadas em função da pressão experimentalmente [19], tal que não podemos comparar o ângulo de rotação calculado na fase monoclinica. Para pressão ambiente o ângulo é de $8,4^\circ$, ou seja, da ordem de três graus superior ao calculado por nós. Provavelmente, o

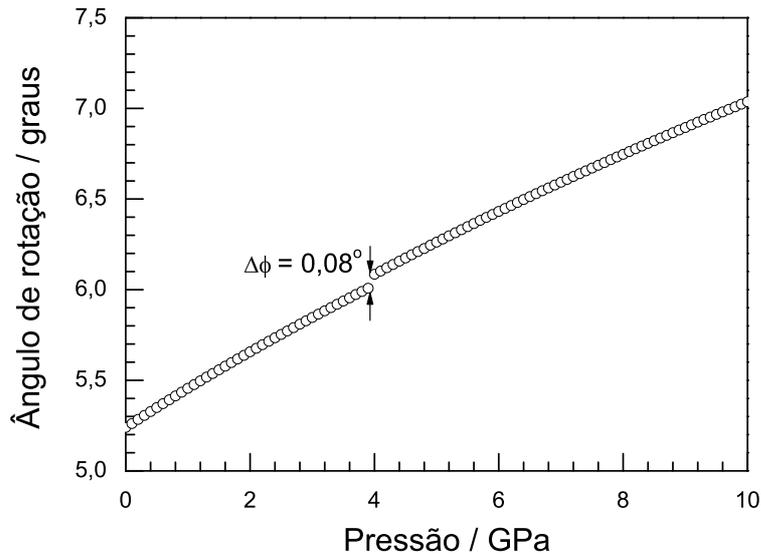


Figura 4.4: Ângulo de rotação simulado para o composto $\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$ em função da pressão.

erro está associado à coordenada do oxigênio na fase romboédrica (experimental). Para temperaturas muito baixas (17 K), na fase monoclinica, Wallwork *et al* observaram um ângulo de $10,2^\circ$. Entretanto, os mesmos não fazem menção a que octaedro este ângulo correspondente.

4.2.3 Predição das propriedades de *bulk*

Na Figura (4.5), podemos observar o comportamento do módulo de bulk do $\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$ em função da pressão. Podemos observar que há uma descontinuidade muito sutil, quase imperceptível. Isto era esperado, uma vez que o volume do composto praticamente não muda quando ocorre TFE, como mostrado na Figura (4.6). Experimentalmente, foi observada uma leve descontinuidade no volume. Dada a relação entre o módulo de bulk e a compressibilidade, esta mostra comportamento semelhante.

Para a simulação do módulo de Young, dada na Figura (4.7), é observado que as componentes dos eixos cartesianos x e y colapsam para a TFE e que, depois da TFE, cada componente segue caminhos independentes, permanecendo praticamente

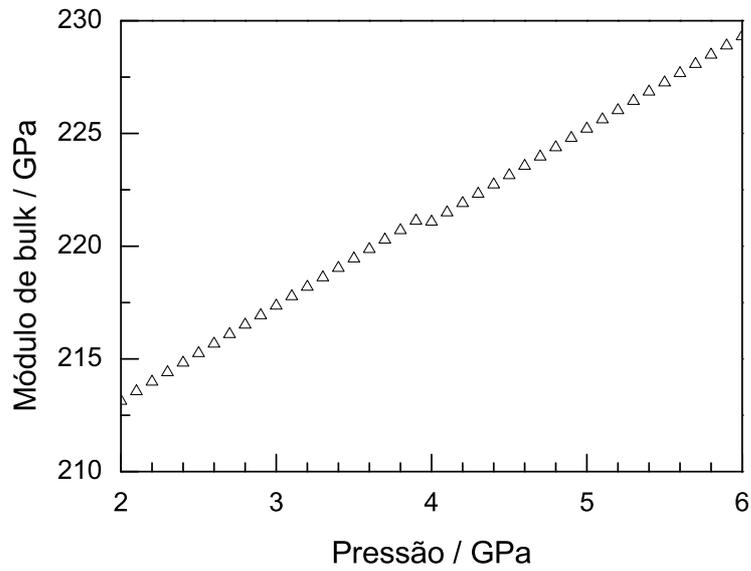


Figura 4.5: Módulo de *bulk* simulado para o composto $\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$ com aumento de pressão.

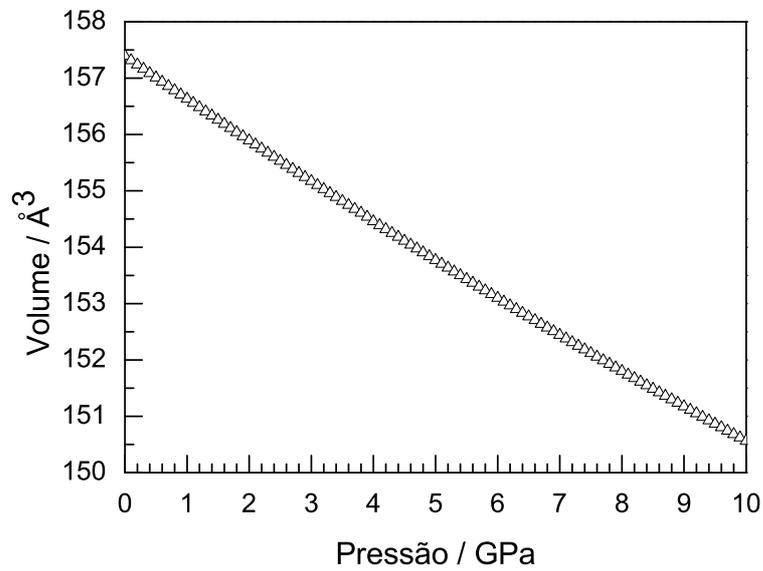


Figura 4.6: Volume simulado para o composto $\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$ em função da pressão.

constante. Percebe-se então, que próximo à TFE, pequenos *stress* nas direções x e y provocam grandes deformações no composto. Também podemos perceber que as veloci-

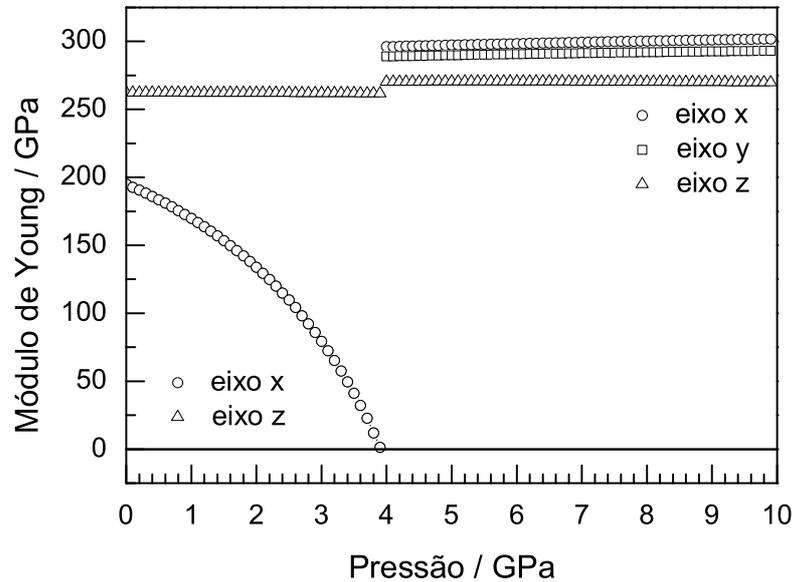


Figura 4.7: Módulo de Young simulado para o composto $\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$ em função da pressão.

dades de propagação do som, transversais e longitudinais (ver Figura (4.8)), módulo de cisalhamento (ver Figura (4.9)) e constantes elásticas (ver Figura (4.10)) mostram descontinuidades próximos à TFE.

É interessante notar que não há colapso de componentes das constantes elásticas, característico de transições displacivas. Este fenômeno era esperado uma vez que esta transição se origina na rotação dos octaedros. Possivelmente, a ausência deste fenômeno está interligado à natureza reconstrutiva da transição.

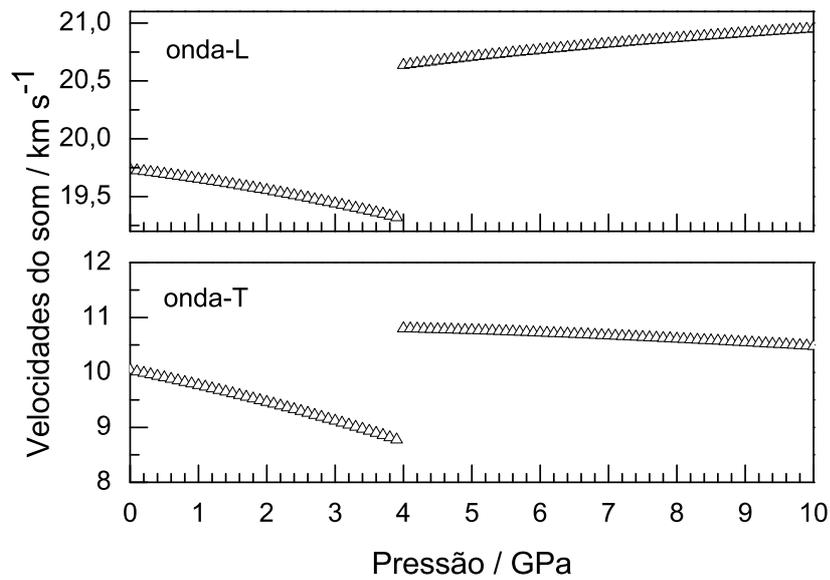


Figura 4.8: Velocidade de propagação do som simulada para o composto $\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$ em função da pressão.

