

UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL  
CAMPUS REALEZA  
CURSO DE FÍSICA - LICENCIATURA

Saene Viceli

**Modelagem computacional de propriedades  
termodinâmicas de titanato de bário e estrôncio**

Realeza

2023

Saene Viceli

## **Modelagem computacional de propriedades termodinâmicas de titanato de bário e estrôncio**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Física - Licenciatura da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), como requisito para obtenção do título de Licenciada em Física.

Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

Física - Licenciatura

Orientador: Clóvis Caetano

Realeza

2023

## **Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS**

Viceli, Saene  
Modelagem computacional de propriedades  
termodinâmicas de titanato de bário e estrôncio / Saene  
Viceli. -- 2023.  
58 f.:il.

Orientador: Professor Doutor Clóvis Caetano

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) -  
Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de  
Licenciatura em Física, Realeza, PR, 2023.

1. BST. 2. Perovskitas. 3. Ligas. 4. Modelagem  
Computacional. 5. GQCA. I. Caetano, Clóvis, orient. II.  
Universidade Federal da Fronteira Sul. III. Título.

Saene Viceli

## **Modelagem computacional de propriedades termodinâmicas de titanato de bário e estrôncio**

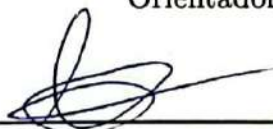
Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Física - Licenciatura da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), como requisito para obtenção do título de Licenciada em Física.

Trabalho aprovado. Realeza, 19 de dezembro de 2023:



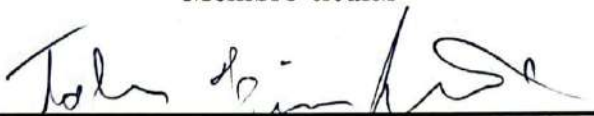
---

**Clóvis Caetano**  
Orientador



---

**Hudson Loch Haskel**  
Membro titular



---

**Tobias Heimfarth**  
Membro titular

---

**Dennis Fernandes Alves Bessada**  
Membro suplente

Realeza  
2023

*Aos meus pais.*

# Agradecimentos

Ao meu professor e orientador, Dr. Clóvis Caetano, por guiar este trabalho e me fornecer todos os ensinamentos e ajuda necessária, que ultrapassam os limites deste projeto.

À UFFS, pelos recursos disponibilizados e por me proporcionar tantas experiências que permitiram aprendizado e crescimento pessoal.

Aos meus pais, Celso e Paula, pelo amor e apoio incondicional que foram alicerce para esta realização.

Ao Jacob, meu companheiro de vida, por compartilhar cada momento desta trajetória comigo.

Aos meus amigos, Giovani, Kamila, Robison, Silmara e Vanessa, por tornarem a jornada mais leve.

A todos vocês, muito obrigada.

*“São tão remotas as estrelas, que apesar da vertiginosa  
velocidade da luz, elas se apegam e continuam a brilhar  
durante séculos  
Morrem os mundos...Silenciosa e escura,  
Eterna noite cinge-os. Mudas, frias,  
Nas luminosas solidões da altura  
Erguem-se, assim, necrópoles sombrias...  
Mas p’ra nós, di-lo a ciência, além perdura  
A vida, e expande as rútilas magias...  
Pelos sec’los em fora a luz fulgura  
Traçando-lhes as órbitas vazias.  
(...)”*  
*(Euclides da Cunha)*

# Resumo

A liga de titanato de bário e estrôncio,  $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$  ou BST, é um material derivado de uma solução sólida de titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) e titanato de estrôncio ( $\text{SrTiO}_3$ ), que tem sido objeto de extensa investigação nas últimas décadas devido às suas notáveis propriedades, sendo adequado para uma ampla gama de aplicações em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos. Neste trabalho, foram realizados cálculos da energia de rede da liga  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ , utilizando três conjuntos de parâmetros interatômicos. Esses cálculos foram combinados com o método estatístico da Aproximação Quase-Química Generalizada (GQCA), a fim de investigar as propriedades termodinâmicas da liga BST. Através desse método, foi possível determinar as constantes de rede dos compostos puros e da liga, ambos em suas fases cúbicas. Além disso, foram construídas as curvas da energia livre em função da composição e da temperatura da liga, bem como o seu diagrama de fases. Com base nesses dados, verificou-se que a liga BST apresenta separação de fase em baixas temperaturas, o que está em concordância com dados de outros autores. Os resultados apontam que a metodologia empregada é promissora para o estudo da estabilidade de outras ligas de perovskitas.

**Palavras-chave:** BST; Perovskitas; Ligas; Modelagem Computacional; GQCA.



# Abstract

Barium strontium titanate alloy,  $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$  or BST, is a material derived from a solid solution of barium titanate ( $\text{BaTiO}_3$ ) and strontium titanate ( $\text{SrTiO}_3$ ). It has been the subject of extensive research in recent decades due to its extraordinary properties, making it suitable for a wide range of applications in electronic and optoelectronic devices. In this study, calculations of the lattice energy of the  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  alloy were performed, employing three sets of interatomic parameters. These calculations were combined with the statistical method of Generalized Quasi-Chemical Approximation (GQCA) to investigate the thermodynamic properties of the BST alloy. Through this method, it was possible to determine the lattice constants of both the pure compounds and the alloy, all in their cubic phases. Additionally, curves of the free energy as a function of composition and temperature of the alloy, as well as its phase diagram, were constructed. Based on these data, it was observed that the BST alloy undergoes phase separation at low temperatures, in accordance with findings from other authors. The results indicate that the employed methodology holds promise for studying the stability of other perovskite alloys.

**Keywords:** BST; Perovskites; Alloys; Computational Modeling; GQCA.

# Sumário

1	<b>INTRODUÇÃO</b>	11
2	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	13
2.1	Estrutura Cristalina	13
2.2	Estrutura Perovskita	14
2.3	Potenciais Interatômicos	15
2.4	Termodinâmica de Ligas Pseudobinárias	17
2.5	Modelos estatísticos para o estudo de ligas	20
2.5.1	Modelo de Solução Ideal	20
2.5.2	Modelo de Solução Regular	21
2.5.3	Aproximação Quase-Química	22
2.5.4	Aproximação Quase-Química Generalizada	23
3	<b>METODOLOGIA</b>	25
3.1	Cálculos preliminares para compostos puros	25
3.2	Cálculos envolvendo os <i>clusters</i> da liga	26
3.3	Análise termodinâmica da liga	27
3.4	Comparação com resultados da literatura	27
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	28
4.1	Constante de rede dos compostos puros	28
4.2	Constante de rede da liga	28
4.3	Energia livre de mistura	30
4.4	Diagrama de fases	31
5	<b>CONCLUSÕES</b>	34
	<b>REFERÊNCIAS</b>	35
	<b>APÊNDICES</b>	38
	<b>APÊNDICE A – DEMONSTRAÇÃO DO MODELO DE SOLUÇÃO IDEAL</b>	39
	<b>APÊNDICE B – DEMONSTRAÇÃO DO MODELO DE SOLUÇÃO REGULAR</b>	41

APÊNDICE C – DEMONSTRAÇÃO DA APROXIMAÇÃO QUASE-QUÍMICA . . . . .	44
APÊNDICE D – DEMONSTRAÇÃO DA APROXIMAÇÃO QUASE-QUÍMICA GENERALIZADA . . . . .	48
APÊNDICE E – CONFIGURAÇÕES NÃO EQUIVALENTES DA LIGA . . . . .	52
APÊNDICE F – DADOS OBTIDOS PARA A LIGA . . . . .	54

# 1 Introdução

Materiais com estrutura perovskita têm sido objeto de extensa investigação nas últimas décadas devido às suas notáveis propriedades. O titanato de chumbo ( $\text{PbTiO}_3$ ) representa um exemplo proeminente dessa classe, amplamente estudado por suas propriedades excepcionais, incluindo comportamento ferroelétrico, dielétrico, piezoelétrico, entre outras (CHOUDHARY *et al.*, 2023). O  $\text{PbTiO}_3$  é um composto constituinte das cerâmicas piezoelétricas de titanato de zirconato de chumbo,  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  ou PZT, utilizadas em inúmeras aplicações práticas, como transdutores ultrassônicos, sensores infravermelhos, capacitores ferroelétricos, dentre muitas outras. No entanto, devido à natureza tóxica do chumbo, a utilização de materiais à base desse composto tem sido repensada nos últimos anos, motivada pelas crescentes preocupações ambientais e de saúde pública (BELL; DEUBZER, 2018).

Esse cenário, aliado às apreciáveis características do titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ), direcionou uma atenção mais intensa para a pesquisa desse material. Apesar das propriedades piezoelétricas relativamente inferiores do  $\text{BaTiO}_3$  puro em comparação com o PZT, é possível explorar aprimoramentos com a substituição parcial de átomos de bário por átomos de estrôncio, como demonstrado no estudo teórico de Rusevich *et al.* (2017). A partir de cálculos de primeiros princípios de propriedades da solução sólida de titanato de bário e estrôncio ( $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ), os autores observaram que as propriedades piezoelétricas do  $\text{BaTiO}_3$  melhoram quando os átomos de bário são substituídos gradualmente por átomos de estrôncio. Essa previsão teórica foi corroborada por estudos experimentais mais recentes desenvolvidos pelos mesmos autores (RUSEVICH *et al.*, 2019). Neste contexto, os materiais à base de  $\text{BaTiO}_3$  se tornaram altamente atrativos para substituir as cerâmicas PZT.

O titanato de bário e estrôncio, também conhecido como BST, é uma liga de estrutura perovskita, que apresenta características como alta constante dielétrica, capacidade significativa de armazenamento de carga e boa estabilidade térmica, além da sua temperatura de Curie variar conforme a composição da liga. A variedade e capacidade de customização de suas propriedades, conferem ao BST uma versatilidade impressionante, tornando-o adequado para uma ampla gama de aplicações em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, que incluem, entre outras, a utilização em capacitores, atuadores, transdutores, sistemas de armazenamento de energia e memórias de acesso aleatório dinâmico (DRAM) (BOUBAIA *et al.*, 2021; IRIANI *et al.*, 2023).

Um aspecto importante para aprimorar as propriedades dos materiais e compreender seu comportamento em diferentes condições é a compreensão termodinâmica e a

análise de seus diagramas de fases. A investigação da estabilidade termodinâmica de uma liga com relação à separação de fases é fundamental, uma vez que o conhecimento do estado de equilíbrio sob um conjunto de condições é o ponto de partida na descrição de qualquer fenômeno. A possibilidade de realizar tais análises por meio de cálculos computacionais permite obter boas estimativas das propriedades termodinâmicas, desempenhando um papel significativo na interpretação de resultados experimentais e na orientação do desenvolvimento de materiais para aplicações tecnológicas (KOSTORZ, 2001).

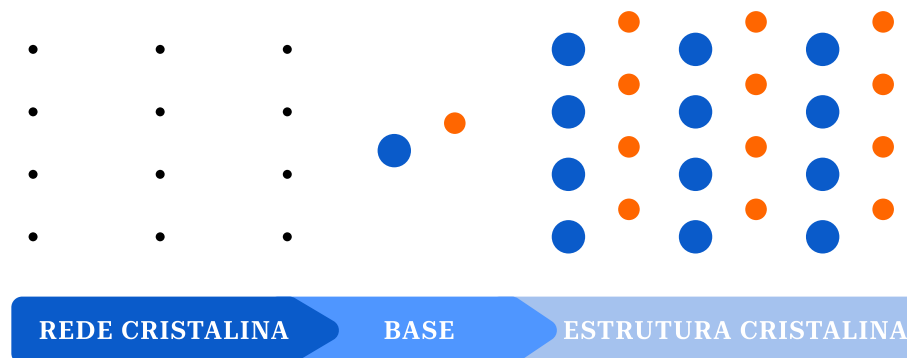
Diante do exposto, esse trabalho visa realizar um estudo das propriedades termodinâmicas da liga de titanato de bário e estrôncio, utilizando cálculos computacionais de energia de rede por meio de potenciais interatômicos associados ao método estatístico da Aproximação Quase-Química Generalizada (GQCA) para a construção do diagrama de fases da liga. Para esse estudo, no [Capítulo 2](#) são abordados conceitos básicos sobre estrutura cristalina e estrutura perovskita, assim como detalhes sobre potenciais interatômicos, fundamentais para a compreensão das interações entre os átomos em uma liga. Neste capítulo também são discutidos aspectos relacionados à termodinâmica de ligas pseudobinárias e aos modelos estatísticos empregados na análise da estabilidade de ligas. No [Capítulo 3](#), são apresentadas informações sobre os cálculos e métodos computacionais empregados. Os resultados e comparações com dados de outras pesquisas são descritos no [Capítulo 4](#), seguido pelo [Capítulo 5](#), onde são discutidas as conclusões derivadas deste estudo.

## 2 Fundamentação Teórica

### 2.1 Estrutura Cristalina

Materiais cristalinos, como a maioria dos semicondutores, são formados a partir de um arranjo periódico de átomos, podendo conter algumas imperfeições e traços de impurezas. Em um cristal ideal, essa ordenação consiste em uma repetição infinita de grupos idênticos de átomos chamados de base. A regularidade na disposição dessas bases é representada por uma estrutura matemática denominada rede cristalina. Desse modo, a estrutura cristalina de um material corresponde à associação de uma base a cada ponto de uma rede cristalina, como ilustrado na [Figura 1](#) (KITTEL, 2013).

Figura 1 – Diagrama da formação de uma estrutura cristalina a partir da associação de uma base de dois átomos a cada ponto de uma rede cristalina.



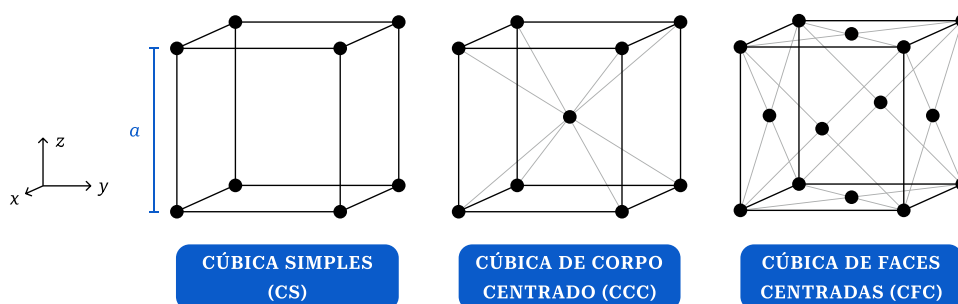
Fonte: Adaptado de Kittel (2013, p.4).

As redes cristalinas podem ser representadas de diversas maneiras, podendo ser bidimensionais, como na [Figura 1](#), ou tridimensionais. No caso tridimensional existem 14 tipos diferentes de rede. O sistema cúbico é um destes tipos e se apresenta de três formas: rede cúbica simples (cs), rede cúbica de corpo centrado (ccc) e rede cúbica de faces centradas (cfc), como ilustradas na [Figura 2](#). A posição dos pontos da rede é especificada pelas coordenadas  $x$ ,  $y$  e  $z$ :

$$\vec{r} = x\vec{a}_1 + y\vec{a}_2 + z\vec{a}_3, \quad (2.1)$$

onde  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$  são os vetores da rede. Os comprimentos desses vetores e os ângulos formados entre eles são chamados de parâmetros de rede. No sistema cúbico, há apenas um parâmetro de rede que se refere ao tamanho da aresta do cubo.

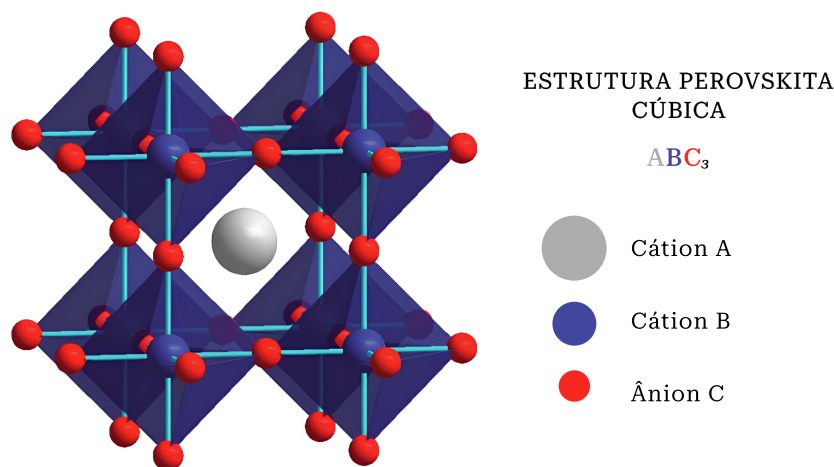
Figura 2 – Tipos de redes cristalinas cúbicas.



Fonte: Adaptado de Kittel (2013, p.9).

