

AVALIAÇÃO COMPUTACIONAL DAS PROPRIEDADES ELETRO-ÓPTICAS E FERROELÉTRICAS DO NIOBATO DE POTÁSSIO - KNbO₃

JESUS DE ALENCAR MORAIS DE ALVARENGA¹; MATEUS MENEGHETTI
FERRER²; SÉRGIO DA SILVA CAVA³

¹ Universidade Federal de Pelotas – UFPEL – jealenc@yahoo.com.br

² Universidade Federal de Pelotas – UFPEL – mateusmferrer@gmail.com

³ Universidade Federal de Pelotas – UFPEL – sergiocava@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

A busca por alternativas ambientalmente corretas tem impulsionado diversas pesquisas nas áreas das engenharias elétrica e eletrônica onde, a preocupação principal, tem seus esforços direcionados no desenvolvimento de dispositivos que tanto na produção, utilização ou descarte, representem riscos mínimos ao meio ambiente.

Como materiais funcionais clássicos, as cerâmicas piezoelétricas podem realizar a conversão entre as energias mecânica e elétrica, permitindo que sejam utilizadas em dispositivos eletrônicos. Desde a sua descoberta em 1954, o titanato zirconato de chumbo (PZT), tem sido o material dominante como elemento piezoelétrico devido aos seus altos coeficientes de acoplamento dielétrico, piezoelétrico e eletromecânico. No entanto, por ser um composto contendo altos teores de chumbo, gera riscos potenciais ao meio ambiente tanto no processamento do material quanto no descarte de equipamentos (WU, 2020). Com isso existe a necessidade de se encontrar novos compostos para substituir o PZT e, dentre os considerados promissores, os materiais à base de niobato de potássio (KN) tem atraído especial atenção de diversos pesquisadores por apresentar, além de propriedades ferroelétricas, alta atividade fotocatalítica e grandes coeficientes eletro-ópticos (YASEEN et al., 2021).

Entender o comportamento desta composição e conhecer suas propriedades, pode ser de fundamental importância no projeto de materiais que apresentem uma melhor resposta elétrica. Na busca deste entendimento, este trabalho se baseia na avaliação das propriedades piezoelétricas e eletro-ópticas do KN obtidas por simulação computacional.

2. METODOLOGIA

A metodologia se baseia na utilização de estruturas bem estabelecidas de KN obtidas no ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), e na obtenção das propriedades eletrônicas destas composições através da simulação computacional. As simulações foram realizadas a partir da Teoria do Funcional da Densidade utilizando o funcional B3LYP implementada no programa *Crystal17* (DOVESI et al., 2018). As simulações foram realizadas em duas etapas onde, na primeira, foi feita a otimização de cada estrutura e obtidas as propriedades eletro-ópticas e, na segunda, foram obtidas as constantes piezoelétricas. Tanto na primeira quanto na segunda etapa foram utilizadas funções de base para o potássio (K), o nióbio (Nb) e o oxigênio (O) desenvolvidas especialmente para o KN por Baranek (SOPHIA et al., 2014). Os modelos constantes no ICSD e utilizados nas simulações são de autoria de Kawamura et al., (2013). Estes modelos estão identificados na coleção pelos códigos 190920, 190921, 190922 e 190923 e são correspondentes a exemplos de composições de KN com estruturas cúbica, tetragonal, ortorrômbica e romboédrica, respectivamente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Baseado na estrutura, o KN, apresenta quatro fases em função da temperatura (YASEEN et al., 2021). A fase romboédrica (*R*) ocorre em temperaturas inferiores a -50 °C. À temperatura ambiente, apresenta simetria ortorrômbica (*O*), que se mantém até aproximadamente 225 °C quando então, sofre nova mudança estrutural para a fase tetragonal (*T*) (LIANG et al., 2010). Com estas três estruturas, o KN exibe ferroeletricidade até temperaturas aproximadas de 440 °C quando sofre transição para a forma cúbica (*C*) (WANG et al., 2020). A Figura 1 mostra as transições de fases do KN em função da temperatura.

