



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ASPECTOS ESTRUTURAIS E ELETRÔNICOS
DE SOLUÇÕES SÓLIDAS $\text{KNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ POR DFT**



João Pessoa - PB - Brasil

Março / 2020



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ASPECTOS ESTRUTURAIS E ELETRÔNICOS
DE SOLUÇÕES SÓLIDAS $\text{KNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ POR DFT**

Jerônimo Ferreira Silva*

Dissertação apresentada como requisito para
obtenção do título de Mestre em Química
pela Universidade Federal da Paraíba.

Orientador: Prof. Dr. Ary da Silva Maia

Coorientador: Prof. Dr. Anderson dos Reis Albuquerque

*Bolsista CAPES

João Pessoa - PB - Brasil

Março / 2020

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S586a Silva, Jerônimo Ferreira.

Aspectos Estruturais e Eletrônicos de Soluções sólidas
KNb(1-X)TaXO3 Por DFT / Jerônimo Ferreira Silva. - João
Pessoa, 2020.

100 f. : il.

Orientação: Ary da Silva Maia.

Coorientação: Anderson dos Reis Albuquerque.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN.

1. DFT, Solução Sólida, KNT, Fotocatálise. I. Maia, Ary
da Silva. II. Albuquerque, Anderson dos Reis. III.
Título.

UFPB/BC

Aspectos estruturais e eletrônicos de soluções sólidas $\text{KNb}_{(1-x)}\text{TaXO}_3$ por DFT.

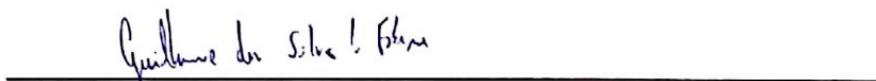
Dissertação de Mestrado apresentada pelo aluno Jerônimo Ferreira da Silva e aprovada pela banca examinadora em 02 de março de 2020.



Prof. Dr. Ary da Silva Maia
Orientador/Presidente



Prof. Dr. Anderson dos Reis Albuquerque
2º. Orientador



Prof. Dr. Guilherme da Silva Lopes Fabris
Examinador



Prof. Dr. Wagner de Mendonça Faustino
Examinador

Título: Aspectos Estruturais e Eletrônicos de Soluções Sólidas $\text{KNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ Por DFT

Autor: Jerônimo Ferreira Silva

Orientadores: Prof. Dr. Ary da Silva Maia e Prof. Dr. Anderson dos Reis Albuquerque

RESUMO

A evolução dos métodos computacionais aplicados à química aliado ao avanço da capacidade de cálculo vêm ganhando cada vez mais espaço dentro dos laboratórios. Atualmente já é possível simular um grande número de propriedades de um material com ótima relação exatidão/custo computacional. Um dos principais responsáveis por esse avanço é o método baseado na Teoria do Funcional de Densidade (DFT), que permite o cálculo de propriedades de sólidos, que são difícil síntese ou até inacessíveis por meios experimentais. O uso de tais recursos permite investigar detalhadamente a estrutura eletrônica de sistemas complexos, como ligas metálicas, soluções sólidas, entre outros. Neste trabalho foi aplicado este método para a investigação das propriedades eletrônicas, estruturais e termodinâmicas da solução sólida $\text{KNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ (com $X = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1), com a finalidade de compreender propriedades importantes para a fotocatalise. Foi realizado o estudo dos isomorfos do KNbO_3 e do KTaO_3 e todas as configurações simetricamente irreduzíveis, para as composições em questão, foram avaliadas, identificando as organizações de menor energia. Foram propostos modelos estruturais para as misturas e suas propriedades foram avaliadas. Identificou-se que cada modelo proposto estava em acordo com os dados experimentais e teóricos disponíveis na literatura e foram determinados seus grupos espaciais, observando-se que ocorre maior organização do sistema com o aumento da proporção de tântalo. A modificação da estrutura eletrônica com a composição mostrou que uma combinação de fatores, como valor e natureza do *band gap*, massa e mobilidade dos portadores de carga e organização estrutural pode influenciar na atividade fotocatalítica observada nas diferentes composições das misturas, contribuindo para o entendimento dos dados de fotocatalise, encontrados experimentalmente, para este sistema.

Palavras chave: DFT, Solução sólida, KNT, Fotocatálise, Massa efetiva de portadores de carga.

Title: Structural and Electronic Aspects of Solid Solutions $\text{KNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ by DFT

Author: Jeronimo Ferreira Silva

Advisers: Prof. Dr. Ary da Silva Maia and Prof. Dr. Anderson dos Reis Albuquerque

ABSTRACT

The evolution of computational methods applied to chemistry coupled with the advancement of calculation capacity are gaining more and more space within laboratories. Currently, it is already possible to simulate a large number of properties of a material with excellent computational accuracy / cost. One of the main responsible for this advance is the method based on Density Functional Theory (DFT), which allows the calculation of solid properties, which are difficult to synthesize or even inaccessible by experimental means. The use of such resources allows to investigate in detail the electronic structure of complex systems, such as metallic alloys and solid solutions, among others. In this work, this method was applied to investigate the electronic, structural and thermodynamic properties of the solid $\text{KNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ solution (with $X = 0; 0.25; 0.5; 0.75$ and 1), with the purpose of understand important photocatalysis properties. The study of the KNbO_3 and KTaO_3 isomorphs was carried out and all symmetrically irreducible configurations, for the compositions in question, were evaluated, identifying the lowest energy organizations. Structural models were proposed for the mixtures and their properties were evaluated. It was identified that each proposed model was in agreement with the experimental and theoretical data available in the literature and its spatial groups were determined, observing that greater organization of the system occurs with the increase in the proportion of tantalum. The modification of the electronic structure with the composition showed that a combination of factors, such as the value and nature of the band gap, mass and mobility of the charge carriers and structural organization can influence the photocatalytic activity observed in the different compositions of the mixtures, contributing to understanding of photocatalysis data, found experimentally, for this system.

Keywords: DFT, Solid solutions, KNT, Photocatalysis, Effective mass of charge carriers.

AGRADECIMENTOS

Agradeço profundamente à minha mãe, Luciene, que lutou muito para que eu tivesse uma oportunidade que ele nunca teve.

Devo muito à minha esposa, Pollyana, que sempre esteve ao meu lado, desde o início é com quem eu conto para tudo, minha melhor amiga e minha companheira na vida.

Certamente sou muito grato ao meu orientador, professor Ary, pelos conselhos e conversas após o almoço, pela motivação e pelas críticas, pelas reclamações com o trabalho errado e pelos elogios, pela confiança depositada em mim e o empenho em me auxiliar, mesmo que pela madrugada, fim de semana ou carnaval. Muito obrigado.

Ao meu coorientador, Professor Anderson, sempre tirando minhas dúvidas, preparando material de apoio e dando sugestões importantes, sempre com algum(s) artigo(s) para indicar diante de qualquer pergunta. Foi um suporte imprescindível no desenvolvimento deste trabalho.

Eternamente grato ao Dr. Thiago, que deu um suporte valioso nos primeiros passos com Linux, Ubuntu e inputs, sempre contribuindo com dicas, conselhos e piadas. O início dessa jornada seria muito mais difícil sem sua paciência e disponibilidade em ajudar como podia, muitas vezes parando o que fazia para tirar uma dúvida ou ensinar algo.

Devo demais ao professor Júlio Sambrano e todo o pessoal do LSM-Bauru e do GRID-Unesp, que disponibilizaram os recursos computacionais necessários para a execução do trabalho e estavam sempre atentos para tirar qualquer dúvida ou contribuir com alguma sugestão.

Sou muito grato aos colegas do LACOM, onde cheguei como estrangeiro, mas aos poucos fui sendo assimilado pelas amigadas, Juliana, Nayara, Vanessa, Débora, Celina, Malu, Rayssa, André, Dani, Laís, Suelen, Amanda, Antônio e todos com quem tenho o prazer de conviver e certamente não dá para incluir aqui. E não posso esquecer da professora Lêda, que está sempre disponível para ajudar a todos como pode, ensinando algo, tirando dúvidas ou dando conselhos, pra vida cotidiana e acadêmica, a senhora é um exemplo.

Não poderia deixar de citar minha irmã acadêmica, Mônica, que sempre me motiva e ver uma capacidade em mim que nem eu vejo, mesmo centenas de quilômetros distante, estamos sempre próximos, sou muito seu fã.

Não posso deixar de agradecer aos técnicos, que sempre estão disponíveis quando se precisa, Marquinhos (herói do sertão), Saulo e dona Jó.

Uma gratidão imensa cabe ao órgão de fomento, sem a bolsa da CAPES eu não estaria aqui, que muito outros tenham essa mesma oportunidade.

Não menos importante, preciso agradecer ao Professor Gerd pela participação na banca de pré-defesa, com valiosos conselhos e sugestões, ao professor Wagner, que fez importantes observações na banca de pré-defesa e novamente avaliou o trabalho na banca de defesa final e ao professor Guilherme, que fez importantes considerações na banca final. Este trabalho não seria o mesmo sem a contribuição destes três excelentes profissionais.

Na ciência, como em qualquer outra atividade na vida, nada se faz só, de forma que há muitos ainda que de alguma forma contribuíram para que eu pudesse chegar nesse ponto e mais que isso, tivesse um caminho a diante para prosseguir. Não dá para citar todo mundo e este número só cresce, vou agradecendo quando for encontrando.

E finalmente, preciso agradecer a cada bom professor que encontrei em minha jornada acadêmica, por que, se hoje eu dou algum fruto, foi por que, um dia, alguém me deu sementes para cultivar. Desde o professor Tavares, da quinta série, que me apresentou “A Odisseia” e o gosto pela leitura, ao professor Paulo Célio e suas ótimas aulas de matemática no ensino médio, ao professor Luciano, com suas belas aulas de história. Por fim, já da graduação na UEPB, Sara e Tiago (outro), professores que admiro demais, professor Juracy, que é um exemplo para minha carreira desde que o conheci e professora Vanuzia, uma profissional brilhante, professora maravilhosa e ser humano de coração imenso. Meu muito obrigado a todos.

*“O sol nasceu pra todos, mentira!
Mas quem não sonha só respira e só transcende quem transpira,
Quero voar alto e chegar ao píncaro,
Mas não esqueço da história das asas de Ícaro...”*

Brazza, Fábio; Solstício.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1:** Estrutura perovskita do KTaO_3 .
- Figura 3.2:** Diferentes fases apresentadas pelo KNbO_3 em função da temperatura.
- Figura 3.3:** Diagrama de fases, temperatura vs proporção de Ta, para o KNT.
- Figura 3.4:** Solução sólida entre dois óxidos metálicos AO_y e BO_z .
- Figura 3.5:** Formas diferentes de combinar duas espécies em quatro sítios idênticos.
- Figura 3.6:** Perfil das contribuições termodinâmicas para a energia livre total.
- Figura 3.7:** Células de Wigner-Seitz.
- Figura 3.8:** Primeira BZ da rede ortorrômbica.
- Figura 3.9:** Esquema de um gráfico de Estrutura de Bandas.
- Figura 5.1:** Gráfico de Avaliação de Bases para o KN.
- Figura 5.2:** Avaliação das Funções de Bases.
- Figura 5.3:** Avaliação de funcionais.
- Figura 5.4:** Diferentes fases calculadas para KNbO_3 .
- Figura 5.6:** Diferentes fases do KTaO_3 .
- Figura 5.7:** Gráfico de EOS para o KTaO_3 .
- Figura 5.8:** Gráfico de energia configuracional.
- Figura 5.9:** Representação simplificada das Supercélulas otimizadas.
- Figura 5.10:** Contribuição do Termo entrópico (temperatura e Desordem) para a estabilidade do sistema.
- Figura 5.11:** Diferença entre a contribuição entrópica e a configuracional para a energia livre.
- Figura 5.12:** Padrão de DRX teórico. Obtido com programa VESTA a partir das estruturas otimizadas.
- Figura 5.13:** Padrão de DRX experimental.
- Figura 5.14:** Desvio da lei de Vegard aplicada ao KNT.
- Figura 5.15:** Estruturas calculadas para as cinco composições e o índice de distorção dos octaedros $[\text{NbO}_6]$ e $[\text{TaO}_6]$.
- Figura 5.16:** Estrutura calculada para o KNT-25.
- Figura 5.17:** Estrutura dos subgrupos máximos de $\text{Amm}2$ (38) a $\text{Pmm}2$ (25).
- Figura 5.18:** Estrutura calculada para o KNT-50.
- Figura 5.19:** Estrutura calculada para o KNT-75.