## 2.2 Estrutura Perovskita

Perovskita é o nome dado ao mineral titanato de cálcio,  $\text{CaTiO}_3$ , bem como para toda família estrutural que possui a mesma estrutura cristalina, com estequiometria do tipo  $\text{ABC}_3$ . Nesta fórmula, A e B representam cátions e C um ânion. Como ilustrado na Figura 3, geralmente os cátions do sítio A são maiores e mais eletropositivos que os cátions do sítio B, enquanto o sítio C pode ser ocupado por um haleto, como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  ou  $\text{I}^-$ , ou por um íon  $\text{O}^{2-}$ . Desse modo, as perovskitas podem ser classificadas em haletos e óxidos de perovskita. Os sítios A e B podem acomodar praticamente qualquer elemento da tabela periódica, assim, o tamanho desses íons varia e, conseqüentemente, há variações em sua estrutura cristalina. No entanto, a estrutura perovskita ideal é cúbica, com o cátion A localizado entre oito unidades octaédricas  $\text{BC}_6$ , nas quais o cátion B é coordenado por seis íons C ao seu redor (PETROVIĆ; CHELLAPPAN; RAMAKRISHNA, 2015).

Figura 3 – Representação da estrutura perovskita cúbica  $\text{ABC}_3$ .

Fonte: Adaptado de King e Woodward (2010, p.5786).

Materiais com estrutura perovskita também podem ser encontrados como soluções sólidas complexas com fórmula  $(A, A', A'', \dots)(B, B', B'', \dots)C_3$ . Pela capacidade dessa estrutura em acomodar uma ampla variedade de elementos, isso resulta em uma vasta gama de compostos perovskitas com propriedades únicas e ajustáveis, podendo ser utilizados para inúmeras aplicações (FUKS et al., 2005).

## 2.3 Potenciais Interatômicos

A interação entre os íons em um sólido pode ser descrita pela soma das interações de longo e de curto alcance. As interações de longo alcance entre dois átomos carregados podem ser consideradas puramente eletrostáticas, descritas pelo potencial de Coulomb. Para dois átomos com carga  $q_i$  e  $q_j$  separados a uma distância  $r_{ij}$ , a interação é descrita por:

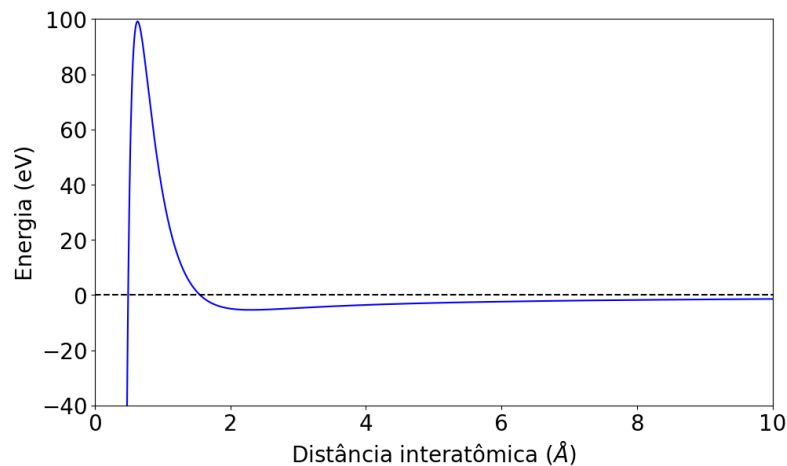
$$U_{ij}^{Coulomb} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}. \quad (2.2)$$

O segundo conjunto de interações, as de curto alcance, são advindas, em sua grande maioria, da repulsão entre os íons, possuindo algum termo atrativo, dependendo dos materiais constituintes. Um dos potenciais que descreve essa interação é o potencial de Buckingham, que leva em consideração o princípio de exclusão de Pauli e a energia de van der Waals:

$$U_{ij}^{Buckingham} = Ae^{-\frac{r_{ij}}{\rho}} - \frac{C}{r_{ij}^6}, \quad (2.3)$$

onde  $A$ ,  $\rho$  e  $C$  são parâmetros ajustáveis (RECH, 2018). A curva do potencial resultante da soma entre os potenciais de Buckingham e Coulomb é indicado na Figura 4. Este potencial é extensivamente adotado na modelagem computacional de materiais iônicos.

Figura 4 – Curva característica potencial de Buckingham e Coulomb.



Fonte: Elaborado pela autora.

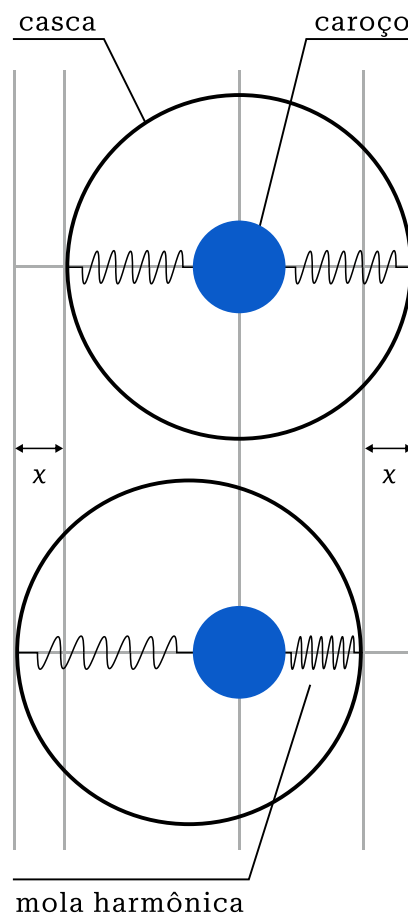


Para uma descrição mais precisa das interações entre os íons, introduz-se ainda um potencial harmônico a fim de se considerar a polarização do material. Sob a influência de um campo elétrico, a densidade eletrônica de um átomo pode ser afetada, resultando no deslocamento dos elétrons em relação ao núcleo do átomo, o que é descrito pelo modelo casca/carço. Neste modelo, o íon é representado por uma casca esférica, sem massa e negativamente carregada que circunda um caroço positivamente carregado. Considera-se que a casca e o caroço estão conectados por uma mola ideal com constante  $k$  e, portanto, esse sistema comporta-se de acordo com um oscilador harmônico simples:

$$U^{core/shell} = \frac{1}{2}kx^2, \quad (2.4)$$

onde  $x$  é o deslocamento da casca esférica, como ilustrado na Figura 5 (RECH, 2018). Este modelo é usado em muitos sistemas, principalmente materiais iônicos como haletos e óxidos.

Figura 5 – Representação do modelo casca-carço.



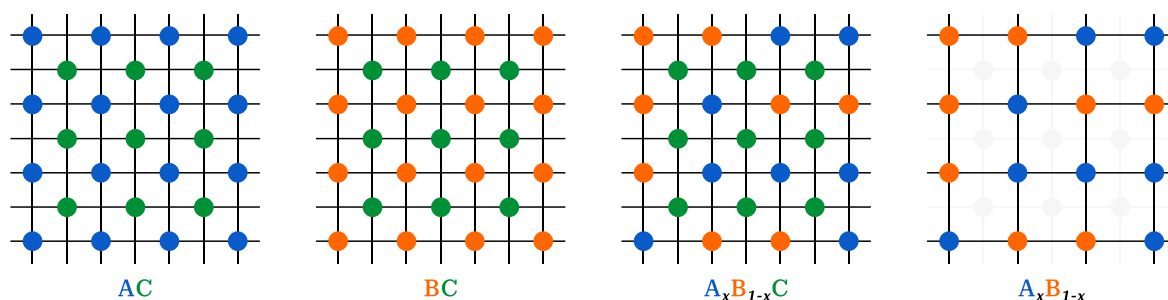
Fonte: Adaptado de Chemello (2009, p.24).

## 2.4 Termodinâmica de Ligas Pseudobinárias

Uma liga é a mistura de dois ou mais compostos, combinados para formar um novo material com propriedades específicas. Esse material resultante geralmente incorpora características de ambos os compostos puros, podendo ser controladas por meio da porcentagem, ou composição, de cada elemento na liga. Ao dopar um material genérico AC com um BC, cria-se a liga  $A_xB_{1-x}C$ , em que  $x$  representa a composição dos átomos A na liga e varia entre 0 e 1.

Ligas do tipo  $A_xB_{1-x}C$  são consideradas ligas pseudobinárias, pois os átomos representados por A e B ocupam aleatoriamente os sítios de uma sub-rede, enquanto os átomos representados por C ocupam os sítios de outra sub-rede, como demonstrado na Figura 6. Dessa forma, ao considerar os átomos do sítio C como coadjuvantes, essas ligas apresentam comportamento binário do tipo  $A_xB_{1-x}$  no formalismo da mecânica estatística (CHEN; SHER, 1995).

Figura 6 – Representação das sub-redes presentes em uma liga pseudobinária  $A_xB_{1-x}C$ .



Fonte: Elaborado pela autora.

No estudo da termodinâmica de ligas, a análise de diagramas de fase é uma ferramenta fundamental, pois é a partir destes que a estabilidade das ligas é representada. Os diagramas de fase são representações gráficas das fronteiras de coexistência de diferentes fases em uma liga. Desse modo, oferecem informações sobre a que condições de temperatura e composição as diferentes fases se encontram em equilíbrio (GOKCEN, 1986).

Para que um sistema alcance o estado de equilíbrio sob temperatura e pressão constantes, a energia livre de Gibbs deve ser mínima (KOSTORZ, 2001). A energia livre de Gibbs  $G$  de um sistema com entalpia  $H$ , entropia  $S$  e temperatura  $T$  é:

$$G = H - TS, \quad (2.5)$$

que também pode ser escrita por meio da definição de entalpia com relação à energia interna  $E$ , à pressão  $P$  e ao volume  $V$  do sistema:

$$G = E + PV - TS. \quad (2.6)$$

O estado de equilíbrio de uma liga é determinado conhecendo-se a energia livre de todas as suas possíveis fases. Para uma liga desordenada, que é o foco desse trabalho, esse estado pode apresentar apenas uma fase, como uma solução com concentração uniforme, ou várias fases, como mais de uma solução com concentrações diferentes (CHEN; SHER, 1995).

Outro potencial termodinâmico utilizado na determinação do estado de equilíbrio de uma liga é a energia livre de Helmholtz  $F = E - TS$ . Para uma liga à pressão normal de cerca de 1 atm, a diferença entre a energia interna de Gibbs e de Helmholtz,  $G - F = PV$ , pode ser considerada insignificante. Portanto,

$$G \approx E - TS = F. \quad (2.7)$$

No contexto das ligas pseudobinárias desordenadas  $A_xB_{1-x}C$  à pressão constante, é útil definir uma energia livre de mistura  $\Delta F$ , ou seja, a energia livre  $F$  da liga, sem as contribuições das energias livres dos compostos puros  $F_{AC}$  e  $F_{BC}$ :

$$\Delta F(x, T) = F(x, T) - xF_{AC}(T) - (1 - x)F_{BC}(T). \quad (2.8)$$

A energia livre de mistura possui dependência na composição  $x$  e temperatura  $T$  da liga e pode ser escrita com base na Equação (2.7):

$$\Delta F = \Delta E - T\Delta S, \quad (2.9)$$

onde  $\Delta E$  é a energia de mistura e  $\Delta S$  é a entropia de mistura.

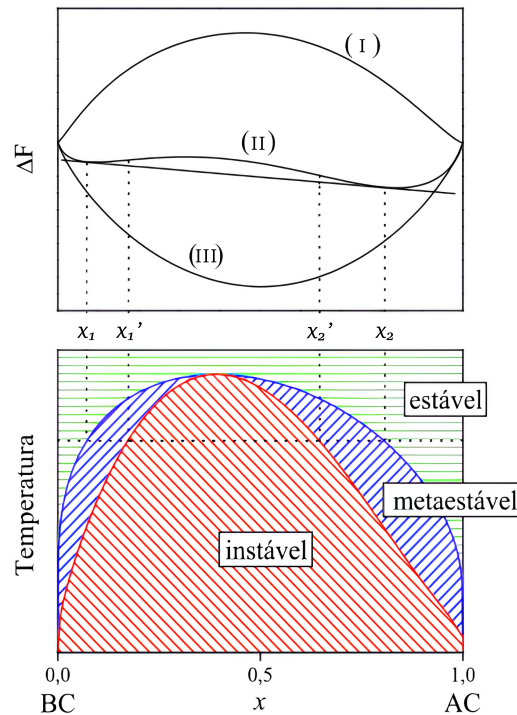
Por meio da expressão para a energia livre de mistura de uma liga, é possível construir seu diagrama de fase como indicado na Figura 7. A imagem superior representa três curvas de temperatura em um gráfico da energia livre de mistura em função da concentração da liga. As curvas são rotuladas como I, II e III.

Para diferentes faixas de temperatura e composição, a liga apresenta um comportamento diferente. Na curva I, que possui concavidade negativa, a liga é instável, ou seja, decompõe-se em duas fases para qualquer valor de  $x$ . Por outro lado, na curva III, com concavidade positiva, a liga é estável, isto é, apresenta apenas uma fase para qualquer valor de  $x$ . A curva II, entretanto, indica que a liga pode apresentar uma fase ou duas fases coexistindo em equilíbrio, pela existência da tangente comum entre dois pontos da curva. Desse modo, para essa curva característica, a liga é estável em algumas regiões e instável em outras, o que vai depender da concentração  $x$  (CAETANO, 2009).

Para uma composição  $x$  dentro do intervalo  $x_1 < x < x_2$ , a curva II indica que há uma região com um *gap* de miscibilidade. Isso significa que a liga é termicamente estável contra a decomposição para as concentrações  $x < x_1$  e  $x > x_2$ , mas é instável no intervalo  $x_1 < x < x_2$ , como pode ser visualizado na imagem inferior da Figura 7, que representa

o diagrama de fase da liga. Para qualquer valor de  $x$  e  $T$  abaixo da curva azul, a liga tende a se decompor em duas fases, uma de concentração  $x_1$  e outra com concentração  $x_2$ . As proporções  $P_1$  e  $P_2$  dos pontos  $x_1$  e  $x_2$ , respectivamente, são dadas pela “regra da alavanca”, de maneira que a decomposição minimize a energia livre,  $P_1 = (x_2 - x)/(x_2 - x_1)$  e  $P_2 = (x - x_1)/(x_2 - x_1)$  (CHEN; SHER, 1995).

Figura 7 – Exemplo de construção de um diagrama de fase da liga  $A_xB_{1-x}C$ .



Fonte: Adaptado de Caetano (2009).

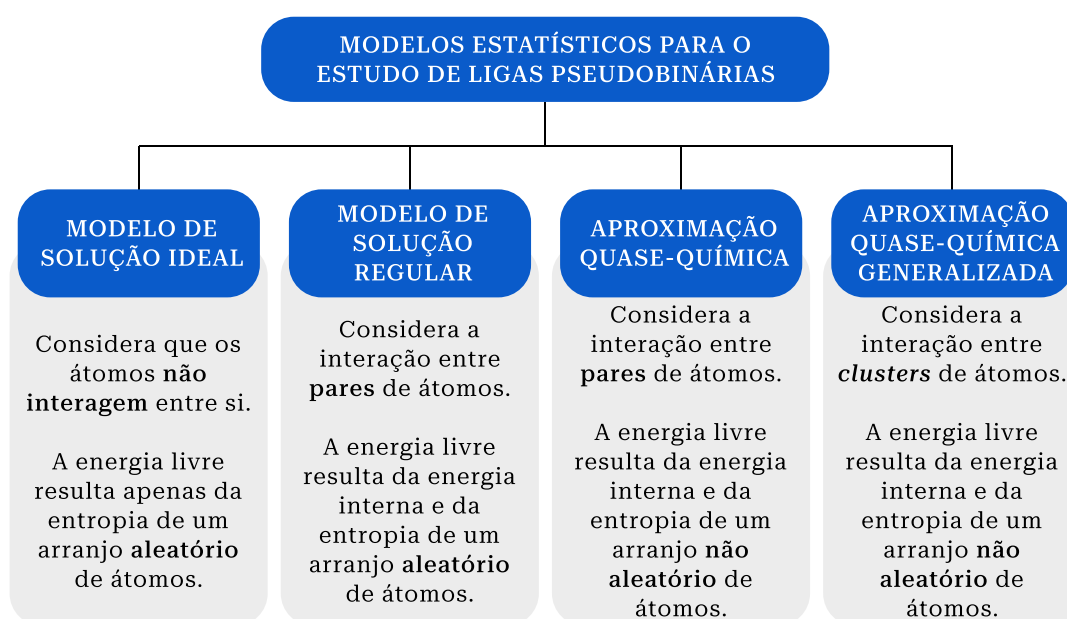
Dentro do *gap* de miscibilidade, há uma região considerada metaestável contra a decomposição local, delimitada pelos intervalos  $x_1 < x < x_1'$  e  $x_2' < x < x_2$ . Os pontos  $x_1'$  e  $x_2'$  são pontos de inflexão, ou seja, pontos para os quais  $\partial^2 \Delta F / \partial x^2 = 0$  (CHEN; SHER, 1995). Nessa região a liga não está imediatamente propensa à separação de fase, mas também não se encontra em seu estado mais estável. Portanto, a liga pode ser temporariamente estável, mas com qualquer mudança de condição pode alcançar seu estado de equilíbrio mais estável através da separação de fases.