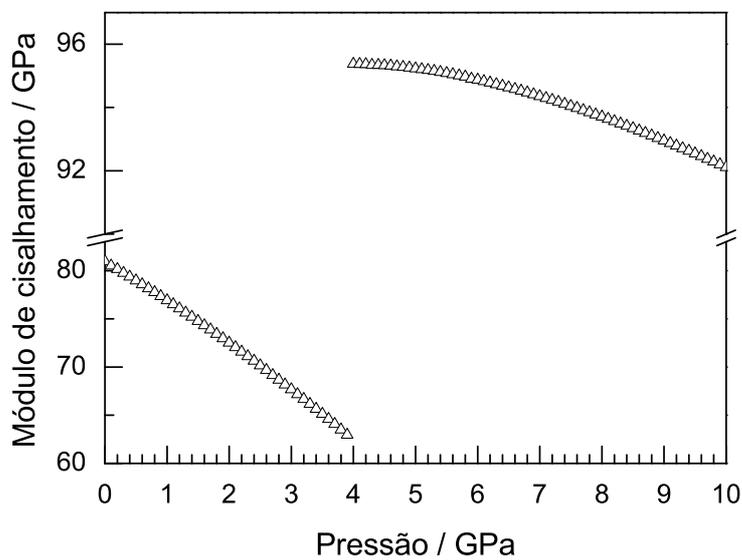


Figura 4.9: Módulo de cisalhamento simulado para o composto $\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$ em função da pressão.

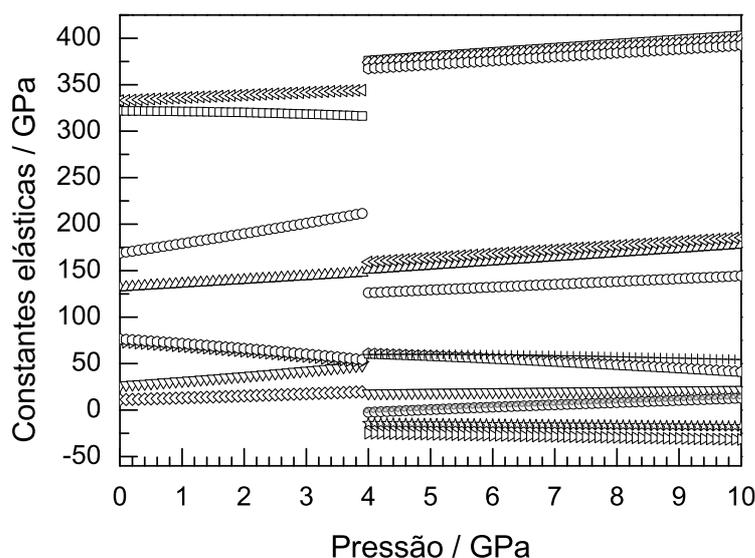


Figura 4.10: Dependência da pressão das constantes elásticas simuladas para o composto $\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$ em função da pressão.

4.3 Transição de fase estrutural do composto $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ e predição de suas propriedades sob variação de pressão

Nesta seção apresentaremos os resultados obtidos a partir da modelagem do composto $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$. Estes resultados compreendem o ajuste de um potencial de Buckingham que minimize a energia da rede e descreva a fase à pressão e temperatura ambiente. Depois, a caracterização da transição de fase estrutural que este composto sofre sob influência da pressão, marcando o ponto para o qual a transição ocorre. Finalmente, de posse do potencial, predizemos algumas propriedades do composto em função da pressão.

4.3.1 Obtenção dos potenciais interiônicos

Infelizmente, não havia disponível, até nosso conhecimento, um potencial que tratasse a interação entre o antimônio pentavalente e o oxigênio. Assim o potencial para

esta interação teve que ser obtido. Entretanto, o íon Sb^{5+} é de tamanho semelhante ao Ta^{5+} , o que levou a um composto com fator de tolerância semelhante. Isto nos levou a crer em uma proximidade entre as propriedades dos compostos. Este fato é válido do ponto de vista estrutural, uma vez que o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ apresenta as mesmas TFE's e fases do $\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$ em temperaturas próximas. Assim, para obtermos esse potencial, assumimos os dados estruturais do $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ com o potencial Ta-O e o modificamos

Tabela 4.3: Potenciais interiônicos de curto alcance para o composto $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$.

Buckingham	A (eV)	ρ (Å)	C (eVÅ ⁶)	Referências
$\text{Ba}^{2+} - \text{O}^{2-}$	4818,416	0,3067	0,00	[49]
$\text{Bi}^{3+} - \text{O}^{2-}$	49529,350	0,2223	0,00	[49]
$\text{Sb}^{5+} - \text{O}^{2-}$	1480,529	0,3585	0,00	Este trabalho
$\text{O}^{2-} - \text{O}^{2-}$	9547,960	0,2192	32,00	[49]
Potencial harmônico	k (eVÅ ⁻²)	Y ($ e $)		
Ba^{2+}	34,05	1,831		[49]
Bi^{3+}	349,55	-5,510		[49]
Sb^{5+}	5916,77	-4,596		Este trabalho
O^{2-}	6,30	-2,040		[49]

para ajustar os dados à temperatura ambiente do $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ e que fornecesse uma TFE quando a pressão fosse incrementada. A Tabela 4.3, mostra os potenciais assumidos para a modelagem do composto. A confiabilidade do potencial pode ser avaliada pela comparação dos dados estruturais para pressão e temperatura ambiente, como mostra a Tabela (4.4).

Tabela 4.4: Comparação entre os valores experimentais e calculados para os parâmetros de rede e posições atômicas do oxigênio no composto $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ à pressão e temperatura ambiente.

Parâmetros	$R\bar{3}$		
	Valor exp.	Valor cal.	Erro (%)
a	6,0572	6,0573	0,00
c	14,7813	14,8226	0,28
Coordenadas Fracionais			
O_x	0,5196	0,5123	-1,40
O_y	-0,0240	-0,0260	-0,20
O_z	0,2438	0,2437	-0,04

4.3.2 Transição de fase estrutural sob variação de pressão

O procedimento adotado para investigar a TFE sob variação de pressão no $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ foi o mesmo empregado no $\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$, ou seja, primeiramente relaxou-se todos os átomos da célula unitária no grupo espacial de menor simetria, $P1$, além de verificar a diferença entre as entalpias de formação das redes.

Pode-se observar da Figura (4.11a), utilizando as simulações com grupo $P1$, um comportamento semelhante aquele do $\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$. Em outras palavras, os parâmetros de rede passam a ser diferentes a, aproximadamente, 3,6 GPa. Os ângulos também mostram essa diferença, conforme podemos observar na Figura (4.11b).

Como já sabemos da existência de uma transição de fase e da pressão em que ocorre esta transição, é necessário também que tenhamos certeza que a simetria que o composto assume após este ponto seja realmente a monoclinica $I2/m$. Para isso simulamos as duas fases a temperatura ambiente, com as posições atômicas dadas em [16]. Aumentamos a pressão de 0 à 10 GPa e calculamos a diferença entre as entalpias encontradas. O resultado, mostrado na Figura (4.12), mostra claramente que a transição ocorre para 3,6 GPa entre as fases $R\bar{3}$ e $I2/m$.