Figura 5.20: Estrutura dos subgrupos máximos de $Im-3m$ (229) à $R-3m$ (166).

Figura 5.21: Gráfico de Densidade de Estados Projetado por átomos para as diferentes proporções da solução sólida.

Figura 5.22: Gráficos de DOSS projetado por átomos para as espécies limites.

Figura 5.23: Mapas de densidade de diferença de cargas para o KN e o KT.

Figura 5.24: Estrutura de Bandas.

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1: *Os sete sistemas cristalinos.*

Quadro 4.1: *Lista de todas as bases avaliadas e rótulo recebida nos gráficos.*

Quadro 4.2: *Lista de todos os Funcionais avaliados.*

Quadro 5.1: *Contagem de configurações para as supercélulas nos diferentes grupos espaciais.*

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1: *Dados estruturais calculados para as fases cúbica, tetragonal e ortorrômbica do KNbO_3 .*

Tabela 5.2: *Dados estruturais para as fases cúbica, tetragonal e ortorrômbica do KTaO_3 .*

Tabela 5.3: *Dados estruturais do sistema KNT-25.*

Tabela 5.4: *Dados estruturais do sistema KNT-50.*

Tabela 5.5: *Dados estruturais do sistema KNT-75.*

Tabela 5.6: *Energias de band gap e massa efetiva de portadores de carga.*

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

BC	<i>Banda de Condução</i>
BV	<i>Banda de Valência</i>
BZ	<i>Brillouin zone</i>
CIF	<i>Crystallographic Information Framework</i>
CATP	<i>Condições Ambiente de Temperatura e Pressão</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DOS	<i>Density of States</i>
EOS	<i>Equation of States</i>
ES	<i>Equação de Schrödinger</i>
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
GTO	<i>Gaussian Type Orbitals</i>
HF	<i>Hartree-Fock</i>
KN	<i>Niobato de Potássio – KNbO₃</i>
KNT	<i>Tântalo Niobato de Potássio – KNb_(1-x)TaXO₃ (0 ≤ X ≤ 1)</i>
KS	<i>Kohn e Shan</i>
KT	<i>Tantalato de Potássio – KTaO₃</i>
LDA	<i>Local Density Approximation</i>
NCE	<i>Número de Coordenação Efetiva</i>
PDOS	<i>Projected Density of States</i>
SC	<i>SuperCell</i>
SIC's	<i>Symmetrically Independent Configurations</i>
STO	<i>Slater Type Orbitals</i>
UC	<i>UnitCell</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	17
2.1	OBJETIVOS GERAIS.....	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
3.1	PEROVSKITAS.....	18
3.1.1	KNbO₃	19
3.1.2	KTaO₃	20
3.1.3	KTa_(1-x)Nb_xO₃	21
3.2	SOLUÇÕES SÓLIDAS.....	23
3.2.1	Termodinâmica de Solução Sólida	24
3.3	FUNDAMENTOS EM QUÍMICA DO ESTADO SÓLIDO.....	28
3.3.1	Sistemas Cristalino	28
3.3.2	Rede Recíproca e Zona de Brillouin	30
3.3.3	Teorema de Bloch	32
3.4	EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER.....	32
3.5	A TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE.....	33
3.5.1	Funcionais	35
3.6	FUNÇÕES DE BASE PARA O ESTADO SÓLIDO.....	36
3.7	TEORIA DAS BANDAS.....	36
3.7.1	Densidade de Estados	39
4	RECURSOS, MODELOS E MÉTODOS	40
4.1	RECURSOS LÓGICOS.....	40
4.2	RECURSOS FÍSICOS.....	41
4.3	MODELOS.....	42
4.3.1	Informação Estrutural Inicial	42
4.3.2	Modelo para Solução Sólida	42

4.4	MÉTODOS.....	44
4.4.1	Escolha de Funções de Bases.....	44
4.4.2	Escolha do Funcional.....	46
4.4.3	Parâmetros Computacionais.....	47
4.4.4	Cálculo de EOS.....	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
5.1	CONJUNTO DE BASES E FUNCIONAIS.....	49
5.2	FASES PURAS.....	54
5.2.1	KNbO ₃	54
5.2.2	KTaO ₃	56
5.3	SOLUÇÃO SÓLIDA.....	60
5.3.1	Avaliação Configuracional.....	60
5.3.2	Avaliação Termodinâmica.....	64
5.3.3	Transição de Fase.....	66
5.3.4	Avaliação Estrutural.....	70
5.3.5	Avaliação da Estrutura Eletrônica.....	74
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	86
7	REFERÊNCIAS	
8	APÊNDICES	

1 INTRODUÇÃO

As técnicas aplicadas na simulação de sólidos se encontram bem consolidadas, fornecendo dados para uma série de propriedades com excelente relação custo computacional/precisão(1). Tal situação é creditada sobretudo aos atuais métodos de cálculos baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT), que se mostram confiáveis quando aplicados de forma adequada, podendo fornecer, além de reprodução de dados experimentais, a previsibilidade de tendências e propriedades (2–4). Atualmente, é possível simular estruturas cada vez mais complexas, que há cerca de quinze anos não podiam ser tratadas ao nível DFT, sejam materiais bidimensionais, com centenas de átomos ou materiais complexos como soluções sólidas(1,5).

Em soluções sólidas, normalmente, é possível ajustar as propriedades eletrônicas, termodinâmicas ou estruturais do sistema em função da proporção de seus constituintes(6,7). Para que se possa simular tais características, é importante compreender como os átomos estão organizados na estrutura. Os métodos mais comuns, tratam-nas como uma média de diferentes possibilidades geradas aleatoriamente. Tais abordagens conseguem prever propriedades que variam linearmente com a composição, como as extensivas, mas, normalmente falham na descrição das que dependem fortemente da organização estrutural. Tal erro é maior quando os átomos na mistura não seguem uma distribuição randômica, mas sim ordenada(8,9).

Neste contexto, as soluções originárias da mistura entre o KNbO_3 e o KTaO_3 , conhecidas como KNT, vêm sendo alvo de um grande número de estudos(10–20), tanto teóricos como experimentais. Estas soluções sólidas podem ser simbolicamente representadas por $\text{KNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ ou $(\text{KNbO}_3)_{1-x}(\text{KTaO}_3)_x$, onde X pode assumir qualquer valor entre 0 e 1, conferindo ao KNT propriedades facilmente ajustáveis em função da proporção Nb/Ta(7). As estruturas limites encontram aplicação em óptica, (foto)catálise, sensores, células fotovoltaicas, transistores, entre outros(21–24). Na mistura em que com $X = 0,5$ desperta maior interesse, devido seu coeficiente eletro-óptico, superior a qualquer outro material conhecido(25). Outras misturas encontram

aplicações nos mais diversos campos, por apresentar coeficientes de ferroeletricidade e piezoeletricidades ajustáveis(26).

O KNT, se cristaliza numa estrutura tipo perovskita. Este tipo de organização é versátil e aplicada nos mais diversos campos da tecnologia(5). Existem diversos trabalhos explorando apenas soluções sólidas de KNT, tanto teóricos como experimentais(10,20,27–30). Os artigos teóricos se concentram apenas na proporção 50%, já os trabalhos experimentais são mais amplos, varrendo as soluções sólidas KNT, nas mais diversas composições(13,19,31–33).

Nenhum trabalho, até onde temos conhecimento, realizou avaliação teórica de toda extensão da transição de fase que ocorre na solução sólida. Também não foi encontrado nenhum trabalho que houvesse sugerido algum tipo de organização nas soluções sólidas fora da proporção Nb/Ta de 50%.

A presente pesquisa foi motivada por um trabalho de mestrado desenvolvido recentemente no NPE-Lacom(34), que investigou de forma experimental o sistema KNT e avaliou o seu comportamento frente a fotocatalise, sendo identificado uma atividade fotocatalítica baixa e constante nas proporções com maior quantidade de Nb, que se tornava crescente com o percentual de Ta acima de 50%. Desta forma, foram empregados cálculos teóricos ao nível DFT, para investigar o sistema KNT, com relação à estabilidade relativa de isomorfos, sua estrutura eletrônica e propriedades estruturais e termodinâmicas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem por objetivo principal a obtenção de modelos teóricos para as diferentes fases da solução sólida $\text{KNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ ($X = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e $1,0$), que permitam a avaliação de propriedades estruturais, eletrônicas e termodinâmicas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

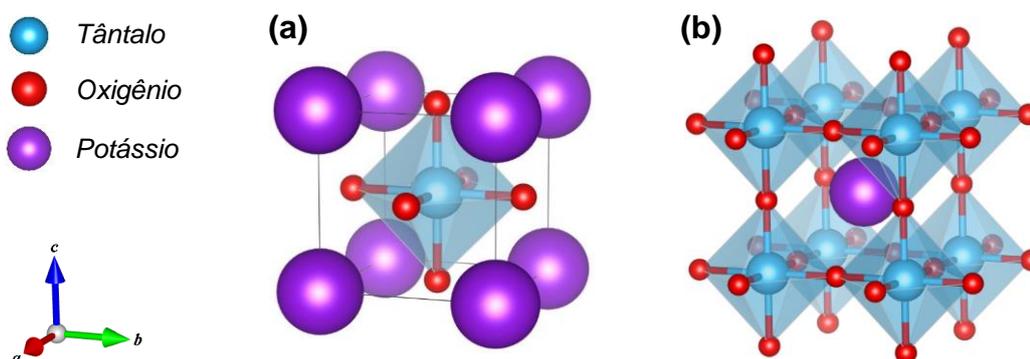
- Avaliação dos funcionais e das funções de base, para os diferentes elementos nos sistemas KNbO_3 e KTaO_3 , a fim de encontrar o conjunto de parâmetros que melhor descrevam suas propriedades eletrônicas e estruturais.
- Simulação dos polimorfos cúbico, tetragonal e ortorrômbico para as espécies 0% e 100% do KNT;
- Criação de supercélulas apropriadas e análise configuracional, para identificar todas as possibilidades de ocupação dos sítios de Nb por Ta;
- Avaliação estrutural das diferentes fases do KNT nas proporções estudadas;
- Avaliação termodinâmica para identificação das configurações mais favoráveis;
- Avaliação da estrutura eletrônica das diferentes composições, por meio de cálculo de PDOS, Estrutura de Bandas e Mapas de diferenças de cargas;
- Cálculo das massas efetivas dos portadores de cargas, para compreensão de propriedades fotocatalíticas.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 PEROVSKITAS

As perovskitas são uma classe de materiais com fórmula geral ABX_3 , onde o átomo A e B são cátions, com B (chamado formador de rede) menor que A (chamado modificador de rede) e X um ânion, mais comumente O^{2-} (35). A estrutura chamada de “perovskita ideal” seria aquela com simetria cúbica, como exibida, por exemplo, pelo tantalato de potássio ($KTaO_3$), mostrado na Figura 3.1.

Figura 3.1: Estrutura perovskita do $KTaO_3$.



(a) Modelo com o sítio “A” na origem e o “B” no centro; (b) Estrutura com sítio “B” na origem e “A” no centro. São ambas formas equivalentes de representação de uma estrutura Perovskita.

Fonte: Autor.

Devido a flexibilidade estrutural, diversos cátions podem ser inseridos nos sítios A ou B, originando estruturas com composições variadas, sendo possível encontrar estruturas ABO_3 em qualquer simetria(36). Quando duas ou mais são misturadas, originam materiais intermediários, que podem ser tratados como perovskitas duplas, ou simplesmente, uma solução sólida, que pode causar alteração de propriedades, como variação do *band gap* ou originar propriedades não encontradas nas espécies iniciais, como alto coeficiente eletro-óptico(7,36–38).