Os pontos  $x_1'$  e  $x_2'$  são chamados pontos spinodais e os pontos  $x_1$  e  $x_2$  são chamados pontos binodais. As curvas spinodal e binodal podem ser construídas variando continuamente a temperatura, até atingir uma temperatura crítica  $T_C$ , onde ocorre a transição entre as curvas II e III, ou seja, acima de  $T_C$  a fase sólida desordenada é estável para todas as concentrações da liga (CHEN; SHER, 1995).

## 2.5 Modelos estatísticos para o estudo de ligas

Para o estudo termodinâmico de ligas se faz necessário a construção do seu diagrama de fase. Na [seção 2.4](#) foram discutidos alguns princípios básicos para construção e análise desse instrumento. Essa seção revisa alguns modelos analíticos úteis para a determinação da energia livre de mistura em função da composição e da temperatura da liga. O diagrama da [Figura 8](#) ilustra os modelos que serão discutidos com suas respectivas premissas.

Figura 8 – Diagrama dos modelos estatísticos para o estudo de ligas pseudobinárias e suas premissas.



Fonte: Elaborado pela autora.

É importante ressaltar que os resultados empregados na discussão dos métodos consideram a estatística de ligas binárias  $A_xB_{1-x}$ , uma vez que essas são estatisticamente semelhantes às ligas pseudobinárias  $A_xB_{1-x}C$ . O desenvolvimento desses modelos foi baseado, sobretudo, nos trabalhos de [Caetano \(2009, p.43-55\)](#) e [Chen e Sher \(1995, p.67-95\)](#), com apoio em [Gokcen \(1986\)](#) e [Kostorz \(2001\)](#). As demonstrações matemáticas de todos os métodos encontram-se nos Apêndices A, B, C e D.

### 2.5.1 Modelo de Solução Ideal

Como o próprio nome sugere, o Modelo de Solução Ideal presume que as interações entre os átomos em uma liga são completamente ideais, ou seja, os átomos não manifestam afinidade por seus vizinhos, podendo ocupar qualquer sítio da rede cristalina. Desse modo, a energia interna de mistura  $\Delta E$  é nula, resultando em uma energia livre de mistura  $\Delta F$

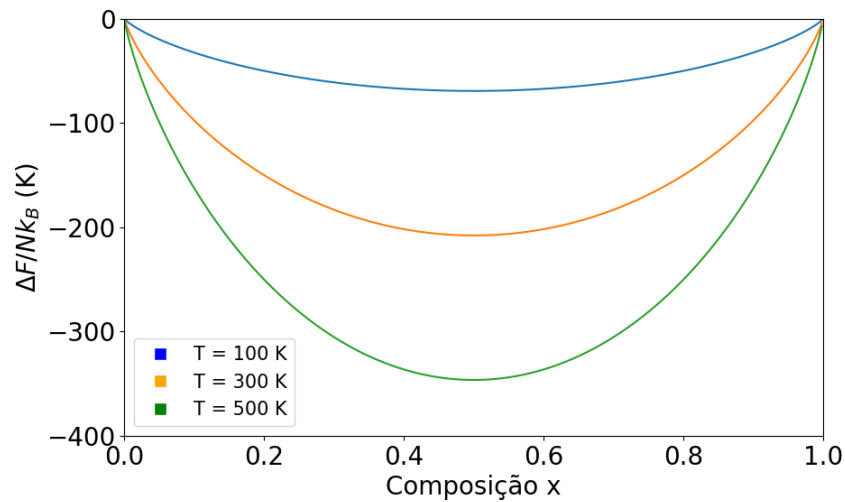
dependente apenas da temperatura  $T$  e da entropia  $\Delta S$  de um arranjo completamente aleatório de átomos A e B em  $N$  sítios da sub-rede:

$$\Delta F(x, T) = Nk_B T(x \ln x + y \ln y), \quad (2.10)$$

com  $k_B$  sendo a constante de Boltzmann e  $x$  e  $y$  as composições dos átomos A e B na liga, respectivamente.

O Modelo de Solução Ideal é o mais simples de todos os métodos analíticos para o estudo de ligas pseudobinárias. Por ter como premissa uma idealização, este modelo não prevê a existência do *gap* de miscibilidade em determinadas ligas, como ilustrado na Figura 9. Portanto, não é possível a construção do diagrama de fase e análise da estabilidade de ligas por este método. A demonstração matemática deste modelo se encontra no Apêndice A.

Figura 9 – Energia livre de mistura em função da composição e temperatura de uma liga pseudobinária para o Modelo de Solução Ideal.



Fonte: elaborado pela autora.

## 2.5.2 Modelo de Solução Regular

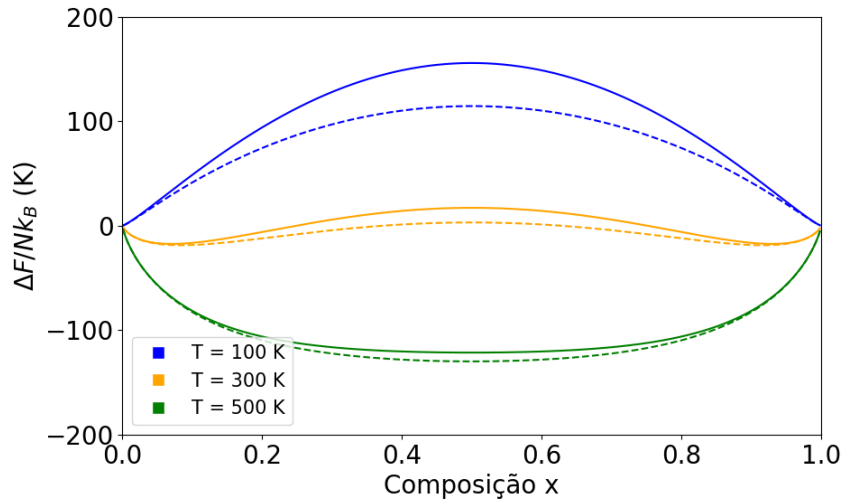
O Modelo de Solução Regular também se fundamenta na distribuição completamente aleatória dos átomos nos sítios da sub-rede. No entanto, como aperfeiçoamento do Modelo de Solução Ideal, este método considera a interação entre pares de átomos. Desse modo, a energia livre de mistura  $\Delta F$  depende da energia interna de mistura  $\Delta E$  resultante da interação entre pares de átomos, bem como da entropia de mistura  $\Delta S$  para uma distribuição completamente aleatória de átomos:

$$\Delta F(x, T) = Nz\epsilon xy + Nk_B T(x \ln x + y \ln y), \quad (2.11)$$

onde  $z$  é o número de coordenação da rede, ou seja, o número de átomos de segunda vizinhança em uma liga pseudobinária  $A_xB_{1-x}C$  e  $\varepsilon$  representa a energia de excesso por par.

Através desta relação é possível construir o gráfico ilustrado na [Figura 10](#), por meio do qual se verifica que o Modelo de Solução Regular é o método analítico mais simples capaz de prever uma região com *gap* de miscibilidade da liga. A descrição dos argumentos necessários para a obtenção da energia livre desse modelo se encontra no [Apêndice B](#).

Figura 10 – Energia livre de mistura em função da composição e temperatura de uma liga pseudobinária para o Modelo de Solução Regular (linha sólida) e para a Aproximação Quase-Química (linha pontilhada), com  $z = 12$  e  $\varepsilon/k_B = 75$  K.



Fonte: elaborado pela autora.

### 2.5.3 Aproximação Quase-Química

O Modelo de Solução Regular, apesar de ser capaz de prever a separação de fase da liga, considera a entropia de um arranjo aleatório de átomos na sub-rede. Contudo, uma vez considerada a interação entre pares de átomos, a entropia deve levar em consideração a energia dessa interação. Desse modo, a Aproximação Quase-Química (QCA - *Quasi-Chemical Approximation*) corrige essa falha de maneira aproximada, descrevendo a energia livre de mistura  $\Delta F$  com relação à energia interna  $\Delta E$  e à entropia  $\Delta S$  de mistura provenientes da interação entre pares de átomos:

$$\Delta F(x, T) = Nz\varepsilon xy + Nk_B T(x \ln x + y \ln y) + Mk_B T \left[ \left(x - \frac{r}{2}\right) \ln \left(x - \frac{r}{2}\right) + \left(y - \frac{r}{2}\right) \ln \left(y - \frac{r}{2}\right) + r \ln \left(\frac{r}{2}\right) - 2(x \ln x + y \ln y) \right], \quad (2.12)$$

onde  $M$  é o número de pares e  $r$  é a probabilidade de se encontrar o par AB na liga. Essa probabilidade possui dependência em  $x$ ,  $T$  e  $\varepsilon$ . Os detalhes para a obtenção dessas expressões podem ser conferidos no [Apêndice C](#).

Pela [Figura 10](#) é possível analisar as curvas obtidas através da energia livre desse modelo. Assim como o Modelo de Solução Regular, a QCA é capaz de prever a separação de fase da liga, por meio da região com *gap* de miscibilidade.

#### 2.5.4 Aproximação Quase-Química Generalizada

A Aproximação Quase-Química Generalizada (GQCA - *Generalized Quasi-Chemical Approximation*) é, dentre os métodos estatísticos discutidos até aqui, o modelo mais sofisticado e próximo da descrição da realidade. Para além da QCA, a GQCA não considera apenas a interação entre pares, mas a interação entre aglomerados de átomos, os *clusters*. Desse modo, este método se baseia na premissa de que as interações não são ideais e que os átomos podem formar aglomerados que afetam as propriedades termodinâmicas da liga. Os *clusters* possuem um número definido de átomos A, caracterizados como  $n_j$ , mas são classificados de acordo com sua energia  $\varepsilon_j$ . O subíndice  $j$  na notação adotada para este modelo representa a identificação de *clusters* diferentes.

Através destas premissas e por meio de algumas considerações demonstradas no [Apêndice D](#), a energia livre de mistura  $\Delta F$  para a GQCA é obtida por:

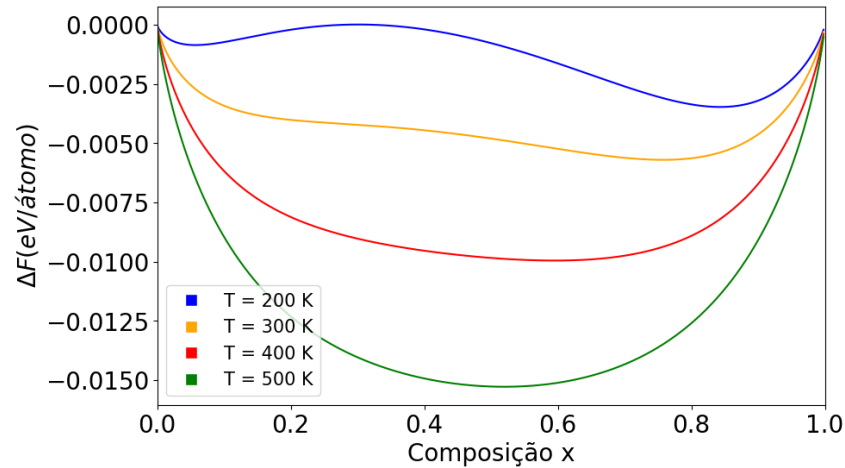
$$\begin{aligned} \Delta F(x, T) = & M \left[ \sum_{j=1}^J x_j \varepsilon_j - (x \varepsilon_1 + y \varepsilon_J) \right] + \\ & + M k_B T \left[ n(x \ln x + y \ln y) + \sum_{j=1}^J x_j \ln \left( \frac{x_j}{x_j^0} \right) \right]. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Essa expressão é descrita por meio do número total de *clusters*  $M$ , da energia  $\varepsilon_j$  de *clusters* do tipo  $j$  e das energias dos *clusters* formados pelos compostos puros  $\varepsilon_1$  e  $\varepsilon_J$ . Assim como no modelo anterior, mas de maneira mais geral, considera-se a probabilidade  $x_j$  que os *clusters* sejam encontrados. Já  $x_j^0$  é definido como a probabilidade *a priori* para a liga aleatória.

A [Figura 11](#) apresenta o gráfico da energia livre de mistura em função da composição e temperatura de um exemplo de liga pseudobinária real, calculado por meio da GQCA. Como observado, este método é capaz de identificar claramente a região com *gap* de miscibilidade, prevendo a separação de fase da liga. A [Figura 12](#) demonstra como a GQCA pode ser aplicada para o estudo termodinâmico de ligas pseudobinárias.

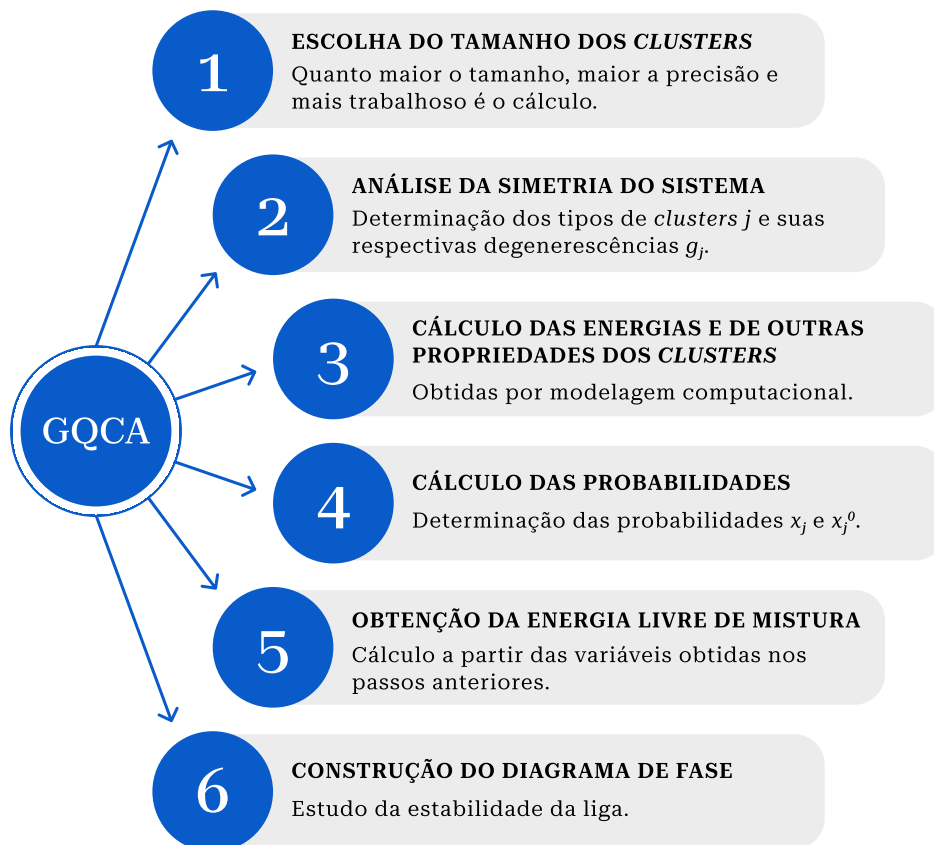


Figura 11 – Energia livre de mistura em função da composição e temperatura da liga  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  calculada pela Aproximação Quase-Química Generalizada por Brivio, Caetano e Walsh (2016).



Fonte: elaborado pela autora.

Figura 12 – Diagrama de aplicação da Aproximação Quase-Química Generalizada na análise termodinâmica de uma liga pseudobinária.



Fonte: Elaborado pela autora.

## 3 Metodologia

### 3.1 Cálculos preliminares para compostos puros

Inicialmente, antecedendo a investigação da liga, foram realizadas análises a respeito dos compostos puros, BaTiO<sub>3</sub> e SrTiO<sub>3</sub>, em sua estrutura cúbica. Para isso, as constantes de rede  $a$  desses materiais foram calculadas por meio do *General Utility Lattice Program* (GULP) (GALE, 1997), um *software* gratuito para pesquisas acadêmicas, amplamente reconhecido na simulação de materiais. Este programa suporta vários potenciais interatômicos, permitindo a flexibilidade na escolha do potencial mais apropriado para o sistema em questão. Nesta pesquisa, o potencial de Buckingham foi utilizado por meio de três conjuntos diferentes de parâmetros interatômicos, indicados na Tabela 1. A notação PW, PB e PS foi empregada para a identificação desses conjuntos, sendo utilizada no decorrer desse trabalho. Os parâmetros interatômicos consistem em valores numéricos que definem as interações entre os átomos com base nos potenciais selecionados.

Tabela 1 – Parâmetros interatômicos utilizados nos cálculos realizados pelo GULP. As unidades de energia, comprimento e carga são dadas em eV, Å e  $e$ , respectivamente.