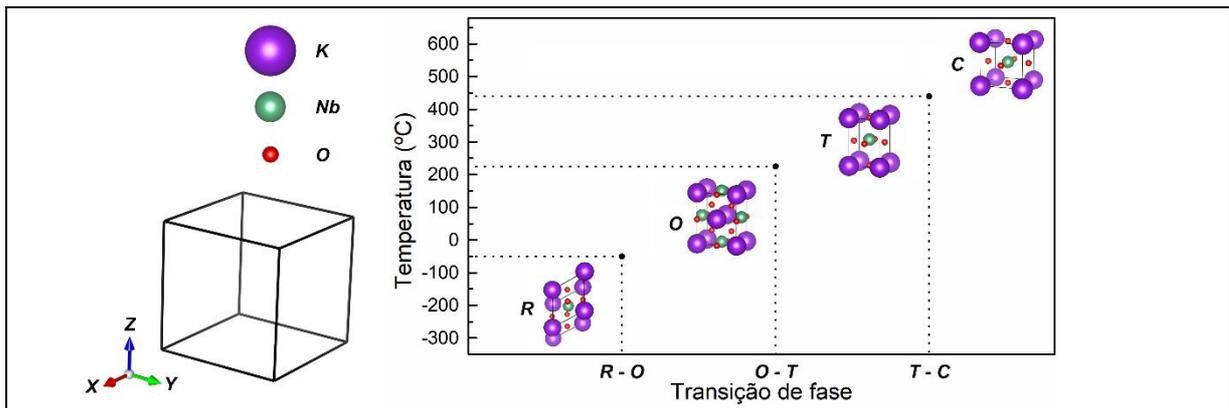


Figura 1 – Transições estruturais do KN em função da temperatura.

As simulações realizadas com o *Crystal17* evidenciaram que, para cada uma das formas estruturais, o KN exibe valores específicos de *band gap* e, conforme mostra a Tabela 1, há uma pequena redução nestes valores com o aumento da simetria apresentada pela estrutura. Comparando estes resultados com os obtidos por WANG et al. (2020) é possível observar boa concordância entre os valores obtidos (Figura 2).

Tabela 1 – *Band gaps* obtidos para as diferentes fases do KN com o *Crystal17*.

Fase	<i>Band gap</i>
Romboédrica – <i>R3m</i>	4,0079 eV
Ortorrômbica – <i>Amm2</i>	3,7225 eV
Tetragonal – <i>P4mm</i>	2,9524 eV
Cúbica – <i>Pm-3m</i>	2,8432 eV

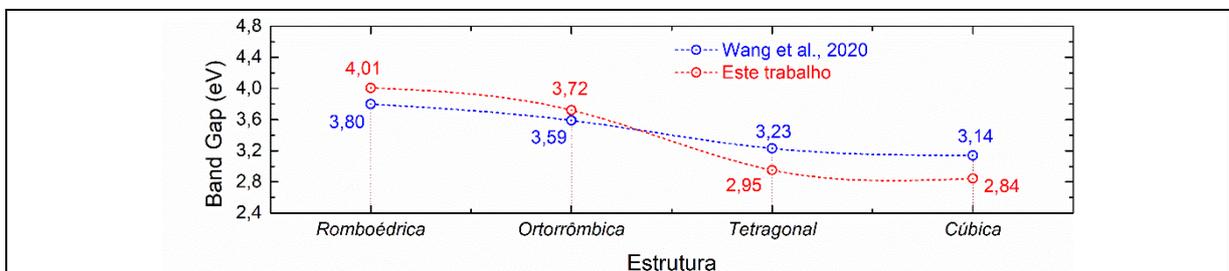


Figura 2 – Valores de *band gap* obtidos para as diferentes fases do KN em comparação com os valores da literatura utilizada como referência.

Considerando a simetria ortorrômbica do KN, que seria àquela apresentada à temperatura ambiente, e comparando-se os resultados obtidos na simulação no *Crystal17* com outros resultados experimentais observa-se, também, boa coerência entre os valores obtidos (Tabela 2).

Tabela 2 – *Band gap* obtido na simulação feita para o KN na fase ortorrômbica em comparação à resultados obtidos experimentalmente.

Tipo de avaliação	<i>Band Gap</i> (eV)	Referência
Experimental	3,25	Zhang et al., 2015
Experimental	3,20	Pascual-Gonzalez, Schileo e Feteira, 2016
Computacional	3,72	Este trabalho

No gráfico representativo da densidade dos estados (DOS) para o KN na fase ortorrômbica (Figura 3), é possível observar que o O é o elemento que mais contribui na banda de valência enquanto o Nb é o que mais contribui na banda de condução, evidenciando que o processo de excitação envolve a transição eletrônica preferencial entre orbitais destes dois elementos.

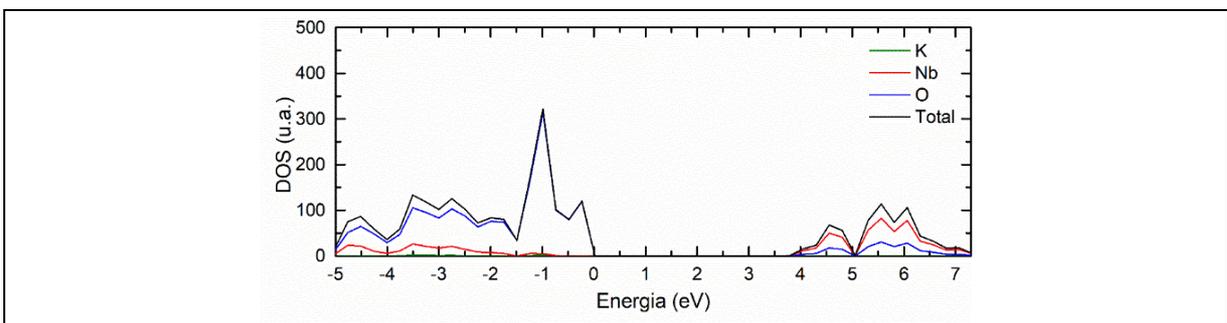


Figura 3 - Densidade de Estados (DOS) para a estrutura na fase ortorrômbica.