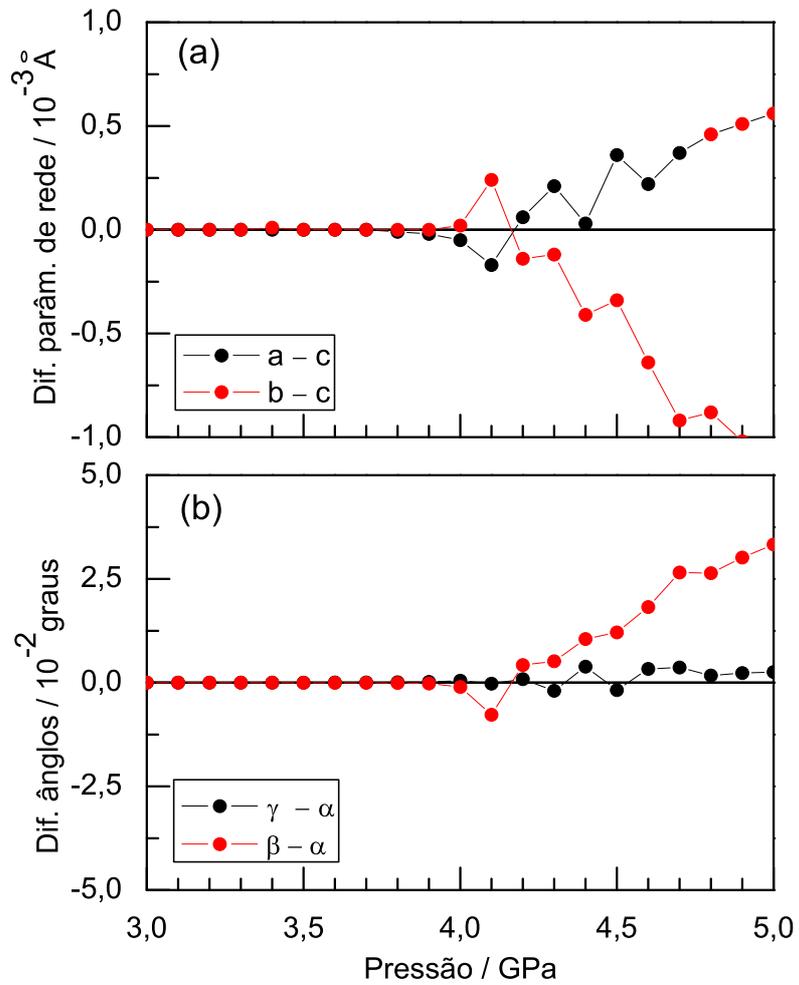


Figura 4.11: Depend\u00eancia com a press\u00e3o da diferen\u00e7a entre os par\u00e2metros de rede (a) e dos \u00e2ngulos (b) da c\u00e9lula unit\u00e1ria do composto $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ livre de simetria.

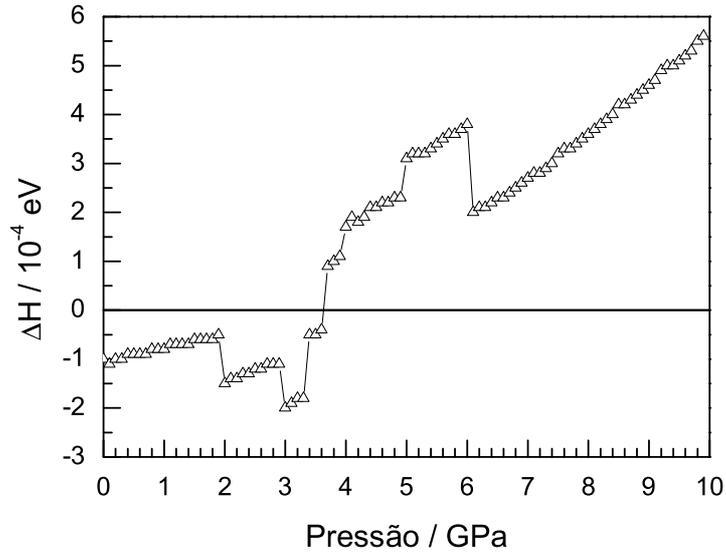


Figura 4.12: Diferença entre as entalpias de formação de rede nas fases $R\bar{3}$ e $I2/m$ do composto Ba_2BiSbO_6 em função da pressão.

4.3.3 Propriedades estruturais simuladas

Para o composto em questão, adotamos os mesmos procedimentos realizados para o cálculo dos observáveis do Ba_2BiTaO_6 . O comportamento dos parâmetros de rede para as duas fases, $R\bar{3}$ e $I2/m$, é mostrado na Figura (4.13) e segue dentro das previsões feitas experimentalmente.

Na simulação dos ângulos de rotações dos octaedros (ver Figura (4.14)), assim como realizado para o Ba_2BiTaO_6 , o ângulo também aumenta a medida que a pressão aumenta sobre o composto. Fato semelhante foi encontrado experimentalmente [16] quando a temperatura é decrementada.

Através da Figura (4.14), podemos observar que também ocorre uma pequena descontinuidade, agora de $0,12^\circ$.

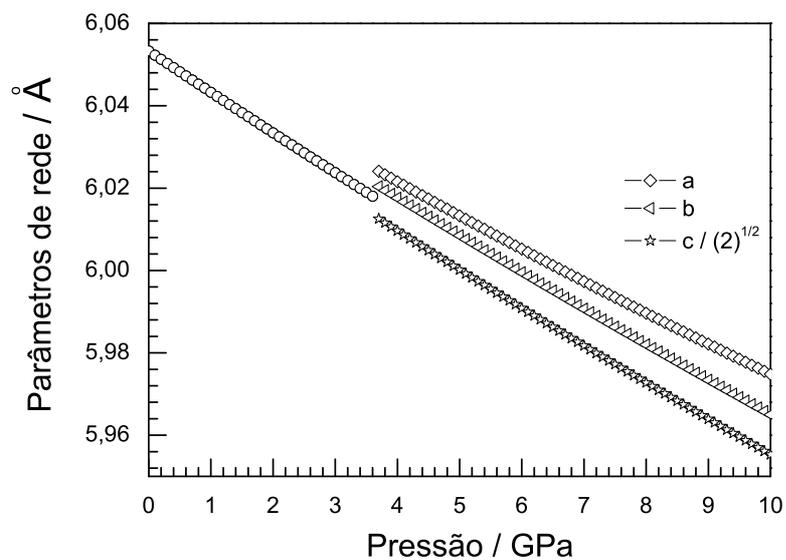


Figura 4.13: Parâmetros de rede simulados para o composto Ba₂BiSbO₆ em função da pressão.

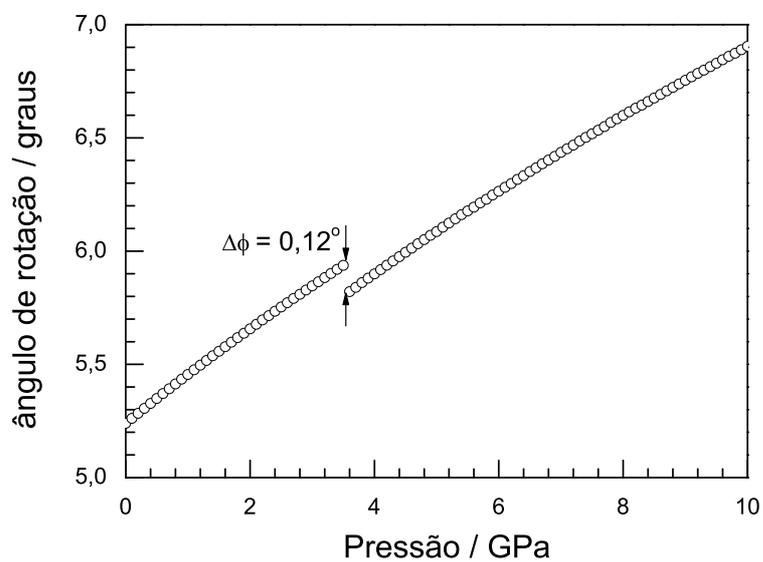


Figura 4.14: Ângulo de rotação simulado para o composto Ba₂BiSbO₆ em função da pressão.

4.3.4 Predição das propriedades de *bulk*

Agora, conhecendo-se o ponto de transição, podemos prever as mesmas propriedades que para o $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$. Os resultados da simulação destes parâmetros têm valores próximos daqueles encontrados para o $\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$, dadas as semelhanças entre os íons Ta^{5+} e Sb^{5+} .

Para o módulo de *bulk*, dado na Figura (4.15) é observado uma descontinuidade leve, assim como observado para o $\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$. Novamente, acreditamos que este comportamento é obtido em função da pouca variação do volume na TFE (Figura (4.16)). Lufaso *et al* [17] observaram uma leve descontinuidade no volume ($\sim 1\text{\AA}^3$) na transição.

A Figura (4.17), mostra a simulação para o módulo de Young. Assim como para o $\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$, há o colapso das componentes x e y na fase romboedral para a pressão crítica. Assim, a TFE é novamente bem marcada pelo módulo de Young.

Outras propriedades de *bulk* que nos possibilitam identificar a TFE são a velocidade de propagação do som (Figura (4.18)), o módulo de cisalhamento (Figura (4.19)) e as constantes elásticas (Figura (4.20)), cujos comportamentos são semelhantes àqueles do $\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$.