Átomo	Carga		$k$	Interação	A	$\rho$	C
PW - Woodley et al. (1999)							
Sr	2,0		-	Sr - O	1956,702	0,3252	0,00
Ba	2,0		-	Ba - O	4818,416	0,3067	0,00
Ti	4,0		-	Ti - O	4545,823	0,2610	0,00
O	-2,0		-	O - O	25,410	0,6937	32,32
PB - Bush et al. (1994)							
	Caroço	Casca					
Ba	0,169	1,831	34,05	Ba s O s*	4818,416	0,3067	0,0
Sr	0,169	1,831	21,53	Sr s O s	1956,702	0,3252	0,0
Ti	2,332	1,668**	253,60	Ti s O s	2088,107	0,2888	0,0
O	0,513	-2,513	20,53	O s O s	25,410	0,6937	32,32
PS - Sepiarsky et al. (2005)							
	Caroço	Casca	$k_2$	$k_4$			
Ba	5,62	-3,76	251,8	0,0	Ba s O s	1061,30	0,3740
Sr	5,62	-3,76	623,3	0,0	Sr s O s	167,32	0,4949
Ti	4,76	-1,58	322,0	500,0	Ti s O s	3769,93	0,2589
O	0,91	-2,59	31,0	4000,0	O s O s	4740,00	0,2686

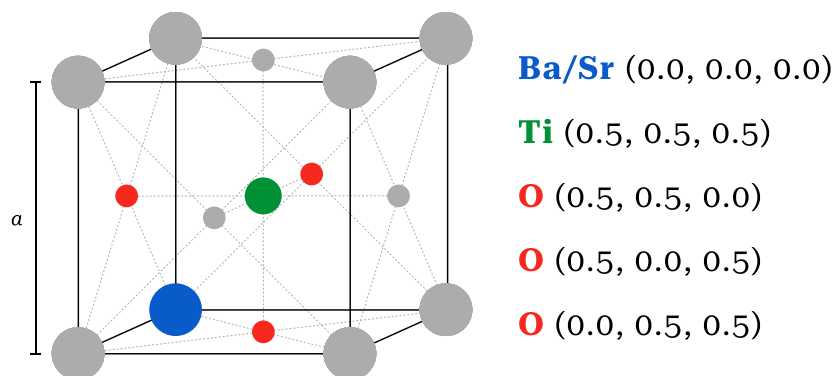
\*Indica interação entre cascas (*shell - shell*); \*\*Valor corrigido do artigo original.

Fonte: Elaborado pela autora.

Para o cálculo das constantes de rede, o GULP realiza a otimização da estrutura

do material, isto é, da própria constante de rede e das posições atômicas, pela minimização das energias através do método Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS). A célula unitária utilizada para o cálculo está representada na [Figura 13](#).

Figura 13 – Posições dos átomos na célula unitária utilizada para o cálculo da constante de rede dos compostos puros.



Fonte: Elaborado pela autora.

## 3.2 Cálculos envolvendo os *clusters* da liga

Para o estudo das propriedades da liga  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ , foi escolhida uma supercélula oito vezes maior que a célula unitária utilizada nos cálculos para os compostos puros. Essa supercélula é obtida duplicando-se a célula unitária da [Figura 13](#) em cada uma das direções, resultando em uma supercélula de dimensão  $2a \times 2a \times 2a$ , contendo 8 átomos de estrôncio a serem substituídos por bário, além de 8 átomos de titânio e 24 átomos de oxigênio. Essa supercélula apresenta um tamanho adequado para a descrição do comportamento dos átomos da liga e evita que o cálculo se torne excessivamente complexo.

Nos cálculos referentes a liga, outras variáveis são relevantes para além das utilizadas para os compostos puros. Dessa forma, o *Site-Occupation Disorder* (SOD) ([GRAU-CRESPO et al., 2007](#)), um *software* livre para modelagem computacional de sistemas periódicos, foi utilizado para determinar as configurações não equivalentes e respectivas degenerescências da liga. Cada configuração não equivalente corresponde a um tipo  $j$  de *cluster*, que possui um número de átomos de bário  $n_j$  e uma degenerescência  $g_j$ .

Na [Tabela 2](#) estão apresentados os dados obtidos pelo SOD e no [Apêndice E](#) estão ilustradas as configurações não equivalentes da liga, elaboradas pela autora por meio do *software* VESTA ([MOMMA; IZUMI, 2008](#)). A partir desses dados foi possível calcular as constantes de rede  $a_j$  e energias  $\varepsilon_j$  de cada configuração da liga por meio do GULP utilizando todos os conjuntos de parâmetros interatômicos da [Tabela 1](#).

Tabela 2 – Índice  $j$ , número de átomos de bário  $n_j$  e degenerescência  $g_j$  de cada uma das configurações da liga.

$j$	$n_j$	$g_j$	$j$	$n_j$	$g_j$
0	0	1	11	4	24
1	1	8	12	4	6
2	2	12	13	4	2
3	2	12	14	5	24
4	2	4	15	5	8
5	3	24	16	5	24
6	3	24	17	6	12
7	3	8	18	6	12
8	4	6	19	6	4
9	4	8	20	7	8
10	4	24	21	8	1

Fonte: Elaborado pela autora.

### 3.3 Análise termodinâmica da liga

Com os dados obtidos por meio dos *softwares* SOD e GULP, foi possível aplicar o método da Aproximação Quase-Química Generalizada, pelo qual foram determinadas as soluções analíticas da energia interna  $\Delta E$ , entropia  $\Delta S$  e energia livre  $\Delta F$  de mistura, bem como suas curvas representadas em função da composição e temperatura da liga. Foram determinadas três soluções, conforme os parâmetros interatômicos PW, PB e PS.

O diagrama de fase da liga foi construído a partir do parâmetro que obteve a curva de energia livre de mistura mais semelhante do comportamento teórico esperado, isto é, aquela que apresentava uma região com *gap* de miscibilidade. Os cálculos realizados tanto para a determinação das funções do modelo GQCA quanto para o diagrama de fases foram desenvolvidos em Python, com base em [Brivio, Caetano e Walsh \(2016\)](#).

### 3.4 Comparação com resultados da literatura

Por fim, sempre que possível, os dados obtidos para as constantes de rede dos compostos puros e da liga, assim como o diagrama de fases, foram comparados com dados experimentais e teóricos determinados por outros autores, a fim de validar a precisão da metodologia desenvolvida.

## 4 Resultados e Discussões

### 4.1 Constante de rede dos compostos puros

Os valores calculados para as constantes de rede  $a$  dos compostos puros por meio dos três parâmetros interatômicos estão representados na [Tabela 3](#), onde são comparados com dados experimentais presentes na literatura.

Tabela 3 – Constante de rede da fase cúbica do  $\text{BaTiO}_3$  e  $\text{SrTiO}_3$  calculadas por três parâmetros interatômicos em comparação com dados experimentais. Valores em angstrom (Å).

	Experimental	PW	PB	PS
$\text{BaTiO}_3$	4,00 <sup>(a)</sup>	3,99	3,94	3,97
$\text{SrTiO}_3$	3,90 <sup>(b)</sup>	3,91	3,83	3,90

<sup>(a)</sup>Edwards, Speiser e Johnston (1951); <sup>(b)</sup>Du et al. (2003).

Fonte: Elaborado pela autora.

Os resultados calculados para as constantes de rede dos compostos puros indicaram uma consistência satisfatória entre os três conjuntos de parâmetros interatômicos, bem como uma boa concordância com os dados experimentais disponíveis na literatura. Os valores obtidos pelo PW apresentaram 0,3% de erro para ambos os materiais, enquanto que pelo PS os erros foram de 0,7% para o  $\text{BaTiO}_3$  e 0% para o  $\text{SrTiO}_3$ . Os dados encontrados por meio do PB apresentaram os maiores erros relativos, sendo 1,5% para o  $\text{BaTiO}_3$  e 1,8% para o  $\text{SrTiO}_3$ . A incerteza associada ao dado experimental do  $\text{BaTiO}_3$  é de 0,0003 Å, enquanto a do  $\text{SrTiO}_3$  não foi fornecida.

É importante ressaltar que a fase cúbica do  $\text{BaTiO}_3$  é encontrada em altas temperaturas, mas à temperatura ambiente possui uma fase tetragonal ([MEGAW, 1947](#)). O  $\text{SrTiO}_3$ , por sua vez, possui fase cúbica estável em temperatura ambiente, com fase tetragonal para temperaturas abaixo de 110 K ([LYTLE, 1964](#)).

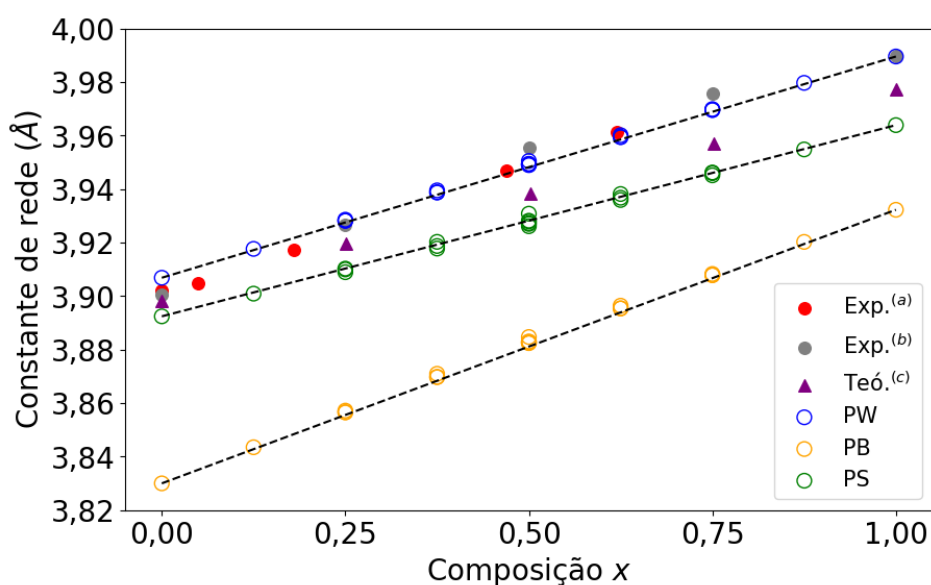
### 4.2 Constante de rede da liga

A proximidade entre os valores calculados e experimentais para os compostos puros indica que os parâmetros interatômicos utilizados são capazes de reproduzir adequadamente as propriedades estruturais de ambos os materiais e, portanto, procedeu-se a determinação das constantes  $a_j$  de rede da liga  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ .

Através da [Figura 14](#), é possível observar que as constantes de rede  $a_j$  calculadas conforme a composição  $x$  da liga BST, situam-se entre aquelas obtidas para os compostos

puros  $\text{SrTiO}_3$  e  $\text{BaTiO}_3$ , aumentando linearmente com o acréscimo de átomos de bário, pois o raio iônico do  $\text{Ba}^{2+}$  é maior do que o do  $\text{Sr}^{2+}$  (ASSALI et al., 2020) e exerce uma influência direta na estrutura da liga. Essa linearidade está em ótima concordância com a Lei de Vegard, uma relação empírica que descreve a variação na constante de rede de uma liga pseudobinária com base na sua concentração, de maneira que  $a_j = (1 - x)a_{BC} + xa_{AC}$  (CHEN; SHER, 1995), com A, B e C sendo Ba, Sr e  $\text{TiO}_3$ , respectivamente.

Figura 14 – Constantes de rede  $a_j$  calculadas em função da composição  $x$  da fase cúbica da liga  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  em comparação com dados experimentais e teóricos. As linhas tracejadas representam os valores esperados pela lei de Vegard.



(<sup>a</sup>) Rusevich et al. (2019); (<sup>b</sup>) Liou e Chiou (1997); (<sup>c</sup>) Assali et al. (2020).

Fonte: elaborado pela autora.

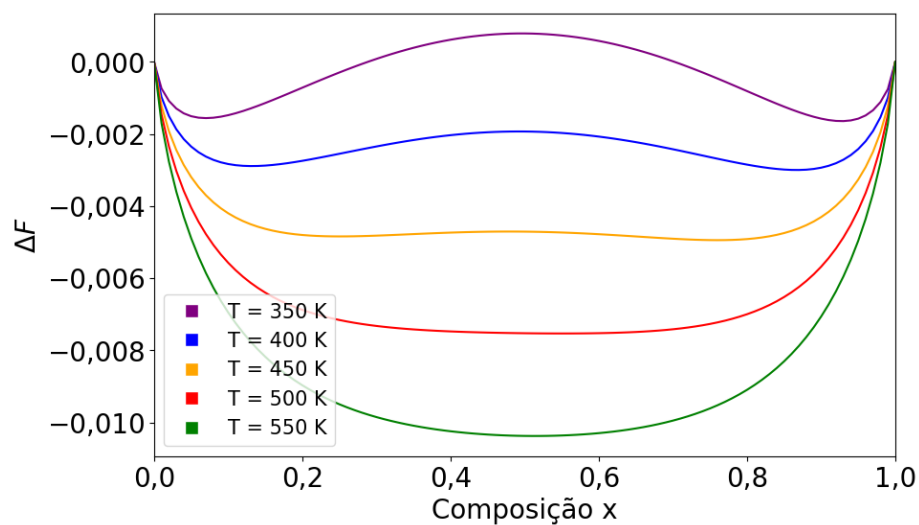
Pela Figura 14 nota-se, ainda, uma notável consistência entre os valores obtidos por meio dos potenciais PW e PS em comparação com os dados experimentais encontrados por Rusevich et al. (2019) e por Liou e Chiou (1997), bem como com os resultados teóricos de cálculos de primeiros princípios obtidos por Assali et al. (2020). Em particular, o PW apresentou uma apreciável concordância com os dados experimentais, possuindo um grande potencial na descrição do comportamento da liga. Os valores calculados para o parâmetro  $a_j$  estão disponíveis na Tabela 8, no Apêndice F.

Vale ressaltar que, para composições ricas em bário, os dados experimentais indicam que a liga BST apresenta uma estrutura pseudocúbica à temperatura ambiente. Isto é, há uma ligeira diferença entre os parâmetros de rede da liga de maneira que sua estrutura pode ser considerada tetragonal. No entanto, quando a razão entre esses parâmetros se aproxima de 1, é válido considerar a estrutura como sendo cúbica, o que foi feito com os dados experimentais obtidos por Liou e Chiou (1997).

### 4.3 Energia livre de mistura

Mediante a aplicação da GQCA aos valores calculados para as energias  $\varepsilon_j$  de cada configuração da liga, disponíveis na Tabela 9 do Apêndice F, foram geradas as curvas que descrevem a variação da energia interna  $\Delta E$ , entropia  $\Delta S$  e energia livre  $\Delta F$  de mistura em relação à composição e temperatura da liga. As curvas correspondentes a  $\Delta E$  e  $\Delta S$  estão apresentadas no Apêndice F, enquanto aquelas referentes a  $\Delta F$  são indicadas a seguir.

Figura 15 – Energia livre de mistura, em elétron-volt por fórmula unitária, em função da composição e da temperatura da liga  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  cúbica obtida pelo PW.

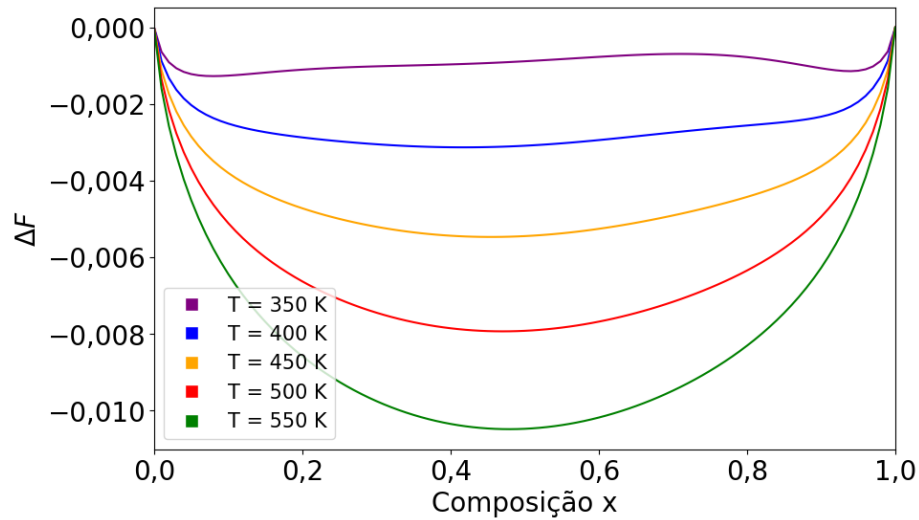


Fonte: elaborado pela autora.

Pela Figura 15 é possível observar que o PW fornece resultados significativos. Este conjunto de parâmetros descreve a curva de variação da energia livre de mistura de maneira simétrica e apresenta dois pontos com a mesma tangente para baixas temperaturas, indicando uma região com *gap* de miscibilidade bem definida, com temperatura crítica entre 450 K e 500 K.