As perovskitas apresentam várias propriedades tecnologicamente importantes, como ferroeletricidade, magnetismo, supercondutividade, etc. Dentre algumas das estruturas mais comuns, podemos citar BaCeO₃, que apresenta condutividade de prótons, BaTiO₃ utilizado como capacitor, CaMnO₃ utilizado como catalisador, KNbO₃, utilizado em *laser*, Ba_{0,5}K_{0,5}BiO₃, um supercondutor, KTiO₃ e SrTiO₃ fotocalisadores para *splitting* da água, K(TaNb)O₃ sensores piezoelétricos(5,36).

Com tantas combinações de cátions possíveis, a relação entre seus raios é que vai definir a estabilidade de uma combinação e qual ocupará o sítio A ou B. Um bom guia para identificar as ocupações favoráveis é o chamado fator de tolerância de *Goldschmidt* (Equação 3.1), que fornece uma relação matemática entre os raios dos íons(35):

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

Onde t é o fator de tolerância, r_A , r_B e r_O são os raios iônicos dos cátions A, B e O²⁻ respectivamente. Segundo as regras de *Goldschmidt*, um fator $t = 1$ seria de uma perovskita cúbica e para valores menores, seria de estruturas distorcidas, até um valor de $t = 0,75$ (35). Podendo encontrar valores acima de 1 quando há uma diferença grande de raios, entre os cátions A e B(36,39), sabendo que o cátion maior ocupará o sítio A e o menor ocupará o B.

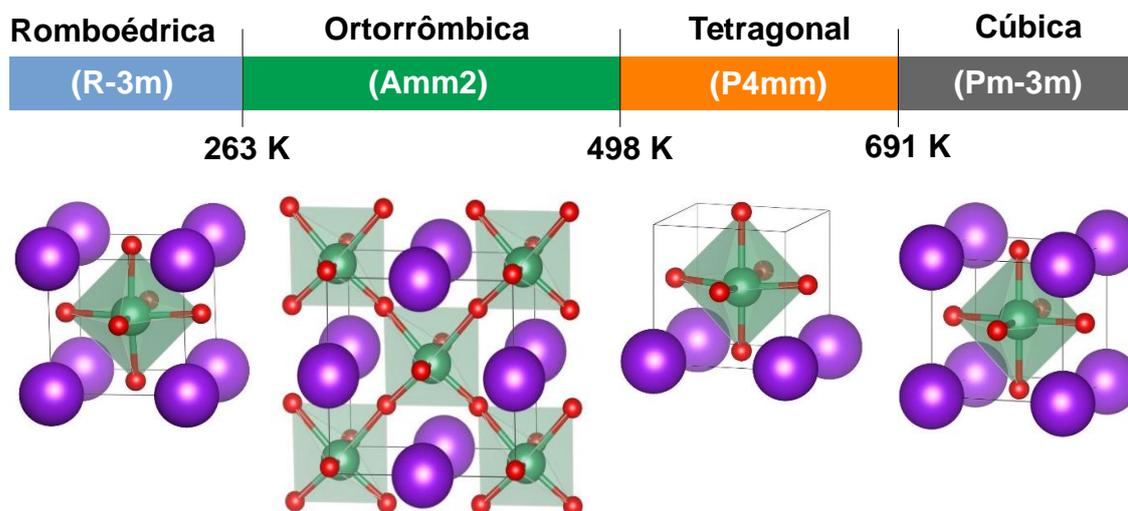
Para o caso das perovskitas KTaO₃ (KT) e KNbO₃ (KN), há uma situação especial, pois os raios iônicos e cristalino dos cátions Nb⁺⁵ e de Ta⁺⁵ em compostos com número de coordenação 6, são idênticos (raio iônico = 0,64 pm, raio cristalino = 0,78 pm)(40) e mesmo assim o primeiro é cúbico(41) e o segundo ortorrômbico(42).

3.1.1 KNbO₃

KNbO₃ (KN) é uma perovskita que apresenta transição de fase em função da temperatura. Como se observa na Figura 3.2, a mais estável na temperatura ambiente é a ortorrômbica(23,37,42). Este material apresenta importantes aplicações tecnológicas em áreas com óptica não-linear, catálise, células fotovoltaicas e sensores

piezelétricos. E tem sido, constantemente, alvo de estudos tanto teóricos quanto experimentais(23,24,38,42–45).

Figura 3.2: Diferentes fases apresentadas pelo KNbO_3 em função da temperatura.



Em roxo, K; em verde Nb; em vermelho O.

Fonte: Autor.

Algumas das propriedades do KN são específicas de uma simetria em particular. Em sua fase cúbica, apresenta propriedades fotocatalíticas(43). Em suas fases ortorrômbicas e tetragonal apresenta altos índices de ferroeletricidade e piezeletricidade(36,46).

3.1.2 KTaO_3

O KTaO_3 é uma perovskita cúbica (Pm-3m) que não apresenta transição de fase estrutural conhecida. Ele é classificado como um material ferroelétrico incipiente, por possuir a possibilidade de sofrer uma transição de fase ferroelétrica, mas não a apresentar(23), sendo paraelétrico. Sua estrutura cúbica é apresentada na Figura 3.1. Ele é bastante estudado, devido principalmente, suas propriedades fotocatalíticas, encontrando aplicação na reação de *splitting* da água e degradação de poluentes

orgânicos, embora possua um valor de *band gap* considerado elevado (cerca de 3,65 eV) com relação à luz visível(47,48), Modak e Ghosh (2017)(48) reportam que uma explicação para o comportamento diferenciado seria o alinhamento dos octaedros [TaO₆], que permitiriam uma maior delocalização e mobilidade dos portadores de carga.

Assim como os niobatos, os tantalatos também são alvos de estudos teóricos e experimentais, sobretudo na tentativa de obter um estreitamento do valor de *band gap*, sem interferir na sua capacidade de difusão e mobilidade de portadores de carga(5,23,36,49–51).

3.1.3 KNb_(1-x)Ta_xO₃

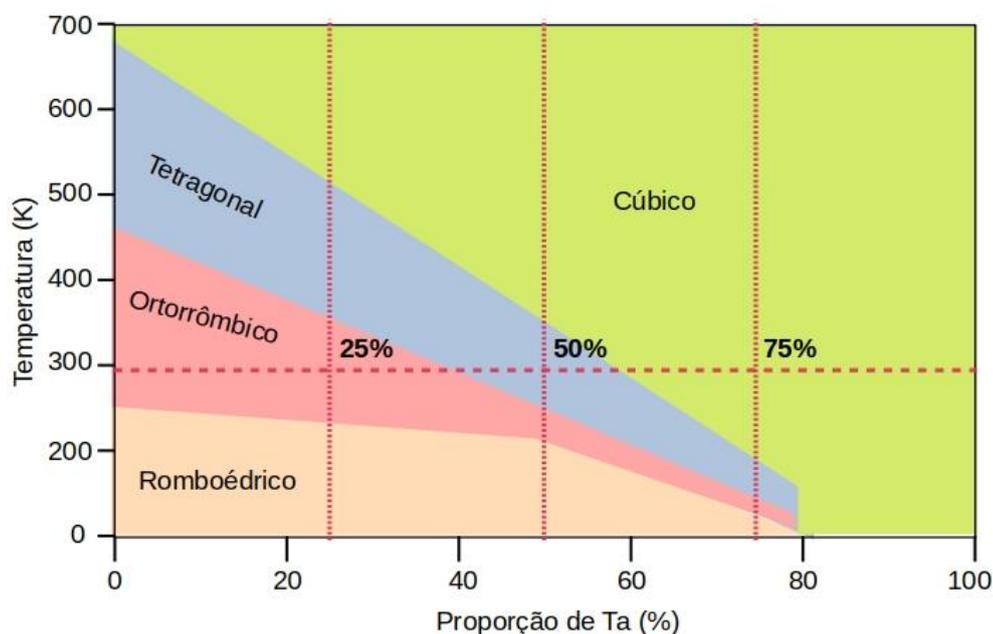
Na literatura, é comum para o sistema KNb_(1-x)Ta_xO₃ receber a notação KTN. No entanto, neste trabalho será utilizada a notação KNT, para simplificar a nomenclatura atribuída a cada composição, por exemplo KNT-25, será uma solução em que o KNbO₃ (KN) foi substituído em 25% por KTaO₃ (KT) ou KNb_{0.75}Ta_{0.25}O₃.

Embora o KT e KN possuam grupos espaciais diferentes, devido às semelhanças químicas entre o Nb e o Ta, eles podem ser alternados em qualquer proporção, gerando soluções sólidas com propriedades facilmente ajustáveis em função da relação Ta/Nb(7,52).

O sistema KNT é massivamente estudado, tanto de forma teórica quanto experimental, desde que foi descoberto, diversos sistemas com proporções e características únicas vêm sendo obtidos(7,11,14–16,19,27–29,31,53–57).

Como podemos ver na Figura 3.3, o KNT manifesta, até uma proporção de aproximadamente 80% de Ta e 20% de Nb, uma série de transições de fases em função da temperatura, de romboédrico, a ortorrômbico, a tetragonal e finalmente cúbico, da mesma forma que o KN, porém, a medida em que se aumenta o teor de tântalo na estrutura, a diferença nas temperaturas em que ocorrem as transições de fase são reduzidas. Além da transição em função da temperatura, o KNT é fase-dependente com a proporção Ta/Nb, sendo, na CATP, ortorrômbico para $X < 0,43$, tetragonal para $0,43 \leq X \leq 0,6$ e cúbico para $X > 0,6$ (13,55,58).

Figura 3.3: Diagrama de fases, temperatura vs proporção de Ta, para o KNT.



Fonte: Construído com dados do trabalho de Imai et al. (2007)(55).

Há muitos trabalhos abordando sistemas KNT, em diferentes proporções, mas a maioria dos experimentais e, até onde temos conhecimento, todos teóricos, se concentram em abordar o KNT-50. Devido a sua importância tecnológica, na sua fase cúbica ele é aplicado em óptica não-linear, sendo o cristal até então conhecido com o maior coeficiente eletro-óptico. A maior dificuldade em sua obtenção ocorre por esta não ser a fase mais estável em temperatura ambiente, sendo sua síntese dispendiosa(28,53,55).

Para sistema com proporções diferentes de 50%, há diversos trabalhos experimentais(20,32,54,56,59), mas não encontramos trabalhos teóricos que tentassem propor um modelo para a organização da estrutura da solução sólida em outras composições.

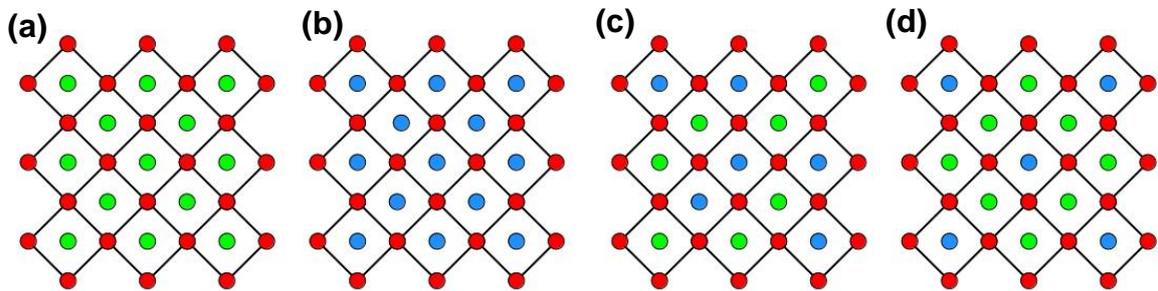
3.2 SOLUÇÕES SÓLIDAS

Uma solução sólida pode ocorrer de duas formas básicas. A primeira é na forma de uma impureza intersticial, onde os átomos do soluto ocuparão espaços disponíveis na estrutura do solvente, ocorrendo geralmente quando o átomo “estranho” possui um raio pequeno(60). A segunda forma é substitucional, onde o átomo estranho ocupará um sítio, antes ocupado por outra espécie(61) e essa ocupação não gera defeitos estruturais. Para que tal condição ocorra é necessário observar alguns parâmetros conhecidos como lei de solubilidade de Hume-Rothery, desenvolvido, inicialmente, para sistemas metálicos, mas que pode ser adaptada para sistemas mais complexos(60), como os óxidos metálicos. As regras são:

- I. O átomo estranho não deve possuir mais que 15% de diferença de raio iônico da espécie a ser substituída, para evitar formação de defeitos estruturais;
- II. Os dois átomos envolvidos na troca devem possuir mesma carga;
- III. Os dois átomos devem ter eletronegatividade semelhantes, para evitar tendências de ligações;
- IV. Os dois devem possuir a mesma coordenação.
- V. E finalmente deve-se esperar que as espécies sejam isoestruturais, ou seja, apresentem o mesmo grupo espacial(60).