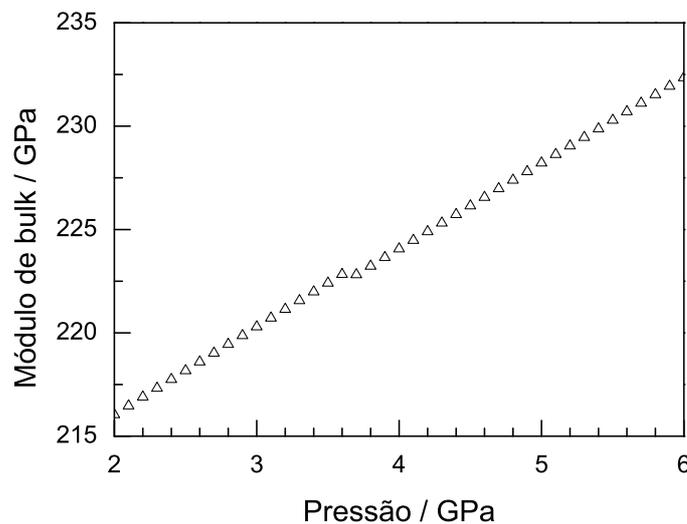


Figura 4.15: Módulo de *bulk* simulado para o composto $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ em função da pressão.

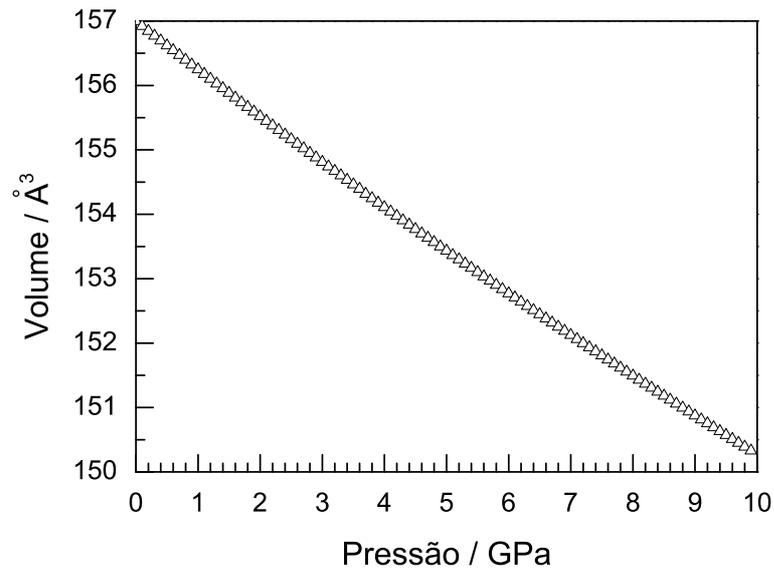


Figura 4.16: Volume simulado para o composto Ba₂BiSbO₆ em função da pressão.

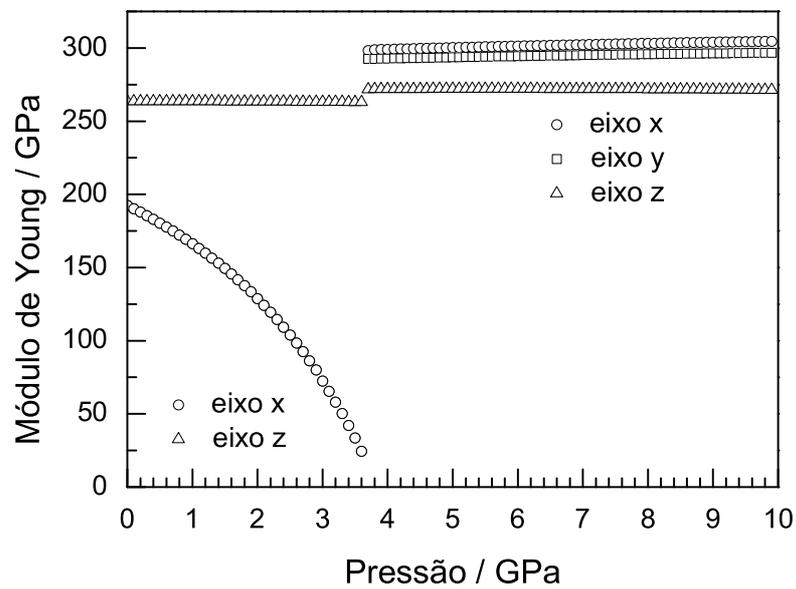


Figura 4.17: Módulo de Young simulado para o composto Ba₂BiSbO₆ em função da pressão.

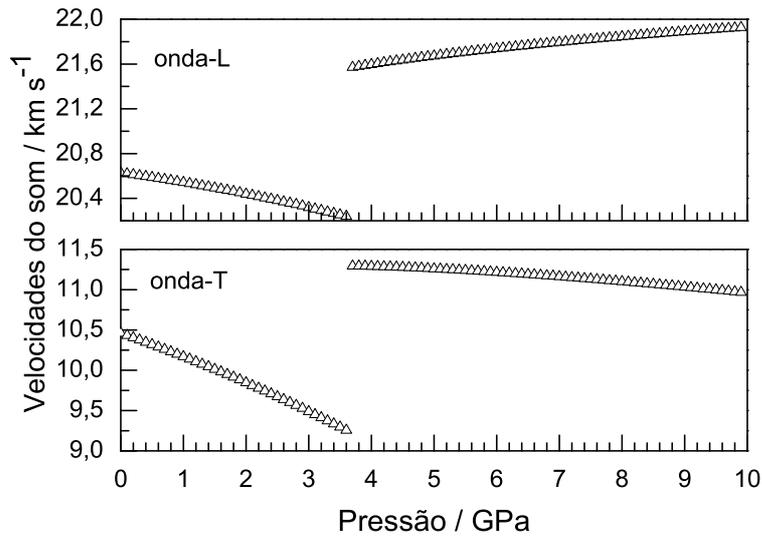


Figura 4.18: Velocidade de propagação do som simulado para o composto $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ em função da pressão.

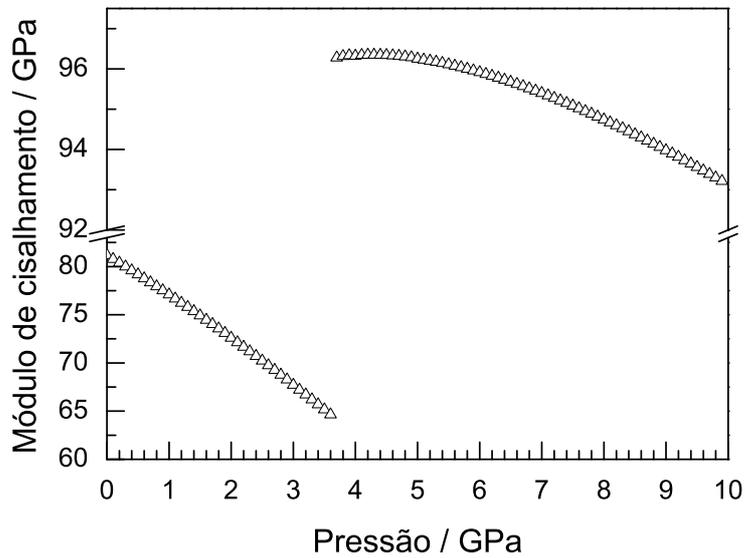


Figura 4.19: Módulo de cisalhamento simulado para o composto $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ em função da pressão.

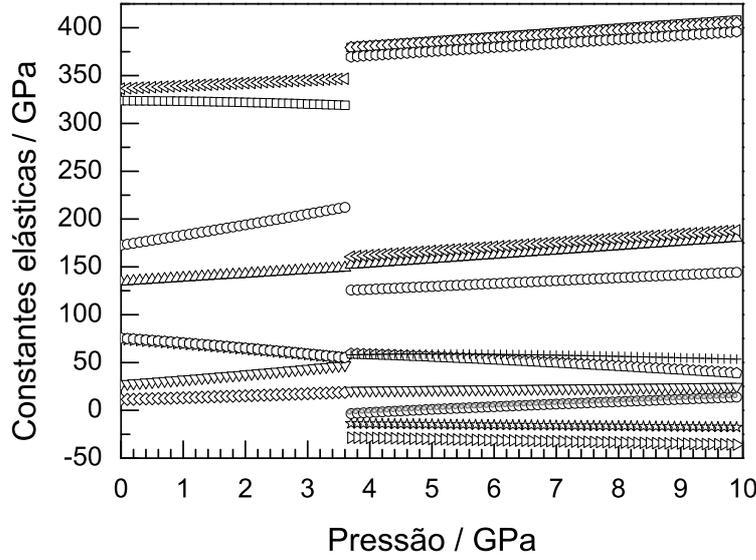


Figura 4.20: Dependência com a pressão das constantes elásticas simuladas para o composto $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ em função da pressão.

4.4 Análise das constantes dielétricas e fônons em função da carga e da constante de mola do íon oxigênio

A seguir apresentamos uma análise da dependência da constante dielétrica e fônons com k e Y do íon oxigênio. Conforme a Equação (2.13) a polarizabilidade depende de duas variáveis: a constante de mola da interação núcleo-casca k e a carga da casca dos íons Y .