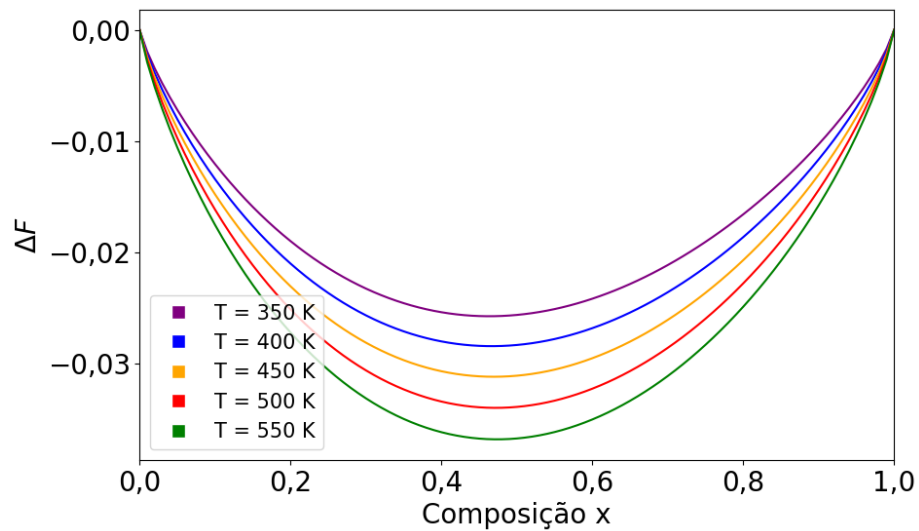
No entanto, ao analisar as curvas obtidas por meio dos outros parâmetros interatômicos, nota-se que estes não apresentaram resultados promissores. As Figuras (16) e (17) ilustram as curvas de energia livre de mistura em função da composição da liga obtidas por meio do PB e PS, respectivamente. Apesar do primeiro se aproximar do comportamento descrito pelo PW, a identificação dos pontos com tangente comum é dificultada pela assimetria das curvas. O PS não foi capaz de descrever o comportamento esperado da liga, pois não apresentou nenhum indício de separação de fase.

Figura 16 – Energia livre de mistura, em elétron-volt por fórmula unitária, em função da composição e da temperatura da liga  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  cúbica obtida pelo PB.



Fonte: elaborado pela autora.

Figura 17 – Energia livre de mistura, em elétron-volt por fórmula unitária, em função da composição e da temperatura da liga  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  cúbica obtida pelo PS.



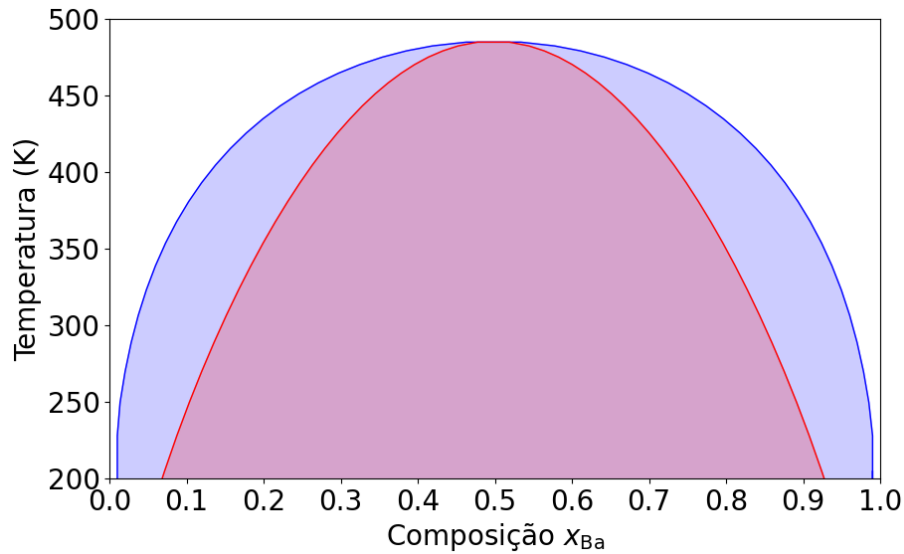
Fonte: elaborado pela autora.

## 4.4 Diagrama de fases

Considerando os resultados promissores obtidos por meio do PW, tanto na determinação das constantes de rede quanto na descrição da variação da energia livre de mistura da liga, foi construído o diagrama de fases da liga BST a partir dos dados calculados por meio deste conjunto de parâmetros, como representado na [Figura 18](#).



Figura 18 – Diagrama de fases calculado para a liga  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  cúbica. A linha azul representa a curva binodal enquanto a vermelha indica a spinodal.



Fonte: elaborado pela autora.

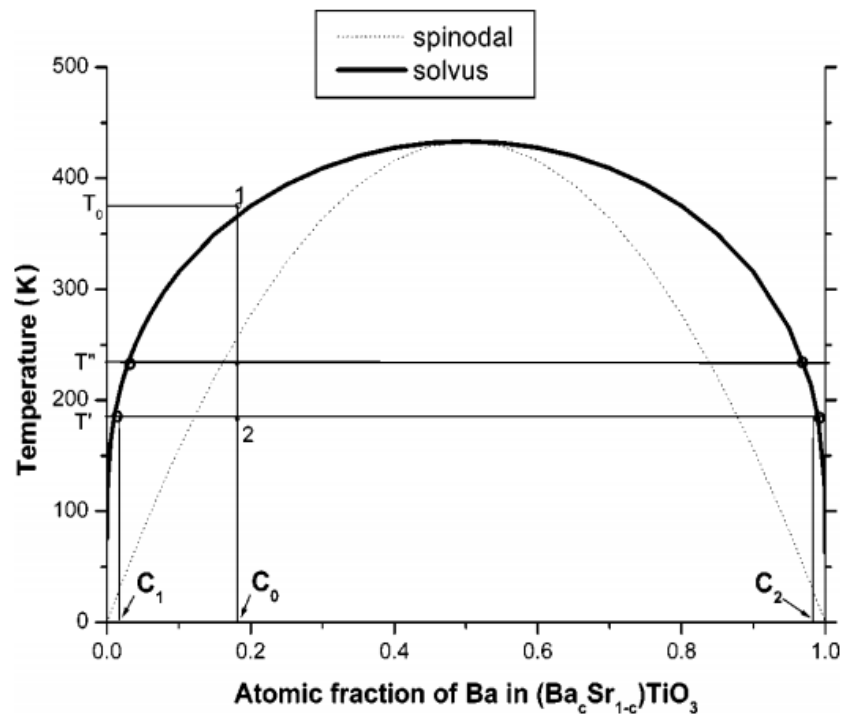
Por meio da [Figura 18](#), nota-se que o diagrama de fases reproduz a simetria observada nas curvas de energia livre obtidas pelo PW. A temperatura crítica calculada foi de 485 K, que está de acordo com o esperado pela identificação da região com *gap* de miscibilidade na [Figura 15](#). Na região acima da curva binodal, a liga se encontra como uma solução sólida desordenada em um estado de equilíbrio em fase única. Nesse estado, os átomos de bário e estrôncio ocupam aleatoriamente os sítios da sub-rede. Acima da temperatura crítica determinada, a liga é estável contra a decomposição para qualquer concentração.

A qualquer temperatura e composição localizadas abaixo da curva spinodal, que corresponde a região em roxo no diagrama, a liga é instável e encontra o estado de equilíbrio em uma mistura de duas soluções sólidas aleatórias: uma fase rica em átomos de estrôncio, com composição  $x_1$ , e outra enriquecida de átomos de bário, com composição  $x_2$ . Desse modo, no estado de duas fases, a liga BST é caracterizada por regiões ricas em bário imersas em regiões ricas em estrôncio, com proporções dadas pela regra da alavanca.

Analisando a estabilidade da liga à temperatura de 300 K, a mesma possui pontos binodais nas composições  $x_1 = 0,03$  e  $x_2 = 0,96$  e spinodais  $x'_1 = 0,15$  e  $x'_2 = 0,84$ . Assim, para composições  $x < 0,03$  e  $x > 0,96$  a liga é estável, enquanto para as composições  $0,15 < x < 0,84$  é instável. Nos intervalos  $0,03 < x < 0,15$  e  $0,84 < x < 0,96$ , que representam a área em azul do diagrama, a liga pode apresentar fases metaestáveis, onde é resistente a pequenas flutuações na composição, sendo mais estável do que uma mistura de duas fases com composições infinitesimalmente diferentes.

Os resultados obtidos são consistentes com os determinados por Fuks et al. (2005) através de cálculos teóricos de primeiros princípios. O diagrama de fases construído por esses autores, apresentado na Figura 19, confirma a simetria desse sistema e prevê a decomposição spinodal de soluções sólidas à temperatura ambiente na faixa de concentração  $0,25 < x < 0,75$ . A temperatura crítica obtida por esses autores é próxima de 435 K, mais baixa do que a determinada neste trabalho.

Figura 19 – Diagrama de fases da liga  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  construído por cálculos *ab initio*.



Fonte: Fuks et al. (2005).

## 5 Conclusões

Neste trabalho, a estabilidade termodinâmica com relação à separação de fases da liga  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  foi investigada através da construção do seu diagrama de fases. Este foi um estudo teórico desenvolvido por meio de cálculos computacionais de energia de rede em conjunto com o método estatístico GQCA. Através da utilização do conjunto de parâmetros interatômicos propostos por [Woodley et al. \(1999\)](#) no cálculo das constantes e energias de rede, foram determinados os melhores resultados deste trabalho.

Por meio desta pesquisa foi possível determinar as constantes de rede dos compostos puros ( $\text{BaTiO}_3$  e  $\text{SrTiO}_3$ ) e da liga BST em ótima concordância com dados de outros autores. Além disso, foi possível concluir que à temperatura ambiente o comportamento da liga BST depende intrinsecamente da composição dos átomos de bário na liga. Nessa faixa de temperatura, a liga demonstra estabilidade como uma solução sólida homogênea, entretanto, essa estabilidade é observada somente em concentrações de bário inferiores a 3% e superiores a 96%. Nas concentrações intermediárias, a liga pode assumir estados metaestáveis ou instáveis, onde há a possibilidade de formação tanto de uma solução sólida homogênea quanto de uma mistura composta por duas soluções sólidas com concentrações distintas.

Esses dados foram obtidos por meio da construção do diagrama de fases da liga, que apresentou consistência com resultados teóricos presentes na literatura. Em geral, a construção desse tipo de diagrama é um processo trabalhoso, pois requer inúmeros cálculos de energia. Desse modo, a utilização de alguns métodos, como cálculos de primeiros princípios, pode ser inviável devido à demora nos cálculos, problemas de convergência, restrições de memória, entre outros obstáculos. No entanto, este estudo aponta que com o uso de potenciais apropriados, como os propostos por [Woodley et al. \(1999\)](#), é possível construir diagramas de fases de forma eficiente, com baixo custo computacional.

Portanto, ao concluir esta pesquisa, destaca-se a eficácia da metodologia empregada na determinação das propriedades termodinâmicas da liga BST, sendo possível sua aplicabilidade na investigação do comportamento termodinâmico de outras ligas pseudobinárias de perovskitas.

# Referências

- ASSALI, A. et al. Structural and Electromechanical Properties of Sr-Substituted Barium Titanate (BST) as Potential Material for High Performance Electroacoustic Devices. **Materials Today Communications**, Elsevier, v. 25, p. 101643, 2020. Citado na página [29](#).
- BELL, A. J.; DEUBZER, O. Lead-free piezoelectrics—the environmental and regulatory issues. **MRS Bulletin**, Cambridge University Press, v. 43, n. 8, p. 581–587, 2018. Citado na página [11](#).
- BOUBAIA, A. et al. Band gap and emission wavelength tuning of Sr-doped BaTiO<sub>3</sub> (BST) perovskites for high-efficiency visible-light emitters and solar cells. **Materials Science in Semiconductor Processing**, Elsevier, v. 130, p. 105837, 2021. Citado na página [11](#).
- BRIVIO, F.; CAETANO, C.; WALSH, A. Thermodynamic origin of photoinstability in the CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pb(I<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub>)<sub>3</sub> hybrid halide perovskite alloy. **The journal of physical chemistry letters**, ACS Publications, v. 7, n. 6, p. 1083–1087, 2016. Citado 2 vezes nas páginas [24](#) e [27](#).
- BUSH, T. S. et al. Self-consistent interatomic potentials for the simulation of binary and ternary oxides. **Journal of Materials Chemistry**, v. 4, n. 6, p. 831–837, 1994. Citado na página [25](#).
- CAETANO, C. **Propriedades físicas de ligas semicondutoras de nitretos do grupo III e de semicondutores magnéticos (III,MT)V**. 154 p. Tese (Doutorado) — Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, 2009. Citado 3 vezes nas páginas [18](#), [19](#) e [20](#).
- CHEMELLO, E. **Avaliação de diferentes potenciais interatômicos no cálculo do tensor de elasticidade do tungstato de zircônio**. 117 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2009. Citado na página [16](#).
- CHEN, A. B.; SHER, A. **Semiconductor Alloys**. New York: Plenum Press, 1995. Citado 5 vezes nas páginas [17](#), [18](#), [19](#), [20](#) e [29](#).
- CHOUDHARY, R. et al. A comparative study on the effect of Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, and Ni<sup>2+</sup> substitution on the dielectric, ferroelectric and electrocaloric response of BST ceramics. **Ceramics International**, 2023. Citado na página [11](#).
- DU, Y. et al. Optical properties of SrTiO<sub>3</sub> thin films by pulsed laser deposition. **Applied Physics A**, Springer, v. 76, n. 7, p. 1105–1108, 2003. Citado na página [28](#).
- EDWARDS, J. W.; SPEISER, R.; JOHNSTON, H. L. Structure of barium titanate at elevated temperatures. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 73, n. 6, p. 2934–2935, 1951. Citado na página [28](#).
- FUKS, D. et al. Ab initio thermodynamics of Ba<sub>c</sub>Sr<sub>(1-c)</sub>TiO<sub>3</sub> solid solutions. **Physical Review B**, APS, v. 71, n. 1, p. 014111, 2005. Citado 2 vezes nas páginas [15](#) e [33](#).

GALE, J. D. Gulp: A computer program for the symmetry-adapted simulation of solids. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, Royal Society of Chemistry, v. 93, n. 4, p. 629–637, 1997. Citado na página 25.

GOKCEN, N. A. **Statistical Thermodynamics of Alloys**. New York: Plenum Press, 1986. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 20.

GRAU-CRESPO, R. et al. Symmetry-adapted configurational modelling of fractional site occupancy in solids. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 19, n. 25, p. 256201, 2007. Citado na página 26.

IRIANI, Y. et al. Investigation of Barium Strontium Titanate ( $\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{TiO}_3$ ) synthesized via conventional solid-state reaction and co-precipitation route with diverse sintering temperatures. **Materials Today: Proceedings**, Elsevier, 2023. Citado na página 11.

KING, G.; WOODWARD, P. M. Cation ordering in perovskites. **Journal of Materials Chemistry**, Royal Society of Chemistry, v. 20, n. 28, p. 5785–5796, 2010. Citado na página 14.

KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 14.

KOSTORZ, G. **Phase Transformations in Materials**. Canada: John Wiley, 2001. Citado 3 vezes nas páginas 12, 17 e 20.

LIU, J.; CHIOU, B. Dielectric characteristics of doped  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  at the paraelectric state. **Materials Chemistry and Physics**, Elsevier, v. 51, n. 1, p. 59–63, 1997. Citado na página 29.

LYTLE, F. W. X-ray diffractometry of low-temperature phase transformations in strontium titanate. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 35, n. 7, p. 2212–2215, 1964. Citado na página 28.

MEGAW, H. D. Temperature changes in the crystal structure of barium titanium oxide. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences**, The Royal Society London, v. 189, n. 1017, p. 261–283, 1947. Citado na página 28.

MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. **Journal of Applied crystallography**, International Union of Crystallography, v. 41, n. 3, p. 653–658, 2008. Citado na página 26.

PETROVIĆ, M.; CHELLAPPAN, V.; RAMAKRISHNA, S. Perovskites: solar cells & engineering applications—materials and device developments. **Solar Energy**, Elsevier, v. 122, p. 678–699, 2015. Citado na página 14.

RECH, G. L. **Parametrização de Potenciais Interatômicos Utilizando um Algoritmo de Evolução Diferencial**. 58 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 16.

RUSEVICH, L. L. et al. Electromechanical Properties of  $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  Perovskite Solid Solutions from First-Principles Calculations. **The Journal of Physical Chemistry A**, ACS Publications, v. 121, n. 49, p. 9409–9414, 2017. Citado na página 11.

RUSEVICH, L. L. et al. Theoretical and experimental study of (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> perovskite solid solutions and BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterostructures. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 123, n. 4, p. 2031–2036, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 29.

SEPLIARSKY, M. et al. Atomic-level simulation of ferroelectricity in oxide materials. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 9, n. 3, p. 107–113, 2005. Citado na página 25.

WOODLEY, S. M. et al. The prediction of inorganic crystal structures using a genetic algorithm and energy minimisation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 1, n. 10, p. 2535–2542, 1999. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 34.

# Apêndices

# APÊNDICE A – Demonstração do Modelo de Solução Ideal

Essa é uma demonstração do modelo estatístico para o estudo de ligas apresentado na [subseção 2.5.1](#). As variáveis utilizadas na descrição desse modelo estão indicadas na [Tabela 4](#).