Antes da discussão sobre os resultados obtidos para as constantes piezoelétricas é importante destacar que os tensores piezoelétricos normalmente são denotados como d_{ij} onde i representa a direção da polarização e j a direção do estresse ou tensão aplicada (WAN; NISHIMATSU; BECKMAN, 2012). Na Tabela 3 tem-se os resultados obtidos para as diferentes fases do KN nas simulações e na Tabela 4, um comparativo destas constantes com as obtidas em outros trabalhos já publicados, considerando somente a fase ortorrômbica.

Tabela 3 - Coeficientes piezoelétricos obtidos para as diferentes fases do KN.

Estrutura	Coeficiente de tensão piezoelétrica (pC/N)				
	d_{15}	d_{24}	d_{31}	d_{32}	d_{33}
Romboédrica – $R3m$	-938,833	-938,833	-4,925	-4,925	-10,130
Ortorrômbica – $Amm2$	45,061	244,636	-10,023	13,979	21,433
Tetragonal – $P4mm$	-101,918	-101,918	11,099	11,099	-65,243
Cúbica – $Pm-3m$	-	-	-	-	-

Tabela 4 – Constantes obtidas nas simulações na fase do KN à temperatura ambiente em comparação com resultados de outros trabalhos já publicados.

Referência	Coeficiente de tensão piezoelétrica (pC/N)				
	d_{15}	d_{24}	d_{31}	d_{32}	d_{33}
Liang et al., 2010	205,10	241,50	-24,60	9,50	21,60
Wada et al., 2004	135,80	204,00	-22,30	18,50	29,60
Wan, Nishimatsu e Beckman, 2012	175,00	-91,07	12,66	-10,04	20,07
Este trabalho	45,06	244,64	-10,02	13,98	21,43

Ao analisar e comparar os resultados da Tabela 4 observa-se que somente o coeficiente d_{15} apresenta uma maior discrepância entre valores enquanto que as demais constantes se apresentam com boa concordância com as referências.

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nas simulações teóricas apresentam boa concordância com resultados de outros trabalhos já publicados e utilizados como referência. Desta forma, pôde-se observar que o modelo elaborado apresenta boa compatibilidade em relação as propriedades previstas para o KN. Como principal vantagem da simulação computacional, em um modelo confiável, pode se citar a grande flexibilidade no ajuste de composições e na simulação de defeitos na estrutura, ampliando a possibilidade de testes e avaliações futuras, viabilizando que, em uma situação real, se tenha uma melhor resposta dos materiais processados.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DOVESI, R. et al. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL. **WIREs Computational Molecular Science**, v.8, n.4, 2018.

KAWAMURA, S. et al. Electronic polarization in KNbO₃ visualized by synchrotron radiation powder diffraction. **Japanese Journal of Applied Physics**, v.52, n.9S1, p.09KF04, 2013.

LIANG, L. et al. Piezoelectric anisotropy of a KNbO₃ single crystal. **Journal of Applied Physics**, v.108, n.9, p.094111, 2010.

PASCUAL-GONZALEZ, C.; SCHILEO, G.; FETEIRA, A. Band gap narrowing in ferroelectric KNbO₃-Bi (Yb,Me) O₃ (Me=Fe or Mn) ceramics. **Applied Physics Letters**, v.109, n.13, p.132902, 2016.

SOPHIA, G. et al. Systematic influence of atomic substitution on the phase diagram of ABO₃ ferroelectric perovskites, 2014. Disponível em: www.crystal.unito.it/basis-sets.php.

WADA, S. et al. Enhanced piezoelectric properties of potassium niobate single crystals by domain engineering. **Japanese Journal of Applied Physics**, v.43, n.9B, p.6692–6700, 2004.

WAN, L. F.; NISHIMATSU, T.; BECKMAN, S. P. The structural, dielectric, elastic, and piezoelectric properties of KNbO₃ from first-principles methods. **Journal of Applied Physics**, v.111, n.10, p.104107, 2012.

WANG, D. et al. Crystal structure, phase transitions and photoferroelectric properties of KNbO₃-based lead-free ferroelectric ceramics: A brief review. **Frontiers in Materials**, v.7, p.91, 2020.

WU, J. Perovskite lead-free piezoelectric ceramics. **Journal of Applied Physics**, v.127, n.19, p.190901, 2020.

YASEEN, M. et al. Phase transition and thermoelectric properties of cubic KNbO₃ under pressure: DFT approach. **Journal of Materials Research and Technology**, v.11, p.2106 – 2113, 2021.

ZHANG, T. et al. Insights into the structure–photoreactivity relationships in well-defined perovskite ferroelectric KNbO₃ nanowires. **Chemical Science**, v.6, n.7, p.4118 – 4123, 2015.