A dependência das constantes dielétricas em relação com a constante de mola para vários valores de carga da casca para o composto $\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$ é mostrada na Figura (4.21). Podemos observar que, quanto maior o valor de k , menor será o valor médio da constante dielétrica, assim como esta cresce quando a carga da casca cresce em módulo.

No entanto, medidas experimentais mostram que o composto $\text{Ba}_2\text{Bi}^{III}\text{Bi}^V\text{O}_6$ [53] possui constante dielétrica em torno de 32. Assim, apesar do $\text{Ba}_2\text{Bi}^{III}\text{Bi}^V\text{O}_6$ possuir covalência considerável (ele é semicondutor) e um fator de tolerância menor, esperava-se valores maiores para a constante dielétrica média do $\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$. Assim, o valor exato

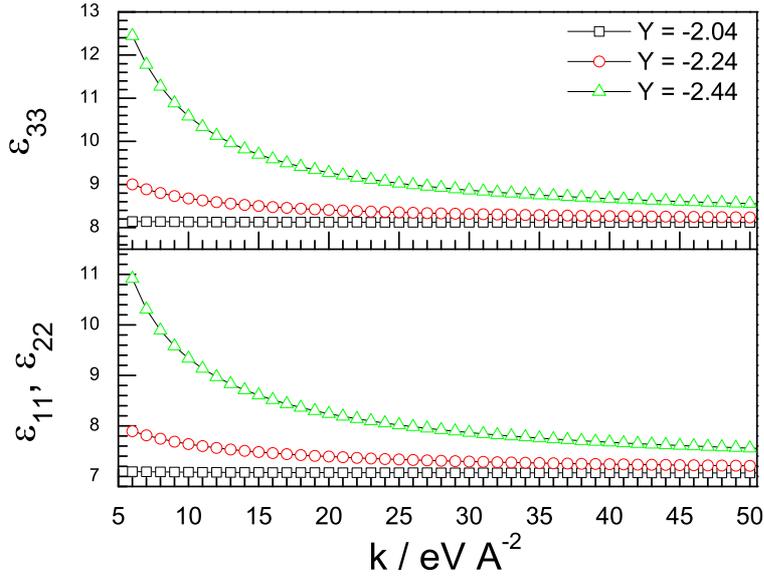


Figura 4.21: Dependência da constante dielétrica do composto $\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$ com a constante da mola do íon oxigênio para vários valores da carga casca.

de k e Y só poderão ser definitivamente definidos quando valores experimentais forem obtidos para a constante dielétrica do $\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$.

Como podemos ver, é possível sintonizar o número de onda do estiramento Ta–O. Para o $\text{Ba}_2\text{Bi}^{III}\text{Bi}^V\text{O}_6$, esse fônon é observado em 570 cm^{-1} . Assumindo uma relação harmônica e analisando as massas dos íons Ta e Bi, esperamos que o estiramento Ta–O seja observado no espectro Raman por volta de 610 cm^{-1} . Observa-se ainda que o número de onda do fônon cresce polinomialmente, como mostra a Figura (4.23), com ordem 3, aproximadamente. Esse ajuste fornece uma constante de mola $k = 33$ para termos $\nu = 610 \text{ cm}^{-1}$.

Para os fônons, o comportamento é inverso, sendo sua dependência da constante de mola para vários valores da carga da casca dada na Figura (4.22).

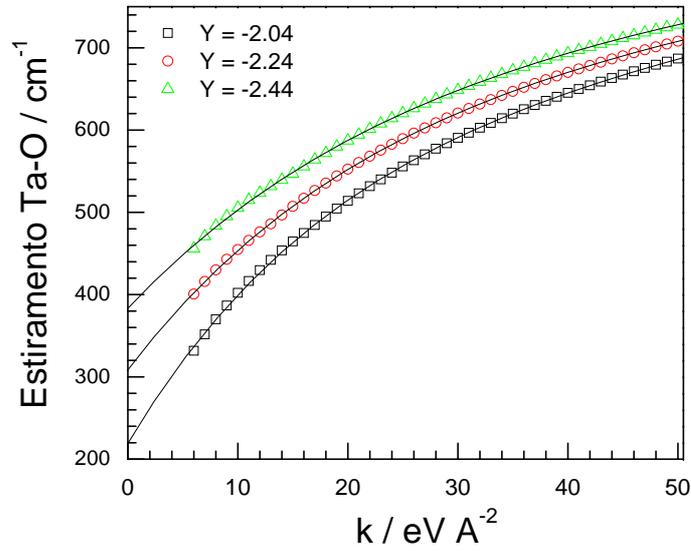


Figura 4.22: Dependência do fônon Ta–O do composto $\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$ com a constante da mola do íon oxigênio para vários valores da carga casca.

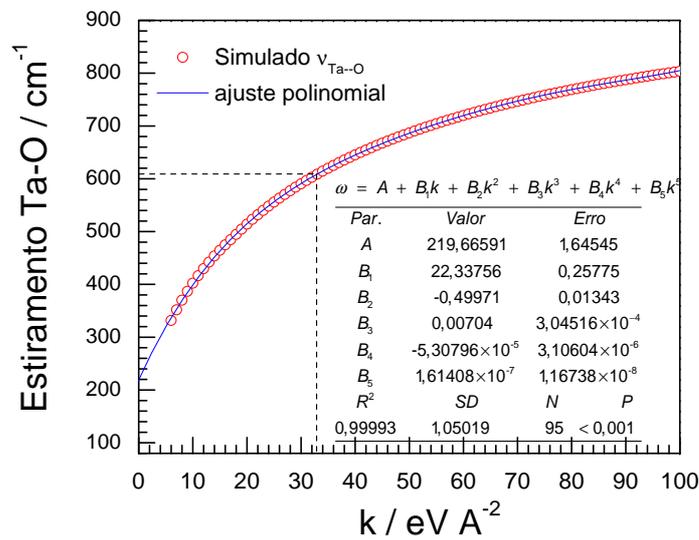


Figura 4.23: Ajuste para o fônon Ta–O simulado em função da constante da mola do íon oxigênio para o composto $\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$ para $Y = -2,44$.

4.5 Predição da estrutura cristalina da perovskita ordenada $\text{Ba}_2\text{BiNbO}_6$

É certo que o $\text{Ba}_2\text{BiNbO}_6$ não apresenta estudos experimentais. Então, sua modelagem implica, principalmente, em gerar uma estrutura para a fase cristalina à temperatura e pressão ambiente. Para tanto, aplicamos o software SPuDS (*Structure Prediction Diagnostic Software*) [54, 55], comumente utilizado para gerar valores iniciais de estruturas cristalinas de perovskitas complexas. Estes valores iniciais serviram de entrada para a minimização da estrutura partindo de potenciais conhecidos na literatura para a interação Nb–O.

O software SPuDS é um programa desenvolvido para prever a estrutura cristalina de perovskitas, incluindo àquelas distorcidas devido à rotações dos octaedros. Resumidamente, este programa distorce a estrutura de um composto que é dado como arquivo de entrada de forma a minimizar o índice global de instabilidade, para poder manter os octaedros rígidos. Logo, as duas variáveis que permitem um bom ajuste do software são o tamanho dos octaedros e a magnitude das distorções provocadas pelas rotações destes octaedros. Apesar da predição estrutural, o SPuDS possui algumas limitações, sendo a principal delas, o fato de poder manter somente até 4 cátions diferentes na mesma estrutura.

O método usado para o cálculo feito pelo software de programação SPuDS consiste, basicamente, em otimizar as dimensões da célula unitária e de todos os parâmetros posicionais livres através do modelo de valência das ligações proposto por Brown [56], que é usado para descrever quantitativamente as ligações em sólidos iônicos. A valência destas ligações, s_{ij} , é associada às interações cátion-ânion através da equação

$$s_{ij} = \exp\left[\frac{(R_{ij} - d_{ij})}{B}\right], \quad (4.1)$$

onde d_{ij} é a distância cátion-ânion, B é um parâmetro empírico que pode ser considerado como uma constante universal com um valor de 0,37 e R_{ij} é calculado também empiricamente para cada par cátion-ânion. Para o cálculo da valência atômica, $V_{i(\text{calc})}$, entre os íons A, B, B' e X, o software executa uma soma de cada ligação individualmente para

cada íon

$$V_{ij} = \sum_j s_{ij}. \quad (4.2)$$

Sendo que esta soma é modificada quando ocorrem mudanças na magnitude das distorções provocadas pelas rotações dos octaedros.