Tabela 4 – Lista das variáveis utilizadas na descrição do Modelo de Solução Ideal.

Símbolo	Significado
$N$	número total de átomos
$N_A$	número total de átomos A
$N_B$	número total de átomos B
$x$	concentração de átomos A
$y$	concentração de átomos B

Fonte: Elaborado pela autora.

A premissa desse modelo é que os átomos não interagem entre si. Logo, a energia livre da liga resulta apenas da temperatura e da entropia de um arranjo aleatório de átomos, com a energia interna desse sistema sendo nula:

$$\boxed{\Delta E = 0.}$$

Para um arranjo completamente aleatório de  $N_A$  átomos A e  $N_B$  átomos B em  $N$  sítios da sub-rede, a entropia de mistura  $\Delta S$  é:

$$\Delta S = k_B \ln \Phi_0,$$

com  $k_B$  sendo a constante de Boltzmann e  $\Phi_0$  o número de estados possíveis:

$$\Phi_0 = \frac{N!}{N_A!N_B!}.$$

Escrevendo a entropia como função de  $\Phi_0$ :

$$\Delta S = k_B \ln \frac{N!}{N_A!N_B!},$$

$$\Delta S = k_B(\ln N! - \ln N_A! - \ln N_B!).$$

Pela aproximação de Stirling para valores muito grandes,  $\ln N! \approx N \ln N - N$ :

$$\Delta S \approx k_B[N \ln N - N - (N_A \ln N_A - N_A) - (N_B \ln N_B - N_B)],$$

$$\Delta S = k_B[N \ln N - N - N_A \ln N_A + N_A + N_B - N_B \ln N_B].$$



Escrevendo o número total de átomos na sub-rede como  $N = N_A + N_B$ :

$$\Delta S = k_B[(N_A + N_B) \ln N - N_A \ln N_A - N_B \ln N_B],$$

$$\Delta S = k_B[N_A \ln N - N_A \ln N_A + N_B \ln N - N_B \ln N_B],$$

$$-\frac{\Delta S}{N} = k_B \left[ \frac{N_A}{N} \ln \left( \frac{N_A}{N} \right) + \frac{N_B}{N} \ln \left( \frac{N_B}{N} \right) \right].$$

Considerando  $x$  e  $y$  as composições dos átomos A e B na liga, respectivamente:

$$x = \frac{N_A}{N} \quad \text{e} \quad y = 1 - x = \frac{N_B}{N},$$

encontra-se a expressão final para a entropia de mistura:

$$\boxed{\Delta S = -Nk_B(x \ln x + y \ln y).}$$

Desse modo, a energia livre de mistura,  $\Delta F = \Delta E - T\Delta S$ , pelo Modelo de Solução Ideal é:

$$\boxed{\Delta F = Nk_B T(x \ln x + y \ln y).}$$

# APÊNDICE B – Demonstração do Modelo de Solução Regular

Essa é uma demonstração do modelo estatístico para o estudo de ligas apresentado na [subseção 2.5.2](#). As variáveis utilizadas na descrição desse modelo estão indicadas na [Tabela 5](#).

Tabela 5 – Lista das variáveis utilizadas na descrição do Modelo de Solução Regular.

Símbolo	Significado
$N$	número total de átomos
$N_A$	número total de átomos A
$N_B$	número total de átomos B
$x$	concentração de átomos A
$y$	concentração de átomos B
$M$	número total de pares
$M_{AA}, M_{AB}, M_{BB}$	número total de pares AA, AB e BB
$r_{AA}, r_{AB}$ e $r_{BB}$	fração do par AA, AB e BB
$z$	número de coordenação
$\varepsilon$	energia de excesso por par
$\varepsilon_{AA}, \varepsilon_{AB}$ e $\varepsilon_{BB}$	energia de interação entre o par AA, AB e BB

Fonte: Elaborado pela autora.

A premissa desse modelo é de que os átomos interagem entre pares, com a energia livre de mistura resultando da energia interna e da entropia de um arranjo aleatório de átomos. O número total de pares nesse sistema é:

$$M = M_{AA} + M_{AB} + M_{BB} = \frac{Nz}{2},$$

$$2M_{AA} + 2M_{AB} + 2M_{BB} = z(N_A + N_B),$$

$$2M_{AA} + 2M_{BB} = zN_A - M_{AB} + zN_B - M_{AB}.$$

Dividindo a expressão acima para simplificar a solução:

$$2M_{AA} = zN_A - M_{AB} \quad \text{e} \quad 2M_{BB} = zN_B - M_{AB}.$$

Solucionando a primeira parte:

$$2M_{AA} = zN_A - M_{AB},$$

$$2\frac{M_{AA}}{M} = z\frac{N_A}{M} - \frac{M_{AB}}{M},$$

definindo as frações dos pares na liga  $M_{AA}/M = r_{AA}$ ,  $M_{AB}/M = r_{AB}$  e  $M_{BB}/M = r_{BB}$  e considerando  $z = 2M/N$ :

$$2r_{AA} = \frac{2M}{N} \frac{N_A}{M} - r_{AB},$$

$$2r_{AA} = 2 \frac{N_A}{N} - r_{AB},$$

a razão  $N_A/N$  representa a composição  $x$  do átomo A na liga, assim:

$$r_{AA} = x - \frac{r_{AB}}{2}.$$

Do mesmo modo se soluciona a segunda parte:

$$2M_{BB} = zN_B - M_{AB},$$

$$2 \frac{M_{BB}}{M} = z \frac{N_B}{M} - \frac{M_{AB}}{M},$$

$$2r_{BB} = \frac{2M}{N} \frac{N_B}{M} - r_{AB},$$

$$2r_{BB} = 2 \frac{N_B}{N} - r_{AB},$$

$$r_{BB} = y - \frac{r_{AB}}{2}.$$

A energia interna de mistura  $\Delta E$  é obtida subtraindo-se a energia dos compostos puros da energia total da liga:

$$\Delta E = M_{AA}\varepsilon_{AA} + M_{AB}\varepsilon_{AB} + M_{BB}\varepsilon_{BB} - xM\varepsilon_{AA} - yM\varepsilon_{BB},$$

$$\frac{\Delta E}{M} = \frac{M_{AA}}{M}\varepsilon_{AA} + \frac{M_{AB}}{M}\varepsilon_{AB} + \frac{M_{BB}}{M}\varepsilon_{BB} - x\varepsilon_{AA} - y\varepsilon_{BB},$$

$$\frac{\Delta E}{M} = r_{AA}\varepsilon_{AA} + r_{AB}\varepsilon_{AB} + r_{BB}\varepsilon_{BB} - x\varepsilon_{AA} - y\varepsilon_{BB},$$

$$\frac{\Delta E}{M} = \left(x - \frac{r_{AB}}{2}\right)\varepsilon_{AA} + \left(y - \frac{r_{AB}}{2}\right)\varepsilon_{BB} + r_{AB}\varepsilon_{AB} - x\varepsilon_{AA} - y\varepsilon_{BB},$$

$$\frac{\Delta E}{M} = r_{AB} \left[ \varepsilon_{AB} - \left( \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2} \right) \right],$$

definindo a fração dos pares AB na liga como  $r_{AB} = r$  e a energia de excesso por par como  $\varepsilon_{AB} - (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})/2 = \varepsilon$ :

$$\Delta E = Mr\varepsilon.$$

Para uma liga aleatória a probabilidade de pares é dada por  $r = 2xy$ :

$$\Delta E = M2xy\varepsilon,$$

$$\Delta E = \frac{zN}{2}2xy\varepsilon,$$

$$\boxed{\Delta E = Nz\varepsilon xy.}$$

A expressão acima corresponde a energia interna de mistura  $\Delta E$  pelo modelo de Solução Regular. Como esse modelo considera a entropia  $\Delta S$  para uma liga aleatória, utiliza-se a expressão demonstrada no [Apêndice A](#):

$$\Delta S = -Nk_B(x \ln x + y \ln y).$$

Desse modo, a energia livre de mistura,  $\Delta F = \Delta E - T\Delta S$ , pelo Modelo de Solução Regular é:

$$\Delta F = Nz\epsilon xy + Nk_B T(x \ln x + y \ln y).$$

# APÊNDICE C – Demonstração da Aproximação Quase-Química

Essa é uma demonstração do modelo estatístico para o estudo de ligas apresentado na [subseção 2.5.3](#). As variáveis utilizadas na descrição desse modelo estão indicadas na [Tabela 6](#).

Tabela 6 – Lista das variáveis utilizadas na descrição da Aproximação Quase-Química.

Símbolo	Significado
$N$	número total de átomos
$N_A$	número total de átomos A
$N_B$	número total de átomos B
$x$	concentração de átomos A
$y$	concentração de átomos B
$M$	número total de pares
$M_{AA}, M_{AB}, M_{BB}$	número total de pares AA, AB e BB
$r_{AA}, r_{AB}$ e $r_{BB}$	fração do par AA, AB e BB
$z$	número de coordenação
$\varepsilon$	energia de excesso por par
$\varepsilon_{AA}, \varepsilon_{AB}$ e $\varepsilon_{BB}$	energia de interação entre o par AA, AB e BB

Fonte: Elaborado pela autora.

A premissa desse modelo é de que os átomos interagem entre pares, com a energia livre de mistura resultando da energia interna e da entropia de um arranjo não aleatório de átomos. Para isso, a energia interna de mistura corresponde aquela demonstrada no [Apêndice B](#):

$$\Delta E = Mr\varepsilon.$$

Já a entropia de mistura  $\Delta S$  é corrigida como:

$$\Delta S = k_B \ln \Phi,$$

com

$$\Phi = \Phi_0 \zeta,$$

onde  $\Phi_0$  representa as possíveis configurações do arranjo completamente aleatório de  $N_A$  átomos A e  $N_B$  átomos B em  $N$  sítios da sub-rede, demonstrado no [Apêndice A](#). Já  $\zeta$  corresponde à mesma relação, mas para pares de átomos:

$$\zeta = \frac{M!}{M_{AA}!M_{AB}!M_{BB}!} \xi,$$

com  $\xi$  sendo a probabilidade de encontrar os pares na sub-rede, descrito por:

$$\xi = x^{2M_{AA}}(2xy)^{M_{AB}}y^{2M_{BB}}.$$

Por meio dessas variáveis, a entropia pode ser escrita como:

$$\Delta S = k_B \ln \left\{ \left[ \frac{N!}{N_A!N_B!} \right] \left[ \frac{M!}{M_{AA}!M_{AB}!M_{BB}!} \right] \left[ x^{2M_{AA}}(2xy)^{M_{AB}}y^{2M_{BB}} \right] \right\}.$$

O primeiro termo do logaritmo representa as possíveis configurações do arranjo completamente aleatório de  $N_A$  átomos A e  $N_B$  átomos B em  $N$  sítios da sub-rede, sendo resolvido no [Apêndice A](#) como:

$$\ln \left( \frac{N!}{N_A!N_B!} \right) = -N(x \ln x + y \ln y).$$

O segundo termo no logaritmo corresponde à mesma relação do primeiro, mas para pares de átomos. Simplificando pela aproximação de Stirling para valores muito grandes,  $\ln N! \approx N \ln N - N$ :

$$\begin{aligned} \ln \left( \frac{M!}{M_{AA}!M_{AB}!M_{BB}!} \right) &= \ln M! - \ln M_{AA}! - \ln M_{AB}! - \ln M_{BB}!, \\ \ln \left( \frac{M!}{M_{AA}!M_{AB}!M_{BB}!} \right) &\approx M \ln M - M - (M_{AA} \ln M_{AA} - M_{AA}) \\ &\quad - (M_{AB} \ln M_{AB} - M_{AB}) - (M_{BB} \ln M_{BB} - M_{BB}), \end{aligned}$$

expandindo  $M = M_{AA} + M_{AB} + M_{BB}$ :

$$\begin{aligned} \ln \left( \frac{M!}{M_{AA}!M_{AB}!M_{BB}!} \right) &= M_{AA}(\ln M - \ln M_{AA}) \\ &\quad + M_{AB}(\ln M - \ln M_{AB}) + M_{BB}(\ln M - \ln M_{BB}), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln \left( \frac{M!}{M_{AA}!M_{AB}!M_{BB}!} \right) &= -M \left[ \frac{M_{AA}}{M} \ln \left( \frac{M_{AA}}{M} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{M_{AB}}{M} \ln \left( \frac{M_{AB}}{M} \right) + \frac{M_{BB}}{M} \ln \left( \frac{M_{BB}}{M} \right) \right], \end{aligned}$$

escrevendo a razão dos pares na liga como  $r_{AA}$ ,  $r_{AB}$  e  $r_{BB}$ :

$$\ln \left( \frac{M!}{M_{AA}!M_{AB}!M_{BB}!} \right) = -M[r_{AA} \ln(r_{AA}) + r_{AB} \ln(r_{AB}) + r_{BB} \ln(r_{BB})].$$

reescrevendo  $r_{AA} = x - (r_{AB}/2)$ ,  $r_{BB} = y - (r_{AB}/2)$  e  $r_{AB} = r$ , obtém-se a solução para o segundo termo do logaritmo:

$$\begin{aligned} \ln \left( \frac{M!}{M_{AA}!M_{AB}!M_{BB}!} \right) &= -M \left[ \left( x - \frac{r}{2} \right) \ln \left( x - \frac{r}{2} \right) \right. \\ &\quad \left. + r \ln r + \left( y - \frac{r}{2} \right) \ln \left( y - \frac{r}{2} \right) \right]. \end{aligned}$$

O terceiro termo faz referência à probabilidade de encontrar os pares na sub-rede sendo resolvido da seguinte maneira:

$$\begin{aligned}\ln \xi &= \ln(x^{2M_{AA}}(2xy)^{M_{AB}}y^{2M_{BB}}), \\ \ln \xi &= \ln x^{2M_{AA}} + \ln 2xy^{M_{AB}} + \ln y^{2M_{BB}}, \\ \ln \xi &= 2M_{AA} \ln x + M_{AB} \ln 2xy + 2M_{BB} \ln y, \\ \ln \xi &= 2M_{AA} \ln x + M_{AB} \ln 2 + M_{AB} \ln x + M_{AB} \ln y + 2M_{BB} \ln y, \\ \ln \xi &= (2M_{AA} + M_{AB}) \ln x + (2M_{BB} + M_{AB}) \ln y + M_{AB} \ln 2, \\ \ln \xi &= M[(2r_{AA} + r_{AB}) \ln x + (2r_{BB} + r_{AB}) \ln y + (r_{AB} \ln 2)].\end{aligned}$$

Com as relações  $r_{AA} = x - (r_{AB}/2)$  e  $r_{BB} = y - (r_{AB}/2)$ , pode-se escrever  $2r_{AA} + r_{AB} = 2x$  e  $2r_{BB} + r_{AB} = 2y$ . Assim, obtém-se a expressão final para o terceiro termo do logaritmo:

$$\ln \xi = M(2x \ln x + 2y \ln y + r \ln 2).$$

Com todos os termos do logaritmo simplificados, pode-se escrever a expressão final da entropia de mistura pela Aproximação Quase-Química como:

$$\Delta S = -Nk_B(x \ln x + y \ln y) - Mk_B \left[ \left(x - \frac{r}{2}\right) \ln \left(x - \frac{r}{2}\right) + \left(y - \frac{r}{2}\right) \ln \left(y - \frac{r}{2}\right) - 2(x \ln x + y \ln y) + r \ln \left(\frac{r}{2}\right) \right].$$

Com isso, a energia livre de mistura,  $\Delta F = \Delta E - T\Delta S$ , pela Aproximação Quase-Química é:

$$\Delta F = Mr\varepsilon + Nk_B T(x \ln x + y \ln y) + Mk_B T \left[ \left(x - \frac{r}{2}\right) \ln \left(x - \frac{r}{2}\right) + \left(y - \frac{r}{2}\right) \ln \left(y - \frac{r}{2}\right) + r \ln \left(\frac{r}{2}\right) - 2(x \ln x + y \ln y) \right].$$

Para este caso, a probabilidade  $r$  de se encontrar um par AB na liga é obtida pela minimização da energia livre,  $\partial F/\partial r = 0$ :

$$\begin{aligned}\frac{\partial F}{\partial r} &= M\varepsilon + Mk_B T \left[ \left(-\frac{1}{2}\right) \ln \left(x - \frac{r}{2}\right) + \left(x - \frac{r}{2}\right) \left(\frac{-1/2}{x - r/2}\right) + \right. \\ &\quad \left. + \left(-\frac{1}{2}\right) \ln \left(y - \frac{r}{2}\right) + \left(y - \frac{r}{2}\right) \left(\frac{-1/2}{y - r/2}\right) + \ln \left(\frac{r}{2}\right) + r \left(\frac{1/2}{r/2}\right) \right], \\ \frac{\partial F}{\partial r} &= M\varepsilon - \frac{Mk_B T}{2} \left[ \ln \left(x - \frac{r}{2}\right) + \ln \left(y - \frac{r}{2}\right) - 2 \ln \left(\frac{r}{2}\right) \right], \\ \frac{\partial F}{\partial r} &= M\varepsilon - \frac{Mk_B T}{2} \ln \left( \frac{4xy - 2xr - 2yr + r^2}{r^2} \right),\end{aligned}$$

como  $x + y = 1$ :

$$\frac{\partial F}{\partial r} = M\varepsilon - \frac{Mk_B T}{2} \ln \left( \frac{4xy - 2r + r^2}{r^2} \right),$$

igualando a zero:

$$M\varepsilon - \frac{Mk_B T}{2} \ln \left( \frac{4xy - 2r + r^2}{r^2} \right) = 0,$$

$$\frac{2\varepsilon}{k_B T} = \ln \left( \frac{4xy - 2r + r^2}{r^2} \right),$$

$$e^{2\varepsilon/k_B T} r^2 = 4xy - 2r + r^2,$$

$$(e^{2\varepsilon/k_B T} - 1)r^2 + 2r - 4xy = 0,$$

encontrando as raízes de  $r$  determina-se a probabilidade de se encontrar um par AB na liga como:

$$r = \frac{4xy}{1 + \sqrt{1 + 4xy(e^{2\varepsilon/k_B T} - 1)}}.$$



# APÊNDICE D – Demonstração da Aproximação Quase-Química Generalizada

Essa é uma demonstração do modelo estatístico para o estudo de ligas apresentado na [subseção 2.5.4](#). As variáveis utilizadas na descrição desse modelo estão indicadas na [Tabela 7](#).