Em uma mistura sólida, os átomos do soluto (espécie em menor quantidade) se encontram diluídos de forma randômica e uniforme por toda a extensão do solvente (espécie em maior quantidade). Tal mistura pode ser considerada como uma solução ordenada, quando há uma organização preferencial para a ocupação e é mantida uma ordem a longo alcance, ou pode ser uma solução desordenada, quando não há preferência na ocupação, conforme mostrado na Figura 3.4

Figura 3.4: Solução sólida entre dois óxidos metálicos AO_y e BO_z .



(a) Estrutura AO_y pura; (b) Estrutura BO_z pura; (c) mistura desordenada; (d) mistura ordenada.

Fonte: Autor.

Pode-se ainda classificar a solução sólida quanto à miscibilidade - como parcialmente miscível, quando há um limite máximo para a substituição, antes de haver tendência de segregação de fases e totalmente miscível quando qualquer fração de troca é aceitável(61). No $KNb_{(1-x)}Ta_xO_3$, X pode assumir qualquer valor entre 0 e 1, sendo, portanto, totalmente miscível.

3.2.1 Termodinâmica de Solução Sólida

Uma solução sólida será obtida quando duas ou mais espécies formarem uma fase homogênea. Em geral, a formação da solução sólida pode ser entendida como o surgimento de defeitos na estrutura original. Para se calcular a energia de formação do defeito (E^{Form}), basta calcular a variação de energia entre uma supercélula sem defeito (SC) e com defeito (SC_d). De forma geral podemos tratar um defeito como(62):



Então a energia de formação do defeito (E^{Form}) será dada pela Equação (3.3).

$$E^{Form} = E(SC_d) - E(SC) - E(d) \quad (3.3)$$

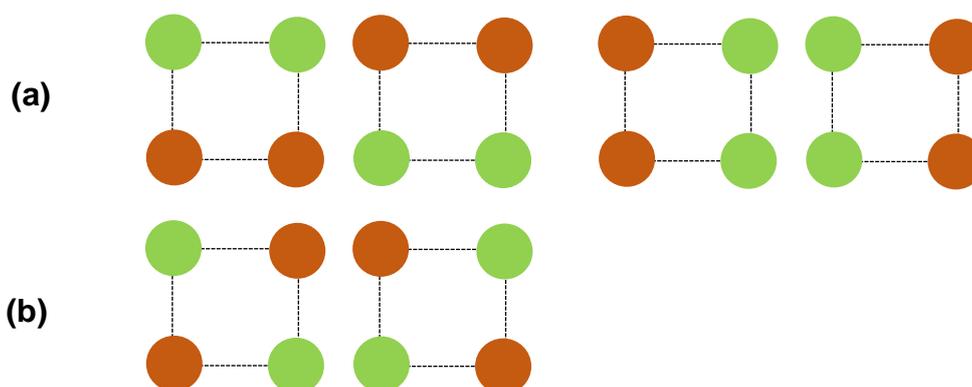
De forma semelhante, é possível calcular a energia envolvida em uma mistura. A energia resultante da união entre duas ou mais espécies é chamada energia de mistura ou energia de excesso, ou ainda energia configuracional (Equação 3.4)(63).

$$E_i^{conf} = E_{(A_{1-x}B_x)_i} - [x \cdot E_A + (1 - x) \cdot E_B] \quad (3.4)$$

Onde E_i^{conf} é a energia configuracional da configuração i , x é a proporção avaliada, E_A e E_B são as energias para $x = 1$ e $x = 0$, respectivamente e $E_{(A_{1-x}B_x)_i}$ é a energia total encontrada na proporção x para a configuração i . Nesta equação é apresentada uma forma de se calcular a energia para uma configuração específica em uma fração x da mistura, mas, para cada proporção existe n formas diferentes de se arranjar as espécies substituintes.

Na Figura 3.5, é apresentada seis formas possíveis de combinar 2 espécies diferentes em quatro sítios idênticos, com proporções idênticas, que equivale à duas configurações simetricamente independentes (SIC's - *Symmetry Independent Configurations*)(8): Configuração (a) com multiplicidade 4 e (b) com multiplicidade 2. Para se calcular a energia configuracional para a proporção $X = 0,5$, apresentada na Figura 3.5, aplica-se uma média em função da contribuição da energia e da probabilidade de cada configuração na temperatura (T) específica(64).

Figura 3.5: Formas diferentes de combinar duas espécies em quatro sítios idênticos.



(a) Configuração de maior multiplicidade ($M = 4$); (b) Configuração com menor multiplicidade ($M = 2$), mas que apresenta maior simetria.

Fonte: Autor.

Desta forma, a energia configuracional para a proporção, na temperatura T será dada pela Equação 3.5.

$$E_x^{conf}(T) = \sum_{i=1}^{N_x} P_i^x(T) E_i^x \quad (3.5)$$

Onde: $E_x^{conf}(T)$ é a energia configuracional total da proporção, E_i^x é a energia da configuração i e P_i^x será a probabilidade de ocorrência da configuração i , na temperatura T , que será dado pela Equação 3.6.

$$P_i^x(T) = \frac{M_i^x \exp\left[-\frac{E_i^x}{K_B T}\right]}{\sum_{i=1}^{N_x} M_i^x \exp\left[-\frac{E_i^x}{K_B T}\right]} \quad (3.6)$$

A energia calculada assim, pode ser aproximada como energia interna do sistema, considerando-se que outras contribuições para a energia total dele serão menos significativas que a energia configuracional. Entende-se também, que a contribuição entrópica é o termo majoritário para a energia total da mistura, permitindo-se calcular a energia livre configuracional (ou Energia Livre de Excesso), neste caso, a energia de *Helmholtz*, por considerar o volume do sistema invariante com a relação às diferentes possibilidades de configuração dentro de uma mesma proporção (Equação 3.7)(63).

$$F_x^{conf} = E_x^{conf} - T S_x^{conf} \quad (3.7)$$

Onde S_x^{conf} é a entropia configuracional na proporção x .

05 Para um número total de sítios N_T disponíveis ($N_T = N_A + N_B$), o número de maneiras de distribuir os átomos A e B (W_{AB}) na estrutura será dada pela Equação 3.8(63) .

$$W_{AB} = \frac{N_T!}{N_A! N_B!} \quad (3.8)$$

Onde o numerador apresenta o total de permutações possíveis. Assim, aplicando a equação de *Boltzmann* para calcular a entropia da mistura (Equação 3.9), obtém-se:

$$S = K_B \cdot \ln W_{AB} \quad (3.9)$$

Onde S é a entropia, K_B é a constante de *Boltzmann* e W_{AB} é número de maneiras possíveis de organizar A e B.

Agora, substituindo-se a Equação 3.8 em 3.9 obtemos:

$$S = K_B \cdot \ln \left[\frac{N_T!}{N_A! N_B!} \right]$$

Organizando a Equação anterior:

$$S = K_B \ln N_T! - K_B \ln N_A! - K_B \ln N_B!$$

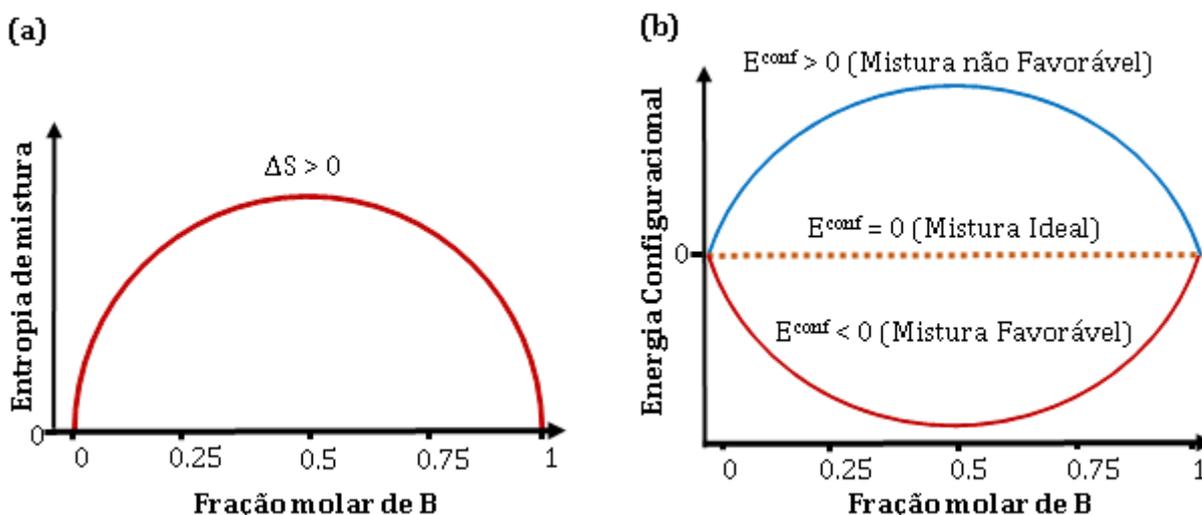
Como N é da ordem da constante de Avogadro, pode-se aplicar a aproximação de *Stirling* ($\ln a! = a \ln a - a$) obtendo a Equação 3.10.

$$S^X = -K_B N_T [(\chi_A \cdot \ln \chi_A) + (\chi_B \cdot \ln \chi_B)] \quad (3.10)$$

Onde: S^X é a entropia configuracional da proporção X , e χ_A e χ_B , a fração molar das espécies A e B respectivamente.

Enquanto as substâncias hipotéticas AO_Y e BO_Z estão puras, há apenas uma maneira de organizar a estrutura, o que leva o valor da entropia configuracional a zero, na condição de 0 K e desconsiderando a possibilidade de contribuição de alguma entropia residual(63).

Figura 3.6: Perfil das contribuições termodinâmicas para a energia livre total.



(a) Perfil da contribuição referente à Entropia (b) Perfil da contribuição da energia configuracional.

Fonte: Autor.

Na Figura 3.6, tem-se os perfis esperados para a energia configuracional e a entropia de uma mistura ideal. No caso da entropia, esta será sempre positiva para

todo valor de X , tendo seu máximo no centro, pois será a situação com maior número de microestados possíveis.

A energia configuracional será dependente da natureza das espécies envolvidas. Na Figura 3,6(b), observa-se que para uma mistura ideal, não há contribuição da energia configuracional, isso por que, nestas situações, não se considera as interações entre as espécies. Desconsiderando outras contribuições para a energia livre do sistema, nem outros possíveis defeitos.

Como a temperatura absoluta será sempre positiva, o termo $-TS$, contribui para a estabilidade do sistema, ou seja, quanto maior o número de microestados possíveis e quanto maior a temperatura mais a miscibilidade do sistema é favorecida e menos a energia configuracional influenciará na estabilidade da mistura, levando á uma mistura randômica, ou seja, uma solução sólida desordenada(63). Nos casos em que a energia configuracional de uma disposição específica contribuir de forma mais específica, o sistema irá tender á uma solução sólida ordenada(63).