Por fim, para que seja encontrada a estrutura otimizada é necessário que o software minimize a diferença entre cada valência, a calculada ($V_{i(calc)}$) e a encontrada em seu estado normal de oxidação ($V_{i(ox)}$)

$$d_i = V_{i(ox)} - V_{i(calc)}, \quad (4.3)$$

onde d_i , é denominado fator de discrepância da rede e mede tensões na rede do composto. Encontrado o fator de discrepância da rede, é necessário que seja verificada a estabilidade total da estrutura fazendo uma comparação entre a valência das ligações calculadas e as ideais. Isto é verificado através de um índice de instabilidade global (GII) [57], que é calculado da seguinte forma

$$GII = \left[\frac{\sum_{i=1}^N (d_i^2)}{N} \right]^{1/2}, \quad (4.4)$$

onde N é o número de átomos na célula unitária de simetria. Este índice é otimizado sucessivas vezes até ser $< 0,1$ u. v. (unidade de valência).

Tabela 4.5: Índice global para sete estruturas calculadas pelo SPuDS para o Ba_2BiNbO_6 .

Grupo espacial	GII
$Pn\bar{3}$	0,09005
$P2_1/n$	0,00128
$R\bar{3}$	0,00011
$I2/m$	0,01098
$P4/mnc$	0,04390
$I4/m$	0,04390
$Fm\bar{3}m$	0,28345

A Tabela (4.5) mostra o índice global para as sete estruturas calculadas pelo SPUDS para a perovskita Ba_2BiNbO_6 . Como podemos ver, aquela que apresenta o

menor índice à temperatura ambiente é a simetria $R\bar{3}$. Este fato era esperado dada a proximidade dos fatores de tolerância para esta perovskita com relação ao da $\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$. Assim, assumimos que à temperatura ambiente a perovskita $\text{Ba}_2\text{BiNbO}_6$ é romboédrica. Os parâmetros de rede iniciais para este composto são dados na Tabela (4.6). Os parâmet-

Tabela 4.6: Parâmetros estruturais iniciais para a fase romboédrica da perovskita $\text{Ba}_2\text{BiNbO}_6$ obtidos pelo SPuDS à temperatura ambiente.

Parâmetros da rede		Valores calculados		
$a / \text{Å}$		6,081		
α / graus		59,0995°		
		Coordenadas		
Íon	Sítio	x	y	z
Ba	$2c$	0,2500	0,2500	0,2500
Bi	$1a$	0,0000	0,0000	0,0000
Nb	$1b$	0,5000	0,5000	0,5000
O	$6f$	-0,2133	-0,3309	0,2727

ros dados na Tabela (4.6) serviram de entrada para a minimização da estrutura usando os potenciais mais empregados na literatura para a interação Nb-O, que são dados na Tabela 4.7. Os potenciais de Buckingham da Tabela (4.7) foram retirados de dois trabalhos (Pirovano *et al*, 2001 [49]; Jackson *et al*, 2005 [58]), e estão divididos em dois grupos, um que apresenta somente interações *casca-casca* entre todos os seus íons, potenciais (b) e (c); e outro de potenciais que apresentam interações *casca-casca* entre os íons $\text{Ba}^{2+} - \text{O}^{2-}$, $\text{Bi}^{3+} - \text{O}^{2-}$ e $\text{O}^{2-} - \text{O}^{2-}$ e interação *núcleo-casca* entre os íons $\text{Nb}^{5+} - \text{O}^{2-}$, potenciais (a) e (d). Os potenciais para as interações dos íons Ba e Bi são iguais as anteriores. O íon Nb^{5+} pode ser considerado como íon rígido, pois a constante da mola da ligação núcleo-casca do nióbio (potenciais (b) e (c)) é muito grande.

Dada as semelhanças entre os fatores de tolerância entre os compostos $\text{Ba}_2\text{BiNb}^{5+}\text{O}_6$ e $\text{Ba}_2\text{BiTa}^{5+}\text{O}_6$, imagina-se também que este composto também apresente a fase $I2/m$ quando a pressão é incrementada. Logo, podemos repetir o mesmo procedimento computacional realizado para $\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$ e $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$.

Tabela 4.7: Potenciais iônicos de curto alcance para o composto Ba₂BiNbO₆.

Conjunto	Buckingham	A (eV)	ρ (Å)	C (eVÅ ⁶)	Referências
(a)	Nb ⁵⁺ <i>nucleo</i> – O ²⁻ <i>casca</i>	1425,000	0,3650	0,00	[58]
	O ²⁻ <i>casca</i> – O ²⁻ <i>casca</i>	22764,000	0,1490	27,88	[58]
(b)	Nb ⁵⁺ <i>casca</i> – O ²⁻ <i>casca</i>	1796,300	0,3460	0,00	[49]
	O ²⁻ <i>casca</i> – O ²⁻ <i>casca</i>	22764,000	0,1490	27,88	[58]
(c)	Nb ⁵⁺ <i>casca</i> – O ²⁻ <i>casca</i>	1796,300	0,3460	0,00	[49]
	O ²⁻ <i>casca</i> – O ²⁻ <i>casca</i>	9547,960	0,2192	32,00	[49]
(d)	Nb ⁵⁺ <i>nucleo</i> – O ²⁻ <i>casca</i>	1425,000	0,3650	0,00	[58]
	O ²⁻ <i>casca</i> – O ²⁻ <i>casca</i>	9547,960	0,2192	32,00	[49]
	Potencial harmônico	k (eVÅ ⁻²)	Y ($ e $)		
(a)	O ²⁻	103,07	-2,811		[58]
(b)	Nb ⁵⁺	1358,58	-4,497		[49]
	O ²⁻	103,07	-2,811		[58]
(c)	Nb ⁵⁺	1358,58	-4,497		[49]
	O ²⁻	6,30	-2,040		[49]
(d)	O ²⁻	6,30	-2,040		[49]

Assim, o principal observável que nos mostrará que realmente houve transição será a diferença da energia de formação da rede. Através da análise desta diferença é que comprovaremos que fase romboédrica é mais estável que a monoclínica. Caso não ocorra a transição de primeira ordem $R\bar{3} \rightarrow I2/m$, devemos supor que o conjunto de potenciais não é bom o suficiente ou a transição não existe. O comportamento das diferenças de entalpias para os quatros conjuntos de potenciais testados são mostrados na Figura 4.24.

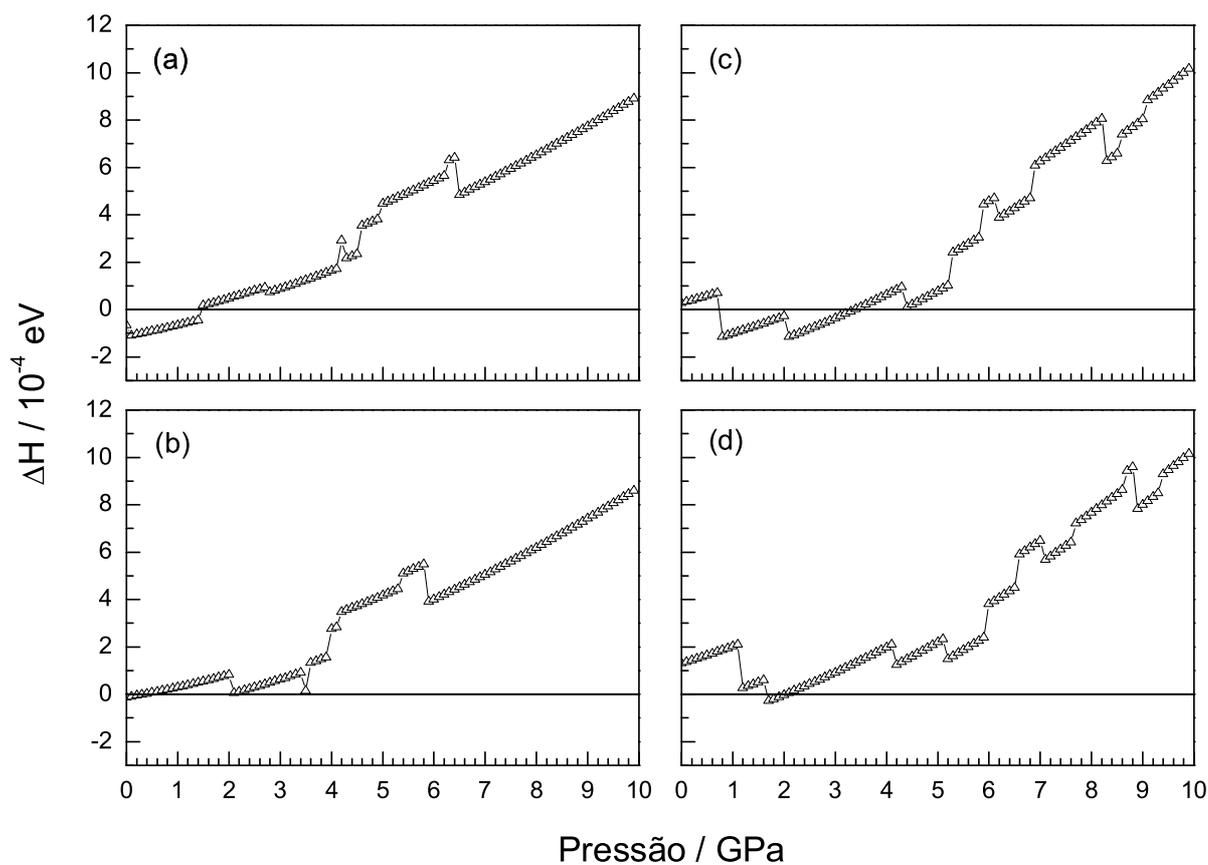


Figura 4.24: Diferença entre as entalpias de formação de rede nas fases $R\bar{3}$ e $I2/m$ do composto $\text{Ba}_2\text{BiNbO}_6$.