Tabela 7 – Lista das variáveis utilizadas na descrição da Aproximação Quase-Química Generalizada.

Símbolo	Significado
$N$	número total de átomos
$N_A$	número total de átomos A
$N_B$	número total de átomos B
$x$	concentração de átomos A
$y$	concentração de átomos B
$z$	número de coordenação
$M$	número total de <i>clusters</i>
$n$	número de átomos em cada <i>cluster</i>
$j = 1, \dots, J$	índice para a identificação de <i>clusters</i> diferentes
$M_j$	número de <i>clusters</i> do tipo $j$
$n_j$	número de átomos A em um <i>cluster</i> do tipo $j$
$x_j$	probabilidade de um <i>cluster</i> do tipo $j$ estar presente na liga
$x_j^0$	probabilidade <i>a priori</i> para liga aleatória
$\varepsilon_j$	energia de um <i>cluster</i> do tipo $j$
$g_j$	número de <i>clusters</i> com a mesma energia $\varepsilon_j$ (degenerescência)

Fonte: Elaborado pela autora.

A premissa desse modelo é que os átomos interagem entre *clusters* de átomos, com a energia livre de mistura resultando da energia interna e da entropia de um arranjo não aleatório de átomos. A energia interna de mistura é obtida subtraindo-se a energia dos *clusters* de compostos puros da energia total da liga:

$$\Delta E = M_1\varepsilon_1 + \dots + M_j\varepsilon_j + \dots + M_J\varepsilon_J + \dots - xM\varepsilon_1 - yM\varepsilon_J,$$

$$\Delta E = \sum_{j=1}^J M_j\varepsilon_j - M(x\varepsilon_1 + y\varepsilon_J),$$

$$\Delta E = M \left[ \sum_{j=1}^J \frac{M_j}{M} \varepsilon_j - (x\varepsilon_1 + y\varepsilon_J) \right],$$

$$\Delta E = M \left[ \sum_{j=1}^J x_j \varepsilon_j - (x\varepsilon_1 + y\varepsilon_J) \right].$$

A entropia de mistura é representada da mesma maneira da QCA, mas como se trata de uma generalização, é escrita com base nas interações entre *clusters* ao invés de pares de átomos:

$$\Delta S = k_B \ln \left\{ \left[ \frac{N!}{N_A! N_B!} \right] \left[ \frac{M!}{M_1! M_2! \dots M_J!} \right] \left[ (x_1^0)^{M_1} (x_2^0)^{M_2} \dots (x_J^0)^{M_J} \right] \right\},$$

$$\Delta S = k_B \ln \left\{ \left[ \frac{N!}{N_A! N_B!} \right] \left[ \frac{M!}{\prod_{j=1}^J M_j!} \right] \left[ \prod_{j=1}^J (x_j^0)^{M_j} \right] \right\}.$$

O primeiro termo do logaritmo é resolvido no [Apêndice A](#):

$$\ln \left( \frac{N!}{N_A! N_B!} \right) = -N(x \ln x + y \ln y),$$

escrevendo o número total de átomos  $N$  como o produto entre o número total de *clusters*  $M$  e o número de átomos em cada *cluster*  $n$ :

$$\ln \left( \frac{N!}{N_A! N_B!} \right) = -Mn(x \ln x + y \ln y).$$

O segundo termo é resolvido utilizando a aproximação de Stirling para valores muito grandes,  $\ln N! \approx N \ln N - N$ :

$$\ln \left( \frac{M!}{\prod_{j=1}^J M_j!} \right) = \ln M! - \ln \left( \prod_{j=1}^J M_j! \right),$$

$$\ln \left( \frac{M!}{\prod_{j=1}^J M_j!} \right) = \ln M! - \sum_{j=1}^J \ln M_j,$$

$$\ln \left( \frac{M!}{\prod_{j=1}^J M_j!} \right) \approx M \ln M - M \sum_{j=1}^J (M_j \ln M_j - M_j),$$

$$\ln \left( \frac{M!}{\prod_{j=1}^J M_j!} \right) = \sum_{j=1}^J M_j \ln M - \sum_{j=1}^J M_j - \sum_{j=1}^J M_j \ln M_j + \sum_{j=1}^J M_j,$$

$$\ln \left( \frac{M!}{\prod_{j=1}^J M_j!} \right) = \sum_{j=1}^J M_j (\ln M - \ln M_j),$$

$$\ln \left( \frac{M!}{\prod_{j=1}^J M_j!} \right) = - \sum_{j=1}^J M_j \ln \left( \frac{M_j}{M} \right),$$

$$\ln \left( \frac{M!}{\prod_{j=1}^J M_j!} \right) = -M \sum_{j=1}^J \frac{M_j}{M} \ln \left( \frac{M_j}{M} \right),$$

$$\ln \left( \frac{M!}{\prod_{j=1}^J M_j!} \right) = -M \sum_{j=1}^J x_j \ln x_j.$$

Para o terceiro termo:

$$\begin{aligned}\ln \left[ \prod_{j=1}^J (x_j^0)^{M_j} \right] &= \sum_{j=1}^J \ln (x_j^0)^{M_j}, \\ \ln \left[ \prod_{j=1}^J (x_j^0)^{M_j} \right] &= \sum_{j=1}^J M_j \ln (x_j^0), \\ \ln \left[ \prod_{j=1}^J (x_j^0)^{M_j} \right] &= M \sum_{j=1}^J \frac{M_j}{M} \ln x_j^0, \\ \ln \left[ \prod_{j=1}^J (x_j^0)^{M_j} \right] &= M \sum_{j=1}^J x_j \ln x_j^0.\end{aligned}$$

Com todos os termos do logaritmo simplificados, pode-se escrever a expressão final da entropia de mistura pela Aproximação Quase-Química Generalizada como:

$$\Delta S = -Mk_B \left[ n(x \ln x + y \ln y) + \sum_{j=1}^J x_j \ln \left( \frac{x_j}{x_j^0} \right) \right].$$

Logo, a energia livre de mistura,  $\Delta F = \Delta E - T\Delta S$ , pela Aproximação Quase-Química Generalizada é:

$$\begin{aligned}\Delta F = M \left[ \sum_{j=1}^J x_j \varepsilon_j - (x\varepsilon_1 + y\varepsilon_J) \right] + \\ + Mk_B T \left[ n(x \ln x + y \ln y) + \sum_{j=1}^J x_j \ln \left( \frac{x_j}{x_j^0} \right) \right].\end{aligned}$$

A probabilidade  $x_j$  de um *cluster* do tipo  $j$  estar na liga, é obtida minimizando-se a energia livre de mistura por *cluster*  $\Delta F/M$ , respeitando-se os seguintes vínculos:

$$\sum_{j=1}^J x_j = 1 \quad \text{e} \quad \sum_{j=1}^J n_j x_j = nx.$$

Pelo método dos multiplicadores de Lagrange:

$$\frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \frac{\Delta F}{M} - \lambda_1 \left( \sum_{j=1}^J x_j - 1 \right) - \lambda_2 \left( \sum_{j=1}^J n_j x_j - nx \right) \right] = 0,$$

$$\varepsilon_j + k_B T \left[ \ln \left( \frac{x_j}{x_j^0} \right) + x_j \frac{1/x_j^0}{x_j/x_j^0} \right] - \lambda_1 - \lambda_2 n_j = 0,$$

$$\ln \left( \frac{x_j}{x_j^0} \right) + 1 = \frac{\lambda_1}{k_B T} + \frac{\lambda_2 n_j - \varepsilon_j}{k_B T},$$

$$x_j = x_j^0 \exp \left( \frac{\lambda_1}{k_B T} - 1 \right) \exp \left( \frac{\lambda_2 n_j - \varepsilon_j}{k_B T} \right).$$

Aplicando a 1ª condição:

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^J x_j^0 \exp\left(\frac{\lambda_1}{k_B T} - 1\right) \exp\left(\frac{\lambda_2 n_j - \varepsilon_j}{k_B T}\right) &= 1, \\ \exp\left(\frac{\lambda_1}{k_B T} - 1\right) \sum_{j=1}^J x_j^0 \exp\left(\frac{\lambda_2 n_j - \varepsilon_j}{k_B T}\right) &= 1, \\ \exp\left(\frac{\lambda_1}{k_B T} - 1\right) &= \frac{1}{\sum_{j=1}^J x_j^0 \exp\left(\frac{\lambda_2 n_j - \varepsilon_j}{k_B T}\right)}. \end{aligned}$$

Substituindo na expressão encontrada para  $x_j$ :

$$x_j = \frac{x_j^0 \exp\left(\frac{\lambda_2 n_j - \varepsilon_j}{k_B T}\right)}{\sum_{j=1}^J x_j^0 \exp\left(\frac{\lambda_2 n_j - \varepsilon_j}{k_B T}\right)}.$$

Escrevendo a probabilidade *a priori* para a liga aleatória como  $x_j^0 = g_j x^{n_j} y^{n-n_j} = g_j y^n (x/y)^{n_j}$ :

$$\begin{aligned} x_j &= \frac{g_j y^n \left(\frac{x}{y}\right)^{n_j} \exp\left(\frac{\lambda_2 n_j - \varepsilon_j}{k_B T}\right)}{\sum_{j=1}^J g_j y^n \left(\frac{x}{y}\right)^{n_j} \exp\left(\frac{\lambda_2 n_j - \varepsilon_j}{k_B T}\right)}, \\ x_j &= \frac{g_j \left[\frac{x}{y} \exp\left(\frac{\lambda_2}{k_B T}\right)\right]^{n_j} \exp\left(\frac{-\varepsilon_j}{k_B T}\right)}{\sum_{j=1}^J g_j \left[\frac{x}{y} \exp\left(\frac{\lambda_2}{k_B T}\right)\right]^{n_j} \exp\left(\frac{-\varepsilon_j}{k_B T}\right)}, \end{aligned}$$

definindo  $\eta = \frac{x}{y} \exp\left(\frac{\lambda_2}{k_B T}\right)$ , obtém-se a expressão final para a probabilidade  $x_j$ :

$$x_j = \frac{g_j \eta^{n_j} \exp\left(\frac{-\varepsilon_j}{k_B T}\right)}{\sum_{j=1}^J g_j \eta^{n_j} \exp\left(\frac{-\varepsilon_j}{k_B T}\right)}.$$

Aplicando a 2ª condição:

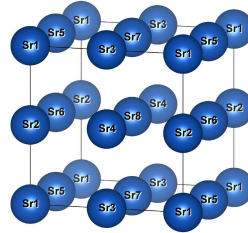
$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^J \frac{n_j g_j \eta^{n_j} \exp\left(\frac{-\varepsilon_j}{k_B T}\right)}{\sum_{j=1}^J g_j \eta^{n_j} \exp\left(\frac{-\varepsilon_j}{k_B T}\right)} &= nx, \\ \sum_{j=1}^J n_j g_j \eta^{n_j} \exp\left(\frac{-\varepsilon_j}{k_B T}\right) &= \sum_{j=1}^J nx g_j \eta^{n_j} \exp\left(\frac{-\varepsilon_j}{k_B T}\right), \\ \sum_{j=1}^J (nx - n_j) g_j \eta^{n_j} \exp\left(\frac{-\varepsilon_j}{k_B T}\right) &= 0, \end{aligned}$$

definindo  $\alpha_j = (nx - n_j) g_j e^{(-\varepsilon_j/k_B T)}$ , chega-se a expressão para o polinômio  $\eta$ :

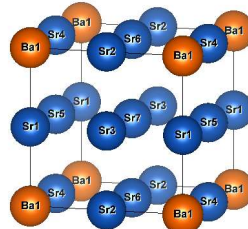
$$\sum_{j=1}^J \alpha_j \eta^{n_j} = 0.$$

Encontrando a raiz desse polinômio é possível determinar a probabilidade  $x_j$ .

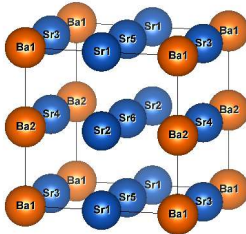
# APÊNDICE E – Configurações não equivalentes da liga



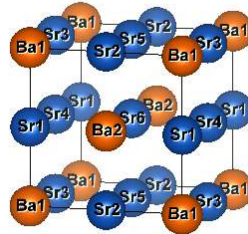
$j=0$     $n_j=0$     $g_j=1$



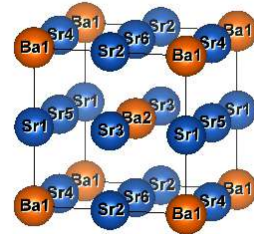
$j=1$     $n_j=1$     $g_j=8$



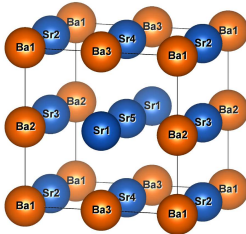
$j=2$     $n_j=2$     $g_j=12$



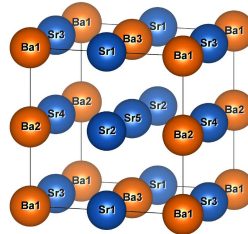
$j=3$     $n_j=2$     $g_j=12$



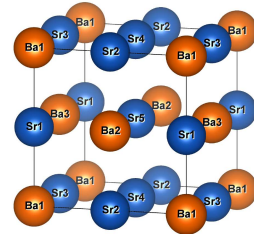
$j=4$     $n_j=2$     $g_j=4$



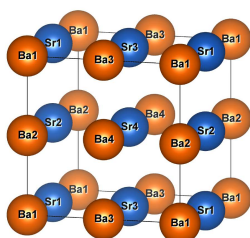
$j=5$     $n_j=3$     $g_j=24$



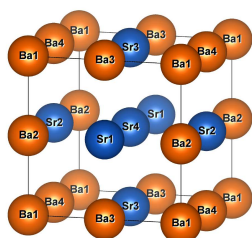
$j=6$     $n_j=3$     $g_j=24$



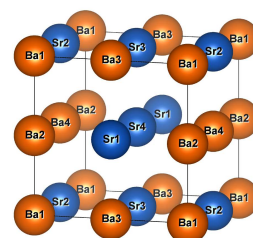
$j=7$     $n_j=3$     $g_j=8$



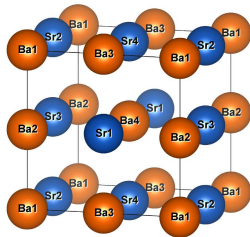
$j=8$     $n_j=4$     $g_j=6$



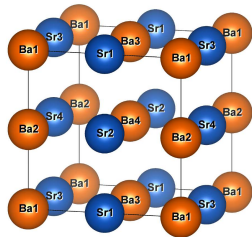
$j=9$     $n_j=4$     $g_j=8$



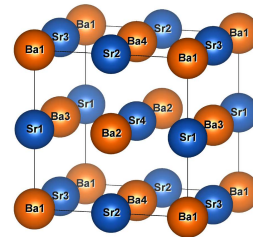
$j=10$     $n_j=4$     $g_j=24$



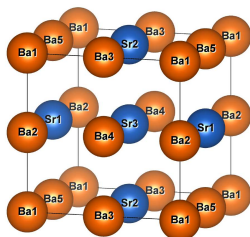
$j=11$     $n_j=4$     $g_j=24$



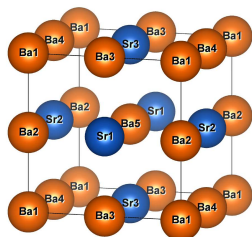
$j=12$     $n_j=4$     $g_j=6$



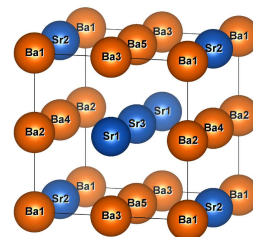
$j=13$     $n_j=4$     $g_j=2$



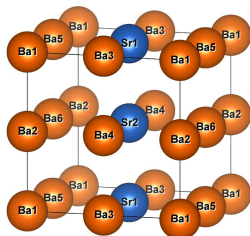
$j=14$     $n_j=5$     $g_j=24$



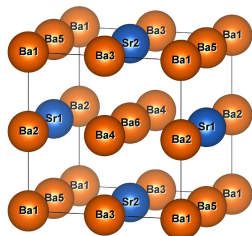
$j=15$     $n_j=5$     $g_j=8$



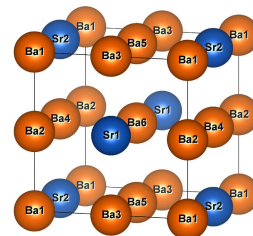
$j=16$     $n_j=5$     $g_j=24$



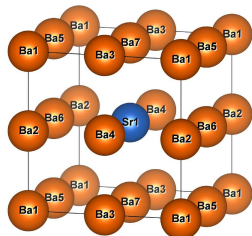
$j=17$     $n_j=6$     $g_j=12$



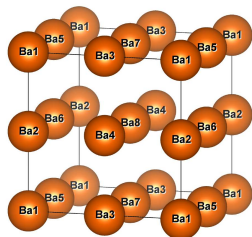
$j=18$     $n_j=6$     $g_j=12$



$j=19$     $n_j=6$     $g_j=4$



$j=20$     $n_j=7$     $g_j=8$



$j=21$     $n_j=8$     $g_j=1$

# APÊNDICE F – Dados obtidos para a liga

Tabela 8 – Constantes de rede  $2a_j$ , em angstrom, da fase cúbica da liga  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  calculadas por três parâmetros interatômicos.