3.3 FUNDAMENTOS EM QUÍMICA DO ESTADO SÓLIDO

3.3.1 Sistemas Cristalinos

Um cristal é formado pela repetição periódica de uma unidade básica (chamada unidade assimétrica) no espaço, que pode ser representado por uma célula unitária, que por sua vez é uma porção do material que por aplicação de operação de translação reproduz todo o arranjo cristalino. Esta estrutura pode ser entendida como uma base organizada numa rede. A base será a unidade assimétrica definida por três vetores a_1 , a_2 , a_3 , onde as normas a , b e c são chamadas parâmetros de rede, podendo se construir sete diferentes sistemas cristalinos, a depender do valor destes parâmetros e do ângulo entre eles(65–67). Tais sistemas são expostos no quadro 3.1.

Quadro 3.1: Os sete sistemas cristalinos.

Sistemas cristalinos	Relação de Eixos e ângulos
Cúbico	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Tetragonal	$a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Ortorrômico	$a \neq b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Romboédrico	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	$a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ; \gamma=120^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c, \alpha=\gamma \neq 90^\circ; \neq \beta$
Triclínico	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Fonte: Adaptado de (65).

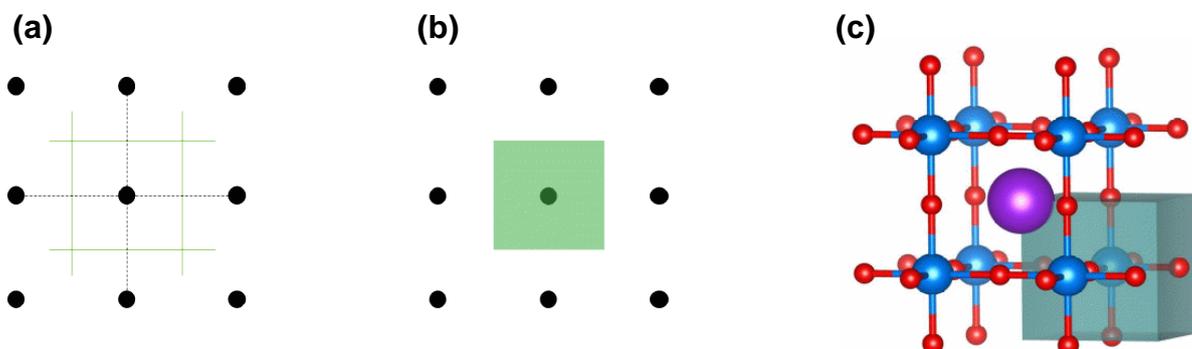
A posição $\mathbf{r}(x_1, x_2, x_3)$ de um átomo em uma célula unitária é usualmente expresso em termos de coordenadas fracionadas x_1, x_2, x_3 de modo que:

$$\mathbf{r} = x_1 \vec{a}_1 + x_2 \vec{a}_2 + x_3 \vec{a}_3 \quad (3.11)$$

Embora seja encontrado o termo célula unitária, este é bastante relativo, sendo melhor a aplicação do conceito de célula primitiva, que será a unidade repetida de menor volume possível para um dado sistema(66). Como veremos mais adiante, a célula unitária pode ser convencionalizada em razão do modelo estrutural adotado, enquanto que a célula primitiva é única para cada sistema.

Outra forma de representar uma célula, usada principalmente em cristalografia, é a célula de Wigner-Seitz, definida como uma área em torno de um ponto da rede, gerada a partir de planos traçados no ponto médio entre um ponto de rede e outro (66). Na Figura 3.7, é apresentado um exemplo de construção para uma rede bidimensional e para a rede tridimensional da célula cúbica do KTaO_3 .

Figura 3.7: Células de Wigner-Seitz



(a) Rede cúbica bidimensional, (b) Célula de Wigner-seitz para a rede cúbica bidimensional, (c) Célula de Wigner-Seitz para o KTaO_3 , cúbico simples.

Fonte: Autor.

3.3.2 Rede Recíproca e Zona de Brillouin

Toda estrutura cristalina possui associada a ela uma rede direta (Figura 3.1) e uma rede recíproca (Figura 3.7)(66), cujos vetores de rede (b_1, b_2, b_3) obedecem a regra de ortogonalidade com os vetores da rede direta (a_1, a_2, a_3):

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{a_1 \cdot a_2 \times a_3}; \vec{b}_2 = 2\pi \frac{a_3 \times a_1}{a_1 \cdot a_2 \times a_3}; \vec{b}_3 = 2\pi \frac{a_1 \times a_2}{a_1 \cdot a_2 \times a_3} \quad (3.12)$$

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_i = 2\pi \delta_{ij} \quad (3.13)$$

Onde $\delta_{ij} = 1$ se $i = j$ e $\delta_{ij} = 0$ se $i \neq j$.

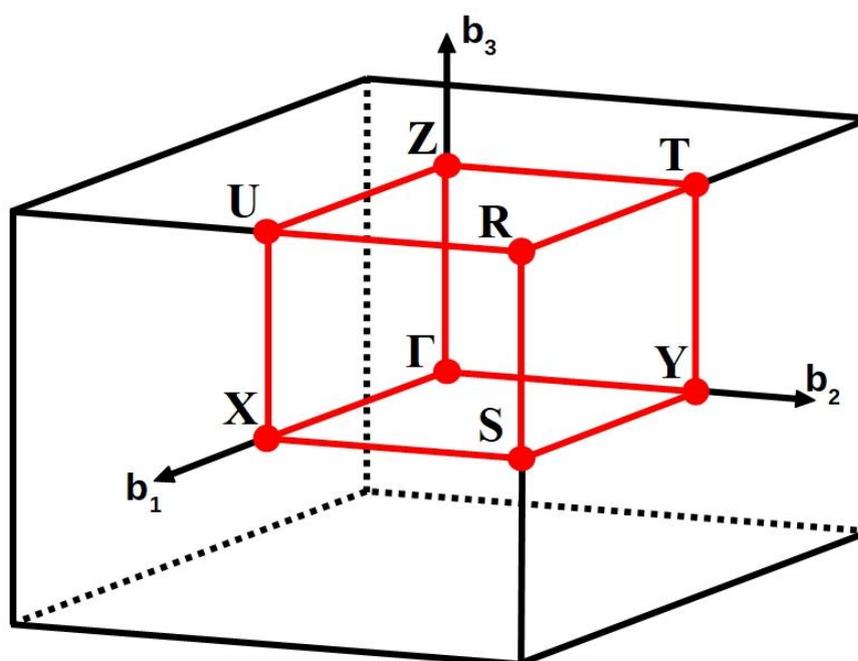
Os vetores da rede direta têm dimensões de comprimento, enquanto na rede recíproca são de $1/\text{comprimento}$ (66).

Assim como no espaço direto, qualquer vetor de rede no espaço recíproco pode ser expresso como uma combinação linear de vetores de base com coeficientes inteiros:

$$\mathbf{K} = K_1 \vec{b}_1 + K_2 \vec{b}_2 + K_3 \vec{b}_3 \quad (3.14)$$

Da mesma forma que a rede direta permite a construção de células unitárias, a rede recíproca também permite, tendo como principal a célula de Wigner-Seitz, mostrada na Figura 3.7 para a rede direta. Tal construção na rede recíproca recebe o nome de Zona de Brillouin Irredutível (IBZ - Do inglês *irreducible Brillouin Zone*). Esta região contém toda a informação necessária para resolução da função de onda para o sistema periódico(66,67). Sendo possível simplificar ainda mais o cálculo, avaliando apenas uma porção da IBZ, chamada de região de alta simetria, na Figura 3.7 temos a IBZ da rede ortorrômbica, com destaque para a região alta simetria.

Figura 3.8: Primeira BZ da rede ortorrômbica.



Γ -X-S-Y- Γ -Z-U-R-T-Z|Y-T|U-X|S-R

Detalhe para a região de alta simetria em vermelho e os pontos K. Abaixo da Figura, sequência (ou caminho) de pontos K usada para delimitar a região de alta simetria.

Fonte: Adaptado de Setyawan e Curtarollo (2010)(68).

Tal abordagem facilita uma descrição periódica dos orbitais cristalinos, possuindo condições de simetria e dimensões que permitem o uso do número quântico K , que se trata de um vetor no espaço recíproco, construído a partir da combinação linear da base recíproca (b_1, b_2, b_3)(66,67).

3.3.3 Teorema de Bloch

O Teorema de Bloch propõe como aplicar a equação de onda eletrônica com condições de contorno periódicas, baseada na simetria translacional do cristal.

Assim como a rede direta de um cristal, a sua rede recíproca também é invariante por uma operação de translação (T) e o mesmo vale para a energia potencial (V), de acordo com a Equação 3.15(62,67).

$$V(r + T) \equiv V(r) \quad (3.15)$$

Aplicando o teorema de Bloch a uma função $\Phi(k, r)$, com simetria correta em relação ao potencial e que seja bem-comportada para a equação de Schrödinger independente do tempo, obtém-se:

$$\Phi(k, r + T) = e^{ikT} u(k, r) \quad (3.16)$$

Onde: $\Phi(k, r + T)$ é a função de Bloch, e^{ikT} é o fator de fase e $u(k, r)$ é uma função periódica dependente de r e do vetor de onda k e possui a mesma periodicidade da rede direta. Assim, um estado eletrônico no meio cristalino será definido inteiramente por $\Phi(k, r + T)$ (67).

Embora cristais reais não sejam perfeitamente periódicos, por existirem superfícies e defeitos pontuais, o número de átomos N_{Bulk} no ceio da estrutura (*Bulk*) é muito maior que na superfície (cuja razão $N_{Surf}/N_{Bulk} \approx N_{Bulk}^{-1/3}$), de forma que as propriedades de um cristal são majoritariamente as do *Bulk*.

3.4 EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

A equação de *Schrödinger* independente do tempo (Equação 3.17) é uma equação diferencial, cuja resolução permite obter as propriedades de uma partícula estacionária, mas que para sistemas multieletrônicos não existe resolução analítica.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.17)$$

Na Equação. 3.17, \hat{H} é o operador Hamiltoniano e Ψ é a função de onda. O Hamiltoniano (Equação 3.18) é a contribuição dos operadores de energia cinética \hat{T} e potencial \hat{V} .

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (3.18)$$

Para um sistema multieletrônico, com N elétrons em um campo potencial de M núcleos de carga Z_A , utilizando unidades atômicas¹, na aproximação *Born-Oppenheimer* e sem considerar efeitos relativísticos e termos de interação *spin*-órbita, o hamiltoniano terá a forma:

$$\hat{H}_{BO} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.19)$$

Na Equação 3.19, a primeira parte do lado direito da equação diz respeito à energia cinética dos elétrons, (desconsidera-se a energia cinética referente aos núcleos) a segunda parte diz respeito à interação núcleo-elétron e a última parte se trata da interação elétron-elétron(69).

Para sistemas periódicos, a equação de Schrödinger é dependente da amostragem de pontos- k na primeira Zona de Brillouin, de modo que:

$$\hat{H}\Psi_n(r; k) = E_n(k)\Psi_n(r; k) \quad (3.20)$$

que mostra a dependência da energia com a simetria do cristal, $E(k)$.

3.5 A TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE

A Teoria do Funcional de Densidade (DFT - *Density Funtional Theory*), é atualmente o método mais aplicado no tratamento de sólidos. A DFT parte do princípio de que todas as propriedades de um sistema multieletrônico podem ser verificadas a partir da densidade eletrônica $\rho(r)$. Uma das principais vantagens do método está em

¹Constante de Planck reduzida $\equiv 1$, carga do elétron $\equiv 1$, massa do elétron $\equiv 1$, $4\pi\epsilon_0 \equiv 1$, raio de Bohr $\approx 0,529\text{Å}$.

sua capacidade de proporcionar resultados com uma ótima relação exatidão x custo computacional(69).

Os fundamentos do DFT surgem em 1964 quando Pierre Hohenberg e Walter Kohn (HK) propuseram dois teoremas nos quais a teoria se baseia(67). O primeiro propõe que “o potencial externo é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(r)$, além de uma constante aditiva”(67). Ele estabelece que a partir de $\rho(r)$ pode-se determinar o potencial externo e o número N de elétrons do sistema, podendo assim inferir as demais propriedades.