Para o gráfico (a), temos que a diferença de energia revela que a estrutura $R\bar{3}$ é mais estável a temperatura ambiente que a $I2/m$ com transição de fase ocorrendo em $\sim 1,4$ GPa; o gráfico (b) também revela que a temperatura ambiente a fase romboedral é

mais estável que a monoclinca, porém a transição de fase estrutural ocorre em $\sim 0,4$ GPa; o gráfico (c) mostra que a fase monoclinca é mais estável à temperatura ambiente que a romboédrica e que nas proximidades de $0,7$ GPa há transição $I2/m \rightarrow R\bar{3}$ e que ocorre nova transição em $\sim 3,4$ GPa de $R\bar{3} \rightarrow I2/m$. Como este tipo de comportamento não foi observado para outros compostos desta família, provavelmente o potencial testado não é o indicado para modelar o composto. No gráfico (d), é observado o mesmo comportamento obtido no conjunto (c).

Como a simulação que melhor descreveu a transição de fase foi a realizada em (a), torna-se necessário que calculemos seus parâmetros de rede induzidos pela pressão para verificar se o mesmo comportamento estrutural é observado. A Figura (4.25) mostra que tanto os parâmetros de rede quanto os ângulos se mantêm iguais até aproximadamente $0,8$ GPa, após este ponto ocorre uma divergência em ambos os observáveis o que demonstra a TFE. Este último resultado comprova que realmente o conjunto de potenciais testado em (a) é sensível a uma transição de fase, apesar da discrepância entre os pontos de transição encontrados na simulação para a diferença da energia de formação da rede e o dos parâmetros de rede e ângulos da célula unitária.

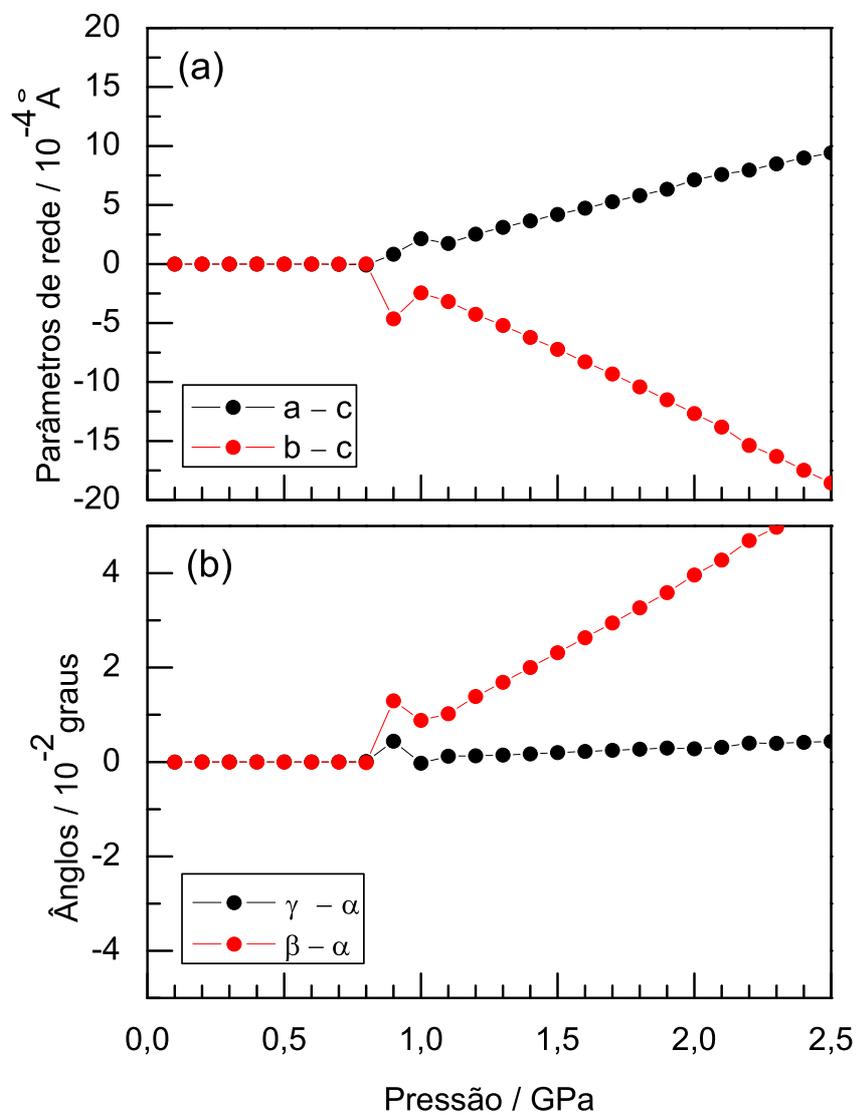


Figura 4.25: Dependência com a pressão da diferença entre os parâmetros de rede (a) e dos ângulos (b) da célula unitária do composto $\text{Ba}_2\text{BiNbO}_6$ livre de simetria.

Capítulo 5

Conclusões e perspectivas

Neste trabalho foi proposta a aplicação de simulações atomísticas para perovskitas complexas com ordenamento do tipo NaCl com estequiometria $\text{Ba}_2\text{BiM}^{5+}\text{O}_6$ onde $\text{M}^{5+} = \text{Ta}^{5+}, \text{Sb}^{5+}$ e Nb^{5+} , a fim de investigar e modelar propriedades de *bulk* destes materiais, sobretudo sob variação de pressão hidrostática.

A perovskita $\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$ foi investigada mediante a adoção de um conjunto de potenciais bem estabelecido na literatura. Esse conjunto de potenciais descreveu muito bem a fase à temperatura ambiente e se mostrou extremamente sensível à transição de fase, identificado a TFE a $\sim 3,9$ GPa, valor praticamente idêntico ao observado experimentalmente. A fase de baixa simetria foi confirmada como monoclinica do tipo $I2/m$, tornando possível a descrição de algumas de suas propriedades. A principal consequência da TFE é o colapso do módulo de Young na pressão crítica. Além disso, há uma baixa descontinuidade do módulo de *bulk* na TFE, provavelmente devido ao fato do volume ficar praticamente inalterado na TFE. As velocidades de propagação do som, tanto longitudinal quanto transversal, e o módulo de cisalhamento, mostraram acentuada descontinuidade na TFE e não há colapso nas componentes da constante elástica.

Para o composto $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ foi ajustado um conjunto de potenciais de Buckingham que descreveu bem as propriedades estruturais deste composto à temperatura ambiente. Este conjunto de potenciais se mostrou sensível à TFE que este composto sofre entre 3 e 4 GPa. De acordo com os resultados, a transição ocorre por volta de 3,6 GPa e a nova simetria é monoclinica com simetria $I2/m$, conforme descrito na literatura.

Com os potenciais, foi possível descrever algumas das propriedades do composto, que apresenta, basicamente, o mesmo comportamento do $\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$.

Para a perovskita $\text{Ba}_2\text{BiNbO}_6$, uma vez que não existe na literatura estudos experimentais sobre o composto, o principal motivo de investigação foram suas propriedades estruturais, sobretudo à temperatura ambiente. Inicialmente, suas posições atômicas, parâmetros de rede e os ângulos da célula unitária foram preditos através do software SPuDS. Depois, esses dados foram utilizados em conjunto com quatro grupos de potenciais. Desses conjuntos dois mostraram uma transição convencional $R\bar{3}\rightarrow I2/m$ para compostos desta família e dois uma seqüência não usual, onde a fase monoclínica é mais estável, sendo portanto, descartados. Como não existem resultados experimentais a respeito deste composto, é difícil podermos afirmar sobre que fases esse composto possui sob variação de pressão e em que pressões devem ocorrer as TFE's. Nós estamos testamos alguns outros potenciais encontrados na literatura para a aprimorar os resultados.

Apesar dos bons resultados estruturais obtidos neste trabalho para os compostos estudados, nossos compostos apresentam constantes dielétricas de aproximadamente 9 e os fônons mais altos são em torno de 338, 359 e 845 cm^{-1} para o $\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$, $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ e $\text{Ba}_2\text{BiNbO}_6$, respectivamente, enquanto na literatura, a perovskita ordenada $\text{Ba}_2\text{BiBi}^{5+}\text{O}_6$ apresenta constante dielétrica estática com magnitude aproximadamente igual a 32 e o fônon correspondente ao estiramento B'-O em torno de 570 cm^{-1} . Esses valores sugerem que a polarizabilidade de nossas simulações não está completamente definida, apesar de estruturalmente termos obtidos bons resultados. Certamente, estudos mais detalhados da carga e constante de mola do modelo de casca do íon oxigênio proverão importantes informações sobre estes materiais. Todavia, essas investigações só poderão ser realizadas após a obtenção de resultados experimentais das constantes dielétricas e fônons destes compostos.