$j$	$2a_j$		
	PW	PB	PS
0	7,8225	7,6688	7,7937
1	7,8441	7,6958	7,8106
2	7,8650	7,7218	7,8267
3	7,8659	7,7232	7,8293
4	7,8653	7,7220	7,8287
5	7,8862	7,7482	7,8443
6	7,8864	7,7484	7,8462
7	7,8878	7,7507	7,8493
8	7,9067	7,7736	7,8610
9	7,9075	7,7748	7,8633
10	7,9070	7,7739	7,8628
11	7,9077	7,7745	7,8651
12	7,9072	7,7740	7,8646
13	7,9098	7,7782	7,8704
14	7,9276	7,7995	7,8806
15	7,9291	7,8016	7,8851
16	7,9278	7,7997	7,8823
17	7,9479	7,8244	7,8991
18	7,9486	7,8253	7,9012
19	7,9481	7,8245	7,9007
20	7,9682	7,8493	7,9184
21	7,9879	7,8733	7,9366

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 9 – Energias  $\varepsilon_j$ , em elétron-volt por fórmula unitária, da fase cúbica da liga  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  calculadas por três parâmetros interatômicos.

$j$	$\varepsilon_j$		
	PW	PB	PS
0	-155,9892	-156,9869	-108,7104
1	-155,7243	-156,6730	-108,7089
2	-155,4696	-156,3763	-108,7134
3	-155,4581	-156,3544	-108,6987
4	-155,4571	-156,3482	-108,6972
5	-155,2133	-156,0744	-108,7102
6	-155,2011	-156,0470	-108,6951
7	-155,1911	-156,0320	-108,6828
8	-154,9669	-155,7888	-108,7142
9	-154,9562	-155,7686	-108,7011
10	-154,9549	-155,7622	-108,6999
11	-154,9441	-155,7414	-108,6868
12	-154,9428	-155,7351	-108,6855
13	-154,9237	-155,7063	-108,6619
14	-154,7075	-155,4728	-108,6983
15	-154,6865	-155,4320	-108,6732
16	-154,6955	-155,4460	-108,6846
17	-154,4577	-155,1732	-108,6904
18	-154,4475	-155,1531	-108,6782
19	-154,4460	-155,1466	-108,6772
20	-154,2073	-154,8700	-108,6780
21	-153,9663	-154,5832	-108,6733

Fonte: Elaborado pela autora.



Figura 20 – Energia interna de mistura, em elétron-volt por fórmula unitária, em função da composição da liga  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  obtida pelo PW. As linhas sólidas indicam o comportamento da liga em diferentes temperaturas, enquanto a linha tracejada representa uma liga completamente aleatória.

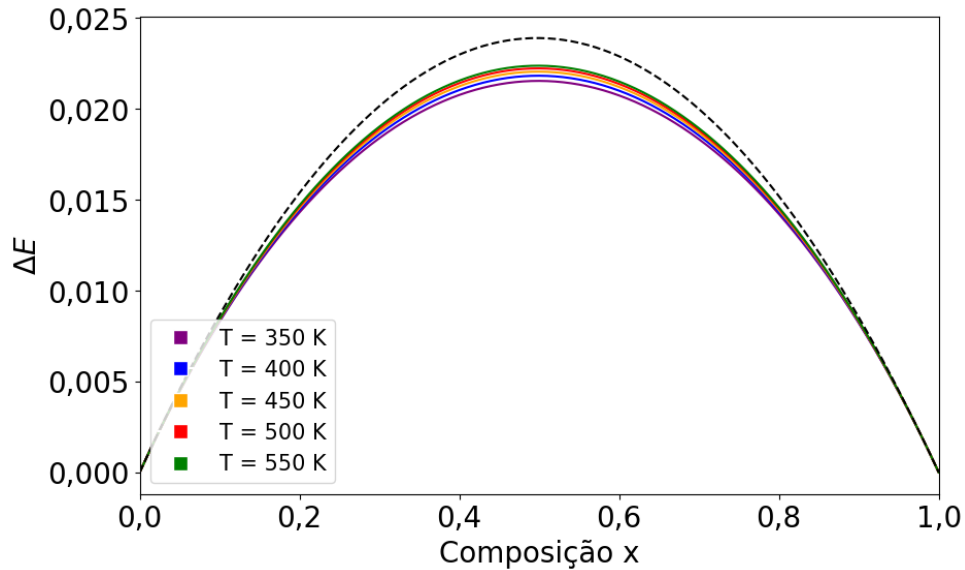


Figura 21 – Entropia de mistura, em elétron-volt por fórmula unitária, em função da composição da liga  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  obtida pelo PW. As linhas sólidas indicam o comportamento da liga em diferentes temperaturas, enquanto a linha tracejada representa uma liga completamente aleatória.

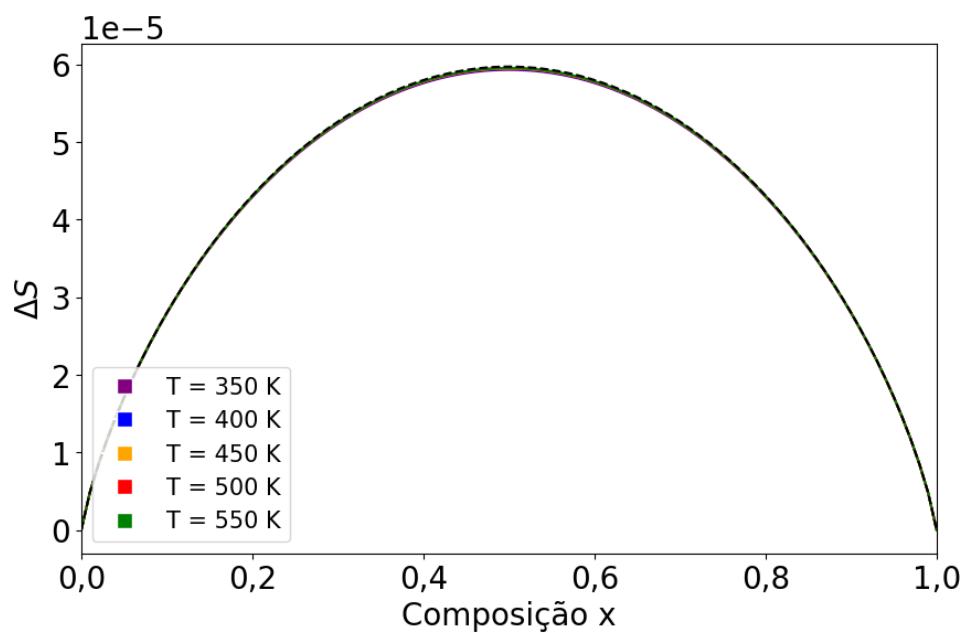
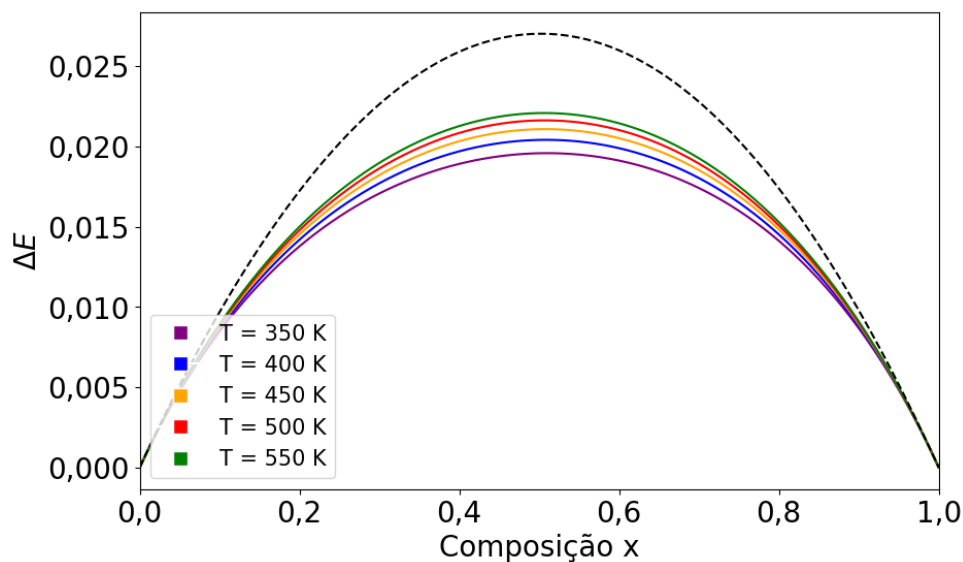
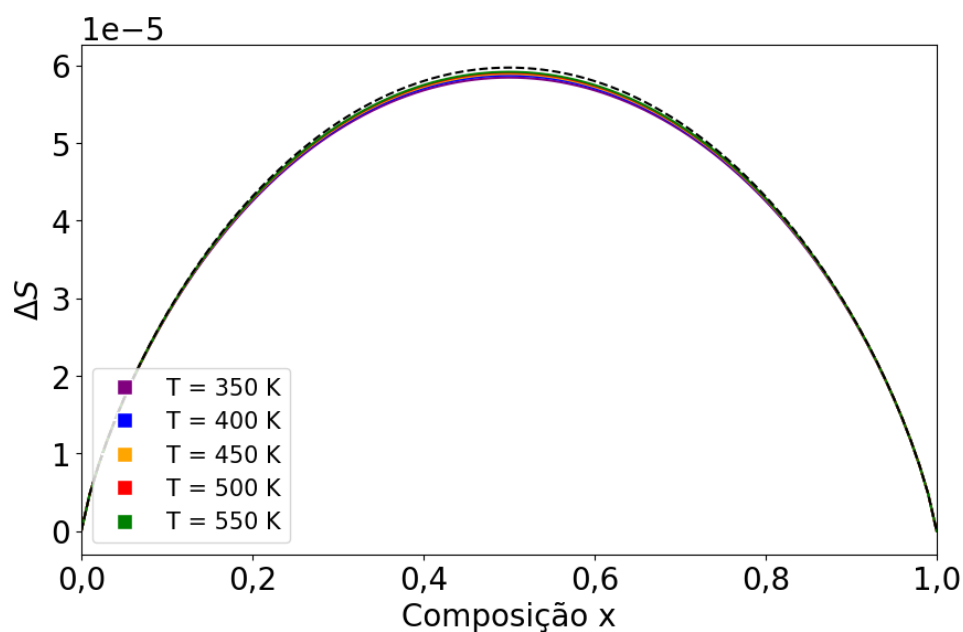


Figura 22 – Energia interna de mistura, em elétron-volt por fórmula unitária, em função da composição da liga  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  obtida pelo PB. As linhas sólidas indicam o comportamento da liga em diferentes temperaturas, enquanto a linha tracejada representa uma liga completamente aleatória.



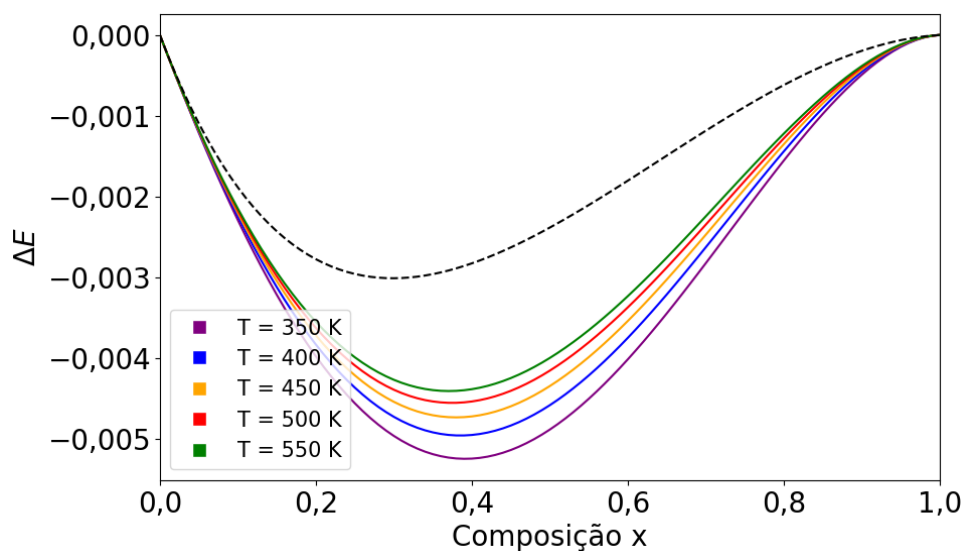
Fonte: elaborado pela autora.

Figura 23 – Entropia de mistura, em elétron-volt por fórmula unitária, em função da composição da liga  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  obtida pelo PB. As linhas sólidas indicam o comportamento da liga em diferentes temperaturas, enquanto a linha tracejada representa uma liga completamente aleatória.



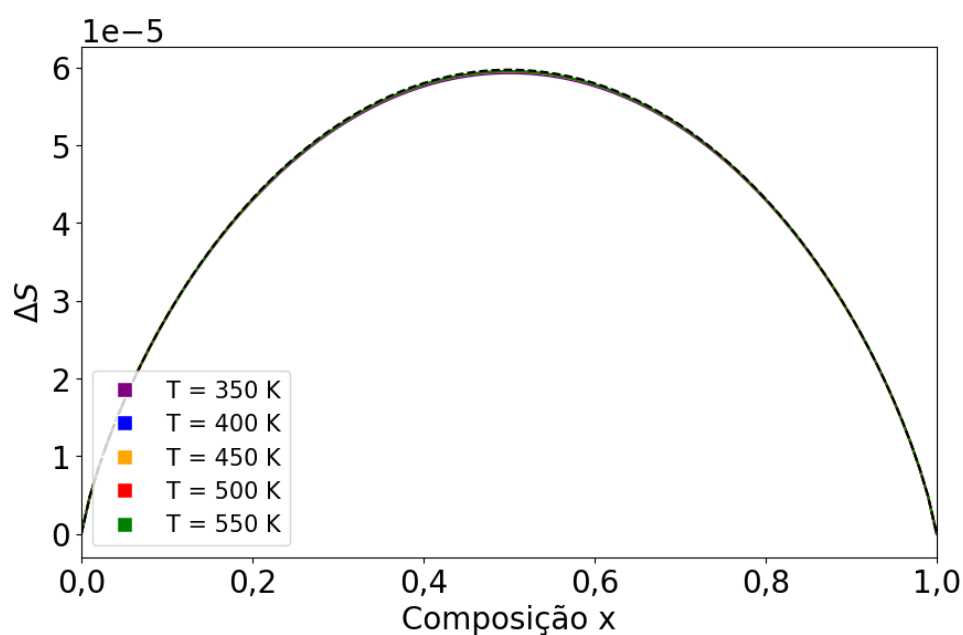
Fonte: elaborado pela autora.

Figura 24 – Energia interna de mistura, em elétron-volt por fórmula unitária, em função da composição da liga  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  obtida pelo PS. As linhas sólidas indicam o comportamento da liga em diferentes temperaturas, enquanto a linha tracejada representa uma liga completamente aleatória.



Fonte: elaborado pela autora.

Figura 25 – Entropia de mistura, em elétron-volt por fórmula unitária, em função da composição da liga  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  obtida pelo PS. As linhas sólidas indicam o comportamento da liga em diferentes temperaturas, enquanto a linha tracejada representa uma liga completamente aleatória.



Fonte: elaborado pela autora.