O segundo teorema HK propõe que “havendo qualquer aproximação da densidade eletrônica, $\rho(r)$ de modo que $\rho(r) \geq 0$, e $\int \rho(r)dr = N$ a energia total será sempre maior ou igual à energia exata do sistema, $E_v[\rho(r)] \geq E_v[\rho] = E_0$ ”(67). Este teorema não é nada mais que uma demonstração de que a densidade eletrônica obedece ao princípio variacional, atestando que, para uma dada densidade eletrônica, a energia obtida será sempre maior ou igual a energia fundamental.

Logo após a demonstração dos teoremas propostos por Hohenberg e Kohn, Kohn e Sham propuseram uma série de equações, que deveriam ser calculadas de forma auto consistentes (método KS) semelhante ao método Hartree-Fock, para aplicação dos teoremas HK(67,70). Eles propuseram que a energia do estado fundamental (E_0) seria obtida minimizando o funcional de energia $E_v[\rho(r)]$ (69).

$$E_v[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_1-r_2} dr_1 dr_2 + \int \rho(r)v(r)dr, \quad (3.21)$$

Onde o primeiro termo se refere à energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes, o segundo termo é um funcional para a energia de correlação e troca, o terceiro termo se relaciona à energia coulombica clássica da densidade de carga e por fim um potencial atrativo referente ao núcleo fixo. Esta aproximação (Equação 3.21), trata a densidade eletrônica de N partículas interagentes, como um fictício “sistema quase não-interagente”(69).

3.5.1 Funcionais

Na Equação 3.21, o funcional E_{xc} para a energia de correlação e troca não é conhecido, sendo obtido por aproximações. A primeira e mais simples delas é a aproximação da densidade local (LDA – *Local Density Aproximation*), a qual se baseia na ideia do gás de elétrons homogêneos(67). A LDA admite que a densidade eletrônica varia muito lentamente em função da posição, de modo que o potencial E_{xc} poderá ser obtido pela relação(69):

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] \equiv \int \rho(r) \epsilon_{XC}^{hom}[\rho(r)] d_r \quad (3.22)$$

Devido às limitações do modelo, o LDA falha em representar muitas propriedades de sistemas reais, sendo a aproximação do gradiente generalizado (GGA – *Generalized Gradient Aproximation*) mais indicada por se basear na não homogeneidade da densidade. Existem várias propostas de funcionais LDA e GGA para tratar o termo de correlação e troca. Mas para simulações em estado sólido, atualmente, os métodos aproximados mais empregado são os chamados funcionais híbridos (FH)(67).

Os funcionais híbridos contêm, além de contribuições da aproximação LDA e GGA, uma parcela de energia de troca de Hartre-Fock (E_x^{HF}). Esta contribuição é dada em percentual e pode ser parametrizada para ajustar dados em que o LDA e o GGA falham como o espaçamento entre as bandas de energia nos sólidos(67). Dentre muitos FH's disponíveis, o B3LYP(71,72) é um dos mais utilizados, fornecendo ótimos resultados para as simulações em matéria condensada(73).

3.6 FUNÇÕES DE BASE PARA O ESTADO SÓLIDO

As funções de base são funções construídas pela combinação linear de funções linearmente independentes, utilizadas para descrever orbitais atômicos (AO) ou orbitais moleculares (OM).

Embora a escolha natural para sistemas periódicos, em decorrência do Teorema de Bloch, sejam as funções de base de ondas-planas (PW, Plane Waves), as funções centradas nos átomos também são empregadas, como as funções do tipo Gaussianas (GTO's - *Gaussian-Type Orbitals*).

$$\chi_{\zeta,n,l,m}^{GTO}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{2n-2l}e^{-\zeta r^2} \quad (3.23)$$

Onde N é uma constante de normalização, $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ são funções harmônicas esféricas, r é a distância radial e o parâmetro ζ , “que caracteriza o ‘tamanho’ da função”(74).

A escolha das funções de base, é considerado um dos passos mais críticos para o desempenho de um cálculo DFT em sistemas periódicos(67).

3.7 TEORIA DAS BANDAS

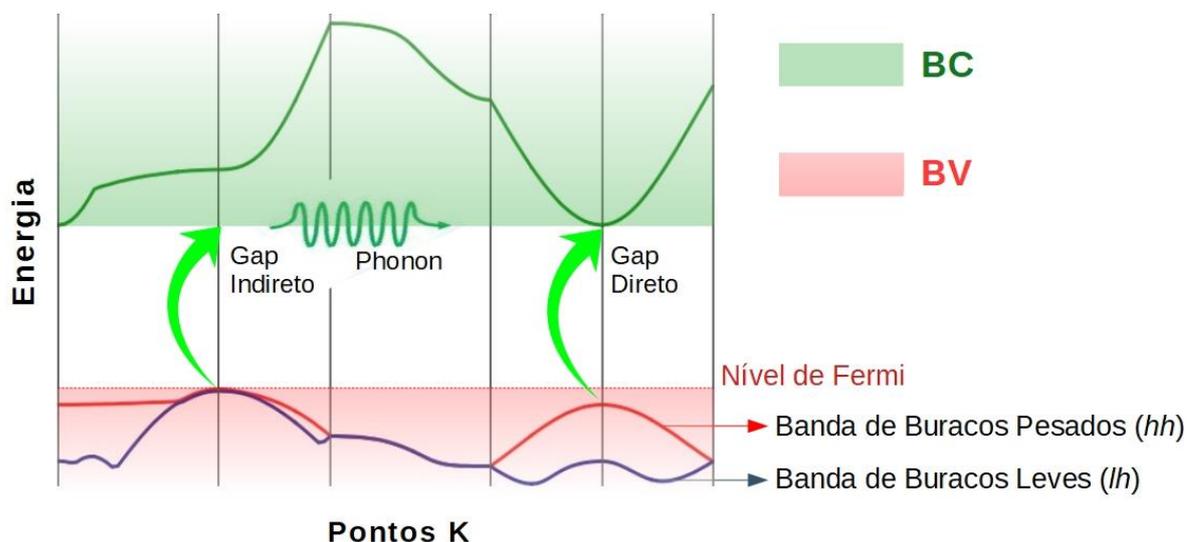
A ideia da teoria das bandas, a princípio, pode ser avaliada pelo mesmo ponto de vista que a teoria dos orbitais moleculares, porém um cristal possui muito mais átomos (na ordem de N_A) que uma molécula. A consequência é que se abordamos através da CLOA (Combinação Linear de Orbitais Atômicos), analisando uma única molécula de H_2 teremos dois orbitais atômicos formando dois orbitais moleculares. Se continuarmos adicionando átomos ao sistema, serão adicionados mais e mais orbitais, de modo que o espaçamento de energia entre os orbitais será quase imperceptível, formando uma banda contínua de energia, gerando uma região com orbitais totalmente ocupados (banda de valência) e uma região com orbitais totalmente

desocupados (banda de condução), separadas por um intervalo de energia chamado banda proibida ou *Band Gap*(67).

Se todos os estados na banda de valência forem preenchidos e todos os estados na banda de condução estiverem vazios, têm-se um material isolante, com uma região proibida entre a última banda ocupada e a primeira banda desocupada. Elétrons na banda de valência podem ser excitados até a banda de condução, tal processo pode ocorrer de forma térmica ou óptica e dependem da energia de *Band gap* (E_{gap}), que se trata da diferença entre a energia da borda da banda de condução (BC) e a borda da banda de valência (BV)(66).

Durante a excitação óptica, elétrons da banda de valência se combinam com fótons de energia igual ou superior à energia de *band gap* sendo excitados até a banda de condução, originando um “buraco” (*hole*) na banda de valência, o processo de excitação pode ocorrer de maneira direta ou indireta, ilustrado na Figura 3.9(66).

Figura 3.9: Esquema de um gráfico de Estrutura de Bandas.



Em verde a banda de condução e em vermelho a banda de valência. O nível de Fermi é indicado pela linha tracejada. Na região BV têm-se duas bandas que são degeneradas no ponto mais alto (borda), indicando as bandas leves e pesadas.

Fonte: Autor

A excitação direta da BV para a BC, ocorre em um mesmo ponto K da Zona de Brillouin, enquanto que na excitação indireta o ponto mais alto da BV e o mais baixo da BC não estão alinhados, sendo necessário para ocorrer o processo de excitação, que o elétron se combine com um *phonon* (vibração na rede cristalina) permitindo a conservação do momento(66,67).

Em relação à banda de valência, é comum haver pontos de degenerescência, onde duas ou mais bandas se encontram no mesmo ponto de energia, como visto na Figura 3.9. Neste caso, se define uma banda de buracos leves (*lh - light hole*) e uma de buracos pesados (*hh - heavy hole*). Eles recebem essa nomenclatura devido a diferença na massa efetiva dos buracos que são originados naquela banda.

A massa efetiva é um conceito que surge do fato do elétron (e conseqüentemente o buraco) está preso ao potencial da rede, apresentando um comportamento como se sua massa fosse diferente da de um elétron em repouso(66).

A massa efetiva (m^*) é definida como a curvatura da banda de energia com relação ao vetor K como mostrado na Equação 3.24.

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} \quad (3.24)$$

Comumente, a massa efetiva do elétron (m_e) e do buraco (m_h) é apresenta em unidades de massa de elétron livre (m_0)(66).

A massa efetiva do elétron e do buraco são grandezas fundamentais na elucidação do mecanismo de excitação, transferência e recombinação de portadores de carga em um semiconductor, pois sua mobilidade (v) é inversamente proporcional à sua massa efetiva (Equação 3.25), isto é: Se um portador possui alta massa efetiva, apresenta uma baixa estabilidade e tendência de recombinação, pois está mais fortemente preso ao potencial. Do contrário, se a massa efetiva for menor que a massa de repouso, indicará um portador com mais mobilidade(69).

$$v = \hbar k / m^* \quad (3.25)$$

3.7.1 Densidade de Estados

Para eliminar a dependência da simetria na representação dos estados eletrônicos em um material(35), a propriedade que quantifica os N níveis de energia por unidade de volume V em um dado intervalo de energia $[E, E + dE]$ é chamado de DOS (*do inglês, Density of States*) que possui como forma geral (Equação 3.26):

$$DOS(E) \equiv \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \delta(E - E(\vec{K}_i)) \quad (3.26)$$

A DOS permite a representação gráfica dos estados, independente de um caminho K arbitrário, além da decomposição dos estados totais nas contribuições individuais, conhecido como PDOS (*do inglês, Projected Density of States*).

4 RECURSOS, MODELOS E MÉTODOS

No processo de simulação, diversas ferramentas são requeridas, tanto físicas, quanto lógicas, algumas bem específicas, como o *software* aplicado nos cálculos das funções de onda periódicas. As principais usadas neste trabalho, estão descritas nesta seção.

4.1 RECURSOS LÓGICOS

Todos os cálculos foram realizados com o pacote comercial CRYSTAL17(3,75), que realiza cálculos aos níveis Hartree-Fock e DFT. Como principais características que levaram a sua escolha para a realização deste trabalho estão o fato de tratar sistemas periódicos nD (onde n denota a grau de simetria translacional): 3D (cristais), 2D (superfícies e heteroestruturas), 1D (nanotubos, polímeros e hélices) e 0D (átomos e moléculas) explorando integralmente a simetria interna das células unitárias para redução de custo computacional(76) e fornecendo como respostas uma série de propriedades de interesse em Química do Estado Sólido.

Diferentemente da maioria dos códigos voltados para o estado sólido, que empregam ondas planas no conjunto de funções de base, o CRYSTAL17 trata as funções locais como uma combinação linear de funções Gaussianas (GTF - *Gaussian Type Function*) para compor orbitais cristalinos como uma combinação linear das funções de Bloch, definidas em termos de funções locais (orbitais atômicos), podendo utilizar orbitais de simetria s , sp , p , d , f e g (76).