Finalmente, o trabalho proporciona grandes perspectivas de continuidade. Por exemplo, a predição da estrutura do $\text{Ba}_2\text{BiNbO}_6$ utilizando-se algoritmos genéticos ou métodos de primeiro princípios. Pode-se, após ajustar a polarizabilidade dos modelos, calcular o comportamento dos defeitos pontuais gerados na rede em função do fator de tolerância. Esses parâmetros são importantes para o estudo de migração nestas perovskitas.

Além disso, de posse desses potenciais, pode-se utilizando o mesmo software, investigar as transições e propriedades de bulk dos materiais através de dinâmica molecular. Uma alternativa à dinâmica, que custa muito tempo computacional, já está sendo implementada, onde a dilatação da célula devido ao incremento da temperatura é implementada usando-se *stresses* positivos (pressão negativa).

Referências Bibliográficas

- [1] G. Shirane, H. Danner e R. Pepinski, *Physical Review* **105**, 856 (1957).
- [2] A. W. Sleight, J. L. Gilson e P. E. Bierstedt, *Solid State Communication* **17**, 17 (1975).
- [3] B. Batlogg, *Physica B & C* **126B**, 273 (1984).
- [4] X. Zhang e C. R. A. Catlow, *Physica C* **173**, 25 (1991).
- [5] R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, R. Farrow, L. W. Rupp Jr, A. E. White, K. Short, W. F. Peck and T. Kometani. *Nature* **332**, 814 (1988).
- [6] H. Y. Hwang, S. -W. Cheong, P. G. Radaelli, M. Marezio e B. Batlogg, *Physical Review Letters* **75**, 914 (1995).
- [7] K. Ueda, H. Tabata e T. Kawai, *Science* **5366**, 1064 (1998).
- [8] J. C. Walling, R. L. White, *Physical Review B* **11**, 4748 (1974).
- [9] J. J. Neumeier, A. L. Cornelius, J. S. Schilling *Physica B* **4**, 324 (1994).
- [10] S. R. Giblin, I. Terry, S. J. Clark, T. Prokscha, D. Prabhakaran, A. T. Boothroyd, J. Wu e C. Leighton, *Europhysics Letters* **5**, 677 (2005).
- [11] K. S. Bagdasar, G. A. Bogomolo, M. M. Gritsenk, A. M. Kevorkov e A. A. Kaminski, *Kristallografiya* **2**, 415 (1972).
- [12] A. P. Ramirez, *Journal Physics Condensed Matter* **9**, 8171 (1997).

- [13] L. F. Mattheiss, E. M. Gyorgy and D. W. Johnson Jr, *Physical Review B* **37**, 3745 (1988).
- [14] D. E. Cox e A. W. Sleight, *Solid State Communication* **19**, 969 (1976).
- [15] W. T. Fu, *Solid State Communications* **116**, 461 (2000).
- [16] B. J. Kennedy, C. J. Howard, K. S. Knight, Z. M. Zhang e Q. D. Zhou, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **62**, 537 (2006).
- [17] M. W. Lufaso, R. B. Macquart, Y. J. Lee, T. Vogt e H. C. zur Loye, *Journal of Solid State Chemistry* **179**, 917 (2006).
- [18] C. J. Howard e H. T. Stokes, *Acta Crystallographica Section A* **61**, 93 (2005).
- [19] K. S. Wallwork, B. J. Kennedy, Q. D. Zhou, Y. Lee e T. Vogt, *Journal of Solid State Chemistry* **178**, 207 (2005).
- [20] Q. D. Zhou e B. J. Kennedy, *Solid State Communications* **132**, 389 (2004).
- [21] Q. D. Zhou e B. J. Kennedy, *Solid State Sciences* **7**, 287 (2005).
- [22] J. D. Gale, **General utility lattice program**, V. 3.0, 141p.
- [23] J. D. Gale, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* **93**, 629 (1997).
- [24] J. D. Gale, *Zeitschrift fur Kristallographie* **220**, 552 (2005).
- [25] Born M., J. E. Mayer *Z. Phys.* **75**, 1 (1932).
- [26] P. P. Ewald, *Ann, Phys.* **64**, 253 1921.
- [27] TOSI, M. P. Cohesion of ionic solids in the born model. *Solid State Physics*, San Diego, v. 16, p. 1-120, 1964.
- [28] Born M., Landér A, *Verhandlungen der Deutschen Phys. Gesellschaft* **21**, (1918).
- [29] Blakemore, J. S. **Solid State Physics**. 2. ed. Cambridge, UK: Cambridge, 1998. 506 p.

- [30] Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D. **Solid State Physics**. Fort Worth: Saunders College, 1976. 826 p.
- [31] B. G. Dick Junior and A. W. Overhauser, *Physical Review* **112**, 90 (1958).
- [32] G. V. Lewis, C. R. A. Catlow, *Journal of Physics C-Solid State Physics* **18**, 1149 (1985).
- [33] Fletcher, R. **Practical Methods of Optimisation**. Nova York: John Wiley, 1980.
- [34] Press, W. H.; Teukolsky, S. A.; Vetterling W. T.; Flannery, B. P. **Numerical Recipes**. 2. ed. Cambridge, UK: Cambridge, 1992.
- [35] J. F. Nye, **Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices** 340p (1985).
- [36] P. M. Woodward, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **53**, 32 (1997).
- [37] P. M. Woodward, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **53**, 44 (1997).
- [38] H. D. Megaw, *Trans. Faraday Soc. A* **42**, 224 (1946).
- [39] A. M. Glazer, *Acta Crystallographica* **28**, 3384 (1972).
- [40] A. M. Glazer, *Acta Crystallographica* **A31**, 756 (1975).
- [41] V. M. Goldschmidt, *Physica*, (1927/28).
- [42] M. T. Anderson, K. B. Greenwood, G. A. Taylor e K. R. Poeppelmeir, *Prog. Solid State Chemistry* **22**, 197 (1993).
- [43] C. J. Howard e H. T. Stokes, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **54**, 782 (1998).
- [44] C. J. Howard, B. J. Kennedy e P. M. Woodward, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **59**, 463 (2003).

- [45] J. C. Tolédano and P. Tolédano, textThe Landau theory of phase transitions: application to structural, incommensurate, magnetic, and liquid crystal systems, World Scientific: Singapore 1987.
- [46] H. T. Stokes, E. H. Kisi, D. M. Hatch e C. J. Howard, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **58**, 934 (2002).
- [47] G. Burns e A. M. Glazer, textSpace Group for Solid State Scientist ACADEMIC PRESS, 1978.
- [48] C. R. A. Catlow, C. M. Freman, M. S. Islam, R. A. Jackson, M. Leslie, S. M. Tomlinson, *Philosophical Magazine A-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties* **58**, 123 (1988).
- [49] C. Pirovano, M. S. Islam, R.- N. Vannier, G. Nowogrocki e G. Mairesse, *Solid State Ioncs* textbf140, 115 (2001).
- [50] K. S. Wallwork, B. J. Kennedy, Q. Zhou, Y. Lee e T. Vogt, *Journal of Solid State Chemistry* **178**, 207 (2005).
- [51] C. Tealdi, M. S. Islam, L. Malavasia e G. Flora, *Journal of Solid State Chemistry* **177**, 4359 (2004).
- [52] C. Milanese, V. Buscaglia, F. Maglia e H. A. -Tamburini, *Chemicals Matterials* **16**, 1232 (2004).
- [53] Ricardo P. S. M. Lobo E Francois Gervais, *Solid State Communications* **98**, 61 (1996).
- [54] M. W. Lufaso e P. M. Woodward, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **57**, 725 (2001).
- [55] M. W. Lufaso, P. W. Barnes e P. M. Woodward, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **62**, 397 (2006).
- [56] I. D. Brown, *Chemical Society Reviews* **7**, 359 (1978).

- [57] A. Salinas-Sanchez, J. L. Garcia-Munoz, J. Rodriguez-Carvajal, R. Saez-Puche e J. L. Martinez, *Journal Solid State Chemistry* **100**, 201 (1992).
- [58] R. A. Jackson e M. E. G. Valério, *Journal Physics: Condensed Materials* **17**, 837 (2005).

Apêndice A

Artigos resultantes deste trabalho

Em decorrência do trabalho de dissertação, o seguinte artigo foi aceito para publicação no periódico *Computational Materials Science*

1. E. F. V. Carvalho, C. W. A. Paschoal and E. M. Diniz, Behavior of the elastic and mechanical properties of $\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$ compound under pressure changes. (anexo ao final do trabalho).