O CRYSTAL17 permite o cálculo de uma série de propriedades dos materiais, como: Vibracionais, termodinâmicas, ópticas, eletrônicas e estruturais(3). Possuindo um conjunto de ferramentas para análise de sistemas desordenados, que permitem a identificação de configurações simetricamente independentes (SIC's) e o cálculo de energias sobre todas(8,9). De particular interesse para o principal problema químico deste trabalho, o estudo computacional de soluções sólidas, tornou-se eficiente na última década, devido à implementações de algoritmos específicos, para exploração da simetria de supercélulas e análise configuracional de sólidos desordenados(8,9).

Para a visualização e extração de informações dos cálculos foram utilizados os programas gratuitos XcrySDen(77) e VESTA Jp-Minerals(78). Estes programas permitem a visualização e manipulação estrutural, obtenção de mapas de densidade eletrônica e potencial eletrostático. Em particular, o VESTA permite a geração de padrões de difração de raios-X ou de difração de nêutrons a partir das estruturas cristalinas do bulk, além do cálculo de índices de distorção de poliedros.

4.2 RECURSOS FÍSICOS

Todos os cálculos computacionais foram realizados remotamente em dois clusters (Grid-Unesp² e no Laboratório de Simulação Molecular³ (LSM), ambos da Unesp) e analisados *in house* no NPE-Lacom.

² O GridUnesp é uma infraestrutura computacional localizada no Núcleo de Computação Científica da Unesp (NCC/Unesp), no campus da Barra Funda (SP). Atualmente é composto por **3104** núcleos de processamento capazes de atingir **77 TeraFlops**.

³ O Laboratório de Simulação Molecular está localizado na Faculdade de Ciências da Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho - Unesp/SP, campus de Bauru. Atualmente possui uma estrutura computacional com 900 núcleos de processamento e licença de diversos softwares de Química Computacional.

4.3 MODELOS

4.3.1 Informação Estrutural Inicial

Para a entrada de geometria inicial partiu-se de cartas CIF (do inglês - *Crystallographic Information File*), obtidas na base de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

O KTaO_3 só é encontrado na fase cúbica (grupo espacial $Pm-3m$), representada na Figura 3.1, a partir da carta CIF 280442(41). Nesta referência, o KT foi sintetizado nas *CATP* e a estrutura resolvida através de difração de raios-x de monocristal.

Para o KNbO_3 estão disponíveis cinco fases, uma monoclinica que não faz parte da transição estrutural normal deste material(79) e as demais fases são uma romboédrica ($R3m$), uma ortorrômbica ($Amm2$), uma tetragonal ($P4mm$) e uma cúbica ($Pm-3m$), representadas na Figura 3.2. Foram utilizadas como referências as cartas CIF 190923, 190922, 190921 e 190920, respectivamente, todas propostas no trabalho de Hewat(42), que estudou a transição de fase do KNbO_3 em função da temperatura. As estruturas foram resolvidas com difração de raios-x. Como estrutura principal optou-se pela ortorrômbica, por ser a estável na temperatura ambiente.

4.3.2 Modelo para Solução Sólida

Para a simulação das soluções sólidas utilizou-se um modelo de supercélula (SC), que adota condições periódicas de contorno, onde uma célula unitária com simetria translacional é criada e virtualmente replicada em direções pré-estabelecidas em um tamanho adequado para conter todos os átomos envolvidos na substituição. A célula estendida é uma supercélula da célula primitiva, passando a ser considerada a nova célula unitária. Tal modelo é largamente aplicado, fornecendo excelentes resultados quando comparados aos modelos de cluster (onde uma porção do bulk é recortada e as valências dos átomos de suas bordas completadas, artificialmente, por átomos de H ou moléculas de H_2O)(9,64,80,81).

O tratamento dado parte do princípio que a solução sólida é uma mistura entre o KNbO_3 (KN) e o KTaO_3 (KT), tendo seu 0% no KN (ausência de KT na solução). Ao se acrescentar o KT nas proporções 25%, 50% e 75%, em mols, são originadas as espécies $\text{KNb}_{0,75}\text{Ta}_{0,25}\text{O}_3$ (KNT-25), $\text{KNb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ (KNT-50) e $\text{KNb}_{0,25}\text{Ta}_{0,75}\text{O}_3$ (KNT-75) até o 100%, KT. Assim, estas soluções podem ser representadas por $\text{KNbO}_3/\text{KTaO}_3$ ou $\text{KNb}(1-x)\text{Ta}x\text{O}_3$. Utilizaremos a segunda representação, uma vez que a primeira é também utilizada para representar filmes heteroestruturados.

Como já foi citado, a fase KNT apresenta três grupos espaciais distintos nas *CATP*, assim foram utilizadas, para início dos cálculos, as células unitárias otimizadas para o KN, nas simetrias cúbica, tetragonal e ortorrômbica primitiva. Tais células apresentam um único átomo de Nb. Estas foram transformadas por uma matriz *Supercell* $SC_{2 \times 2 \times 2}$, (Equação 4.1).

$$SC_{2 \times 2 \times 2} = \begin{bmatrix} 2 \\ 2 \\ 2 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{bmatrix} \quad (4.1)$$

A célula PC possui um único ponto de rede, ou seja, uma única unidade de fórmula, possuindo o menor volume possível para a estrutura. A SC possuirá oito fórmulas KNbO_3 , apresentando oito átomos de Nb, que fornecem uma quantia ideal para as proporções com que se planeja trabalhar, e esta célula sendo estendida, de forma simétrica, mantém todos os operadores de simetria.

4.4 MÉTODOS

4.4.1 Escolha de Funções de Bases

A escolha das funções de bases é uma etapa crucial, uma vez que irá fornecer toda a informação eletrônica sobre os átomos. Na plataforma CRYSTAL17 há muitas funções de base, para a quase totalidade dos elementos da Tabela Periódica, assim, foram avaliadas quais poderiam ser mais adequadas para os sistemas em estudo.

Geralmente para moléculas, tem-se que quanto mais completa for a função de base, mais precisa ela seria, mas isto não é totalmente verdade com sistemas sólidos periódicos(82,83), o que implica que não basta aplicar bases mais completas para que se tenha confiança nos resultados. Conjuntos de bases muito extensos não são necessários em cálculos periódicos porque o limite completo do conjunto de bases é atingido mais rapidamente do que em cálculos moleculares. Além disso, o risco de problemas de dependência linear aumenta. Pela implementação realizada no CRYSTAL17, funções muito difusas podem gerar instabilidades numéricas e risco de catástrofes de dependência linear.

A plataforma CRYSTAL17 apresenta dois tipos de funções de base. As do tipo pseudo-potenciais, que são aquelas em que os elétrons do *cerne* (orbitais mais internos) são descritos por um potencial efetivo e apenas os elétrons de valência são descritos com maior rigor, baseado na ideia de que estes são os responsáveis pelas propriedades dos átomos. Nas bases *all-electron*, por sua vez, têm todos os elétrons descritos. A segunda apresenta maior custo computacional que a primeira(76).

Levando-se em consideração a diversidade elementar do sistema, a plataforma CRYSTAL17 apresenta as seguintes possibilidades (na data em que se estava iniciando os cálculos para este trabalho. Outubro de 2018):

Ta - Para o tântalo estava disponível apenas duas bases, ambas pseudo-potenciais, porém uma foi desenvolvida justamente para o $\text{KTaO}_3(111)$, então esta foi empregada.

Nb - Para o nióbio estavam indexadas 5 funções de bases, uma *all-electron* e quatro pseudopotenciais. Destas, 2 foram desenvolvidas para o $\text{KNbO}_3(111,112)$, ambas foram avaliadas.

K - Para o potássio haviam 5 bases. Destas, três pseudo-potenciais, uma timizada para o KNbO_3 e outra para o $\text{KTaO}_3(111,11)2$. As três foram avaliadas.

O - Para o oxigênio, existiam 15 bases, mais uma coleção de bases de Baraneck de O, para Perovskitas ABO_3 , dentre elas o KNbO_3 e o KTaO_3 . Foi decidido testar todas 17, pois o O é o principal responsável pela banda de valência.

Quadro 4.1: Lista de todas as bases avaliadas e rótulo recebida nos gráficos.

Átomo	Base	Rótulo
Nb	Nb_SC_HAYWSC-31(31d)G_dallolio_1996	Nb_1
	Nb_SC_HAYWSC-31(31d)G_baranek_2013	Nb_2
Ta	Ta_ECP60MDF-31(51df)G_baranek_2013_KTaO3	Ta
K	K_SC_HAYWSC-31_prencepe_1990	K_1
	K_SC_HAYWSC-31(1d)G_baranek_2013_KNbO3	K_2
	K_SC_HAYWSC-31(1d)G_baranek_2013_KTaO3	K_3
O	O_8-411_towler_1994 (modified muscat_1999)	O_1
	O_8-411_muscat_1999	O_2
	O_8-411d11G_valenzano_2006	O_3
	O_6-31d1_gatti_1994	O_4
	O_6-31d1_corno_2006	O_5
	O_8-411d1_bredow_2006	O_6
	O_8-411d1_cora_2005	O_7
	O_pob_TZVP_2012	O_8
	O_6-2111d1G_2012	O_9
	O_8-411d11f_erba_2013	O_10
	O_8-411d11f_mahmoud_2013	O_11
	O_m-6-311G(d)_Heyd_2005	O_12
	O_m-6-311G(2d)_Heyd_2005	O_13
	O_m-Def2-TZVP_Presti_2011	O_14
	O_8411(d11)_Heifets_2013	O_15
	O_8-411(1d)G_baranek_2013_KNbO3	O_16
	O_8-411(1d)G_baranek_2013_KTaO3	O_17

Fonte: Autor.

Em suma, foram realizados um total de 51 cálculos de otimização completa (posições atômicas e parâmetros de rede) para definir o conjunto de bases do KTaO_3 e 102 do mesmo tipo para definir o conjunto de bases do KNbO_3 .

Para simplificar a identificação e localização, as bases foram identificadas de acordo como aparecem listadas na plataforma CRYSTAL17. Todas as bases utilizadas no trabalho estão listadas no Quadro 4.1.

4.4.2 Escolha do Funcional

O terceiro passo é definir o método de cálculo escolhido. Caso seja o DFT, deve-se escolher o funcional mais apropriado, levando em consideração também, o custo computacional associado.

Quadro 4.2: Lista de todos os Funcionais avaliados.

(DFT) Funcionais	Nível do Funcional
LDA VBH	LDA – <i>Local Density Approximation</i>
PBE PBEsol	GGA – <i>Generalized-Gradient Approximation</i>
B3LYP B3LYP-D3 PBE0 PBEsol0	GH – <i>Global Hybrid</i>
HSE06 HSEsol HISS wB97x wB97 LC-wPBE RSHXLDA	RSH – <i>Range-Separated Hybrid</i>
M06	GH M-GGA – <i>Global Hybrid Meta-GGA</i>

Fonte: Autor.

Além do método HF, um grande número de funcionais está disponível no código CRYSTAL17. Dentre todos, alguns dos mais empregados em simulações no estado sólido(73) foram avaliados e estão listados no Quadro4 .2. Foi avaliado ainda o método Hartree-Fock, para termos de comparação.

4.4.3 Parâmetros Computacionais

Os limites das integrais coulombicas e de troca são definidas por 5 parâmetros. Foram utilizados 10^{-10} (ITOL1), 10^{-10} (ITOL2), 10^{-10} (ITOL3), 10^{-10} (ITOL4), e 10^{-20} (ITOL5).

Os pontos k foram amostrados na 1ª Zona de Brillouin do espaço recíproco segundo o método proposto por Monkhorst e Pack(84). Com fator de encolhimento (SHRINK) de 6 6 para as células unitárias e 3 3 para as supercélulas, levando à uma amostragem de k -points suficientes(76).

Como critério de energia (TOLDEE) foi definido que a convergência seria alcançada quando a variação de energia estivesse abaixo de $2,721 \times 10^{-9}$ eV/Cell, que é suficiente para cálculos de propriedades vibracionais, que requerem cálculos mais precisos(76).

Todas as estruturas foram completamente relaxadas (posições atômicas e parâmetros de rede). Os critérios de convergência para a otimização da estrutura foram definidos como sendo, para o gradiente máximo (TOLDEG) $3,7024 \times 10^{-4}$ eV/Cell e para os limites máximo de deslocamento (TOLDEX) $1,481 \times 10^{-3}$ eV/Cell.

4.4.4 Cálculo de EOS

Para avaliar a estabilidade relativa das fases foi realizado um cálculo da energia total por célula unitária em função de uma faixa de pressão e volume, para a obtenção de equações de estado (EOS - Equation Of States). Utilizou-se o mesmo modelo aplicado por Beltran et al. (2017)(46). O ajuste da energia em função da variação de volume foi plotado segundo a aproximação de Birch-Munaghan de terceira ordem (76,85). A relação entre Volume e Pressão do sólido (P-V) se dá por:

$$P(V) = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \quad (4.2)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CONJUNTO DE BASES E FUNCIONAIS

Os primeiros parâmetros a serem avaliados foram as funções de base, listadas no Quadro 4.1. Inicialmente foram realizados cálculos com o funcional B3LYP(71,72), por este ser um funcional híbrido, bastante citado na literatura por descrever bem o tipo de sistema em estudo(64).

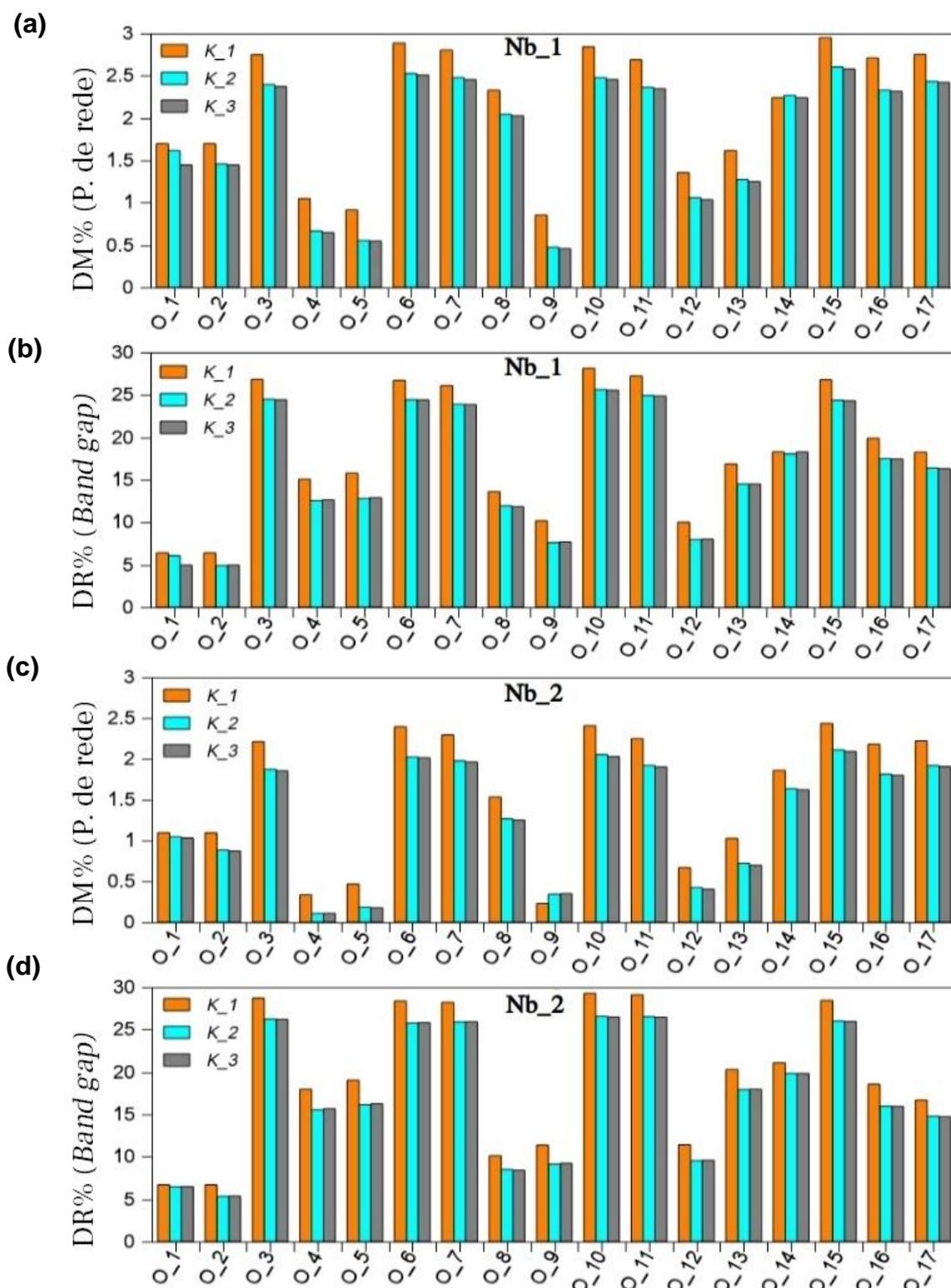
Pode-se perceber, na Figura 5.1, que em todos os 102 cálculos para o KN, o desvio médio dos parâmetros de rede não chegou à 3%, sendo que, ao se comparar o Nb_1 e o Nb_2, percebe-se um comportamento idêntico, já esperado, dado que ambos foram otimizados para o KNbO₃. Sistemáticamente todos os desvios obtidos com o Nb_2 (Figura 8-c) foram menores que o Nb_1. De forma inesperada, a função de base O_16, otimizada para o KNbO₃ não apresentou os melhores resultados nas combinações testadas.

A dependência dos parâmetros de rede e do *band gap* com as funções de base do potássio, não foram tão significativas quando comparadas com o efeito das bases do formador de rede (Nb) e do oxigênio. Há de se ressaltar, todavia, que a base K_1 possui uma função de polarização *d* a menos que as bases K_2 e K_3, acarretando maiores desvios com relação às propriedades mensuradas.

Ao se avaliar o valor de *band gap* percebe-se uma variação maior, onde o desvio relativo chega a quase 30%, com poucos abaixo de 10%, para algumas combinações de bases.

Para se definir qual conjunto de bases adotar, nesta situação, não se deve levar em consideração apenas os parâmetros mais próximos aos experimentais, pois uma vez que se planeja utilizar as mesmas bases, aqui estudadas, para as soluções sólidas, deve-se utilizar bases de potássio e oxigênio que se adequem bem para ambos os sistemas.

Figura 5.1: Gráfico de Avaliação de Bases para o KN.

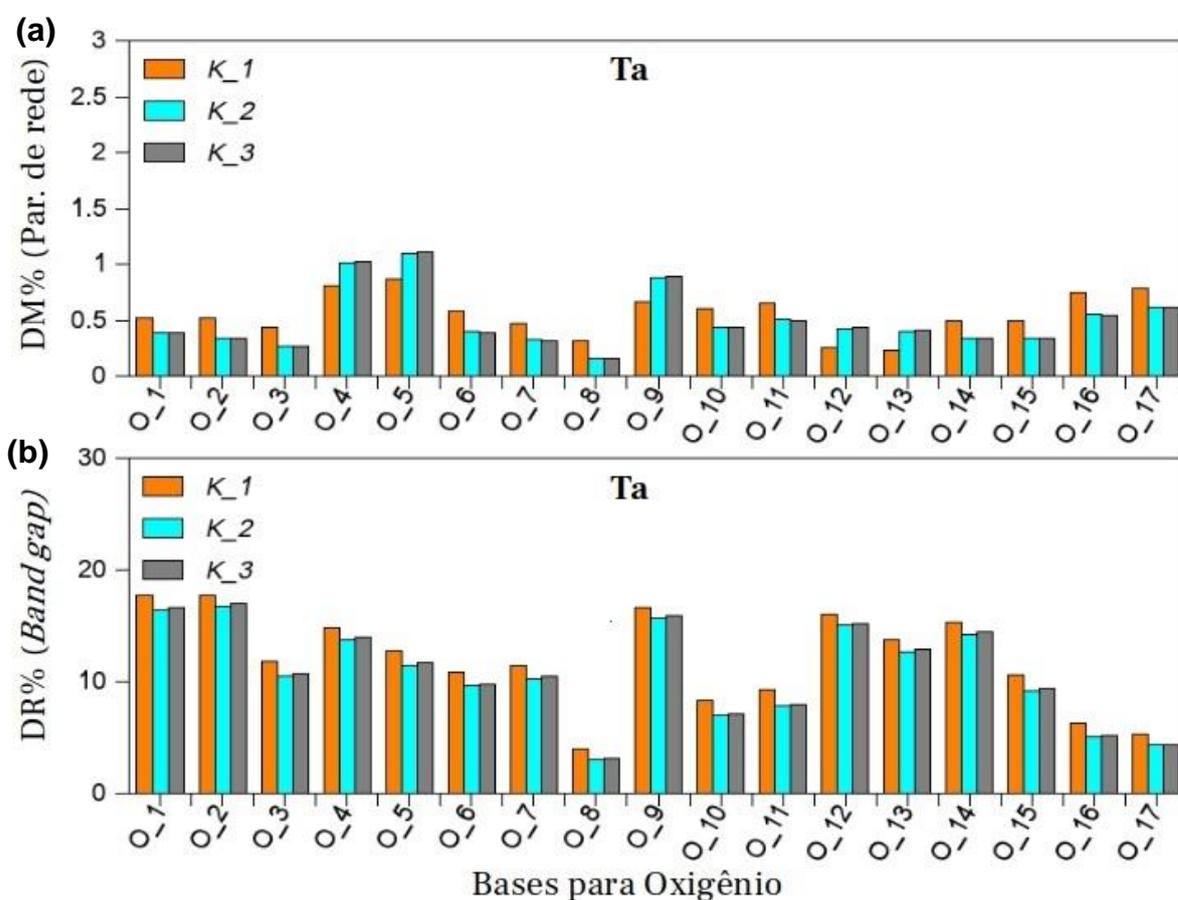


(a) Desvio médio percentual para os parâmetros de rede e (b) desvio relativo percentual para o valor de Band Gap para o **Nb_1**; (c) Desvio médio percentual para os parâmetros de rede e (d) desvio relativo percentual para a energia de band gap, para o **NB_2**, Dados disponíveis no apêndice A.

Fonte: Autor.

Ao se observar a Figura 5.2, vemos que o KT foi mais bem descrito, pelo conjunto de funções de base avaliado, que o KN. Tem-se que a maior parte das combinações de bases ficaram com um desvio relativo abaixo de 1%, para os parâmetros de rede, mas novamente o valor de *band gap* mostrou-se mais discrepante. Neste caso, observa-se que a combinação da base K_2 ou K_3, com a O_8, se destaca de todas, mostrando um desvio de rede abaixo de 0,5% e um desvio de *band gap* de apenas 3%.

Figura 5.2: Avaliação das Funções de Bases.



(a) desvio médio percentual para os parâmetros de rede e (b) desvio relativo percentual para o valor de Band Gap para o Ta. Valores calculados disponíveis no apêndice A.

Fonte: Autor.

Para o KN, O Nb_2 se mostra como uma boa escolha para o nióbio, uma vez que a variação média foi menor para todos os conjuntos avaliados. Para o potássio e

o oxigênio, não foram levados em conta os parâmetros de rede, pois todos foram bem ajustados, mas sim o valor de *band gap*, onde as únicas abaixo do O_8, foram a O_1 e O_2, mas que não se ajustaram bem ao KT.

Assim foi definido para o KT, as bases K_4, Ta e O_8, para o KN, as bases K_4, Nb_2 e O_8.

A base de oxigênio escolhida é uma triplo-zeta, com funções de polarização, desenvolvidas para sistemas periódicos(86).

Uma vez definidas as bases, foram avaliados um conjunto de funcionais, dentre os mais usados para o estado sólido(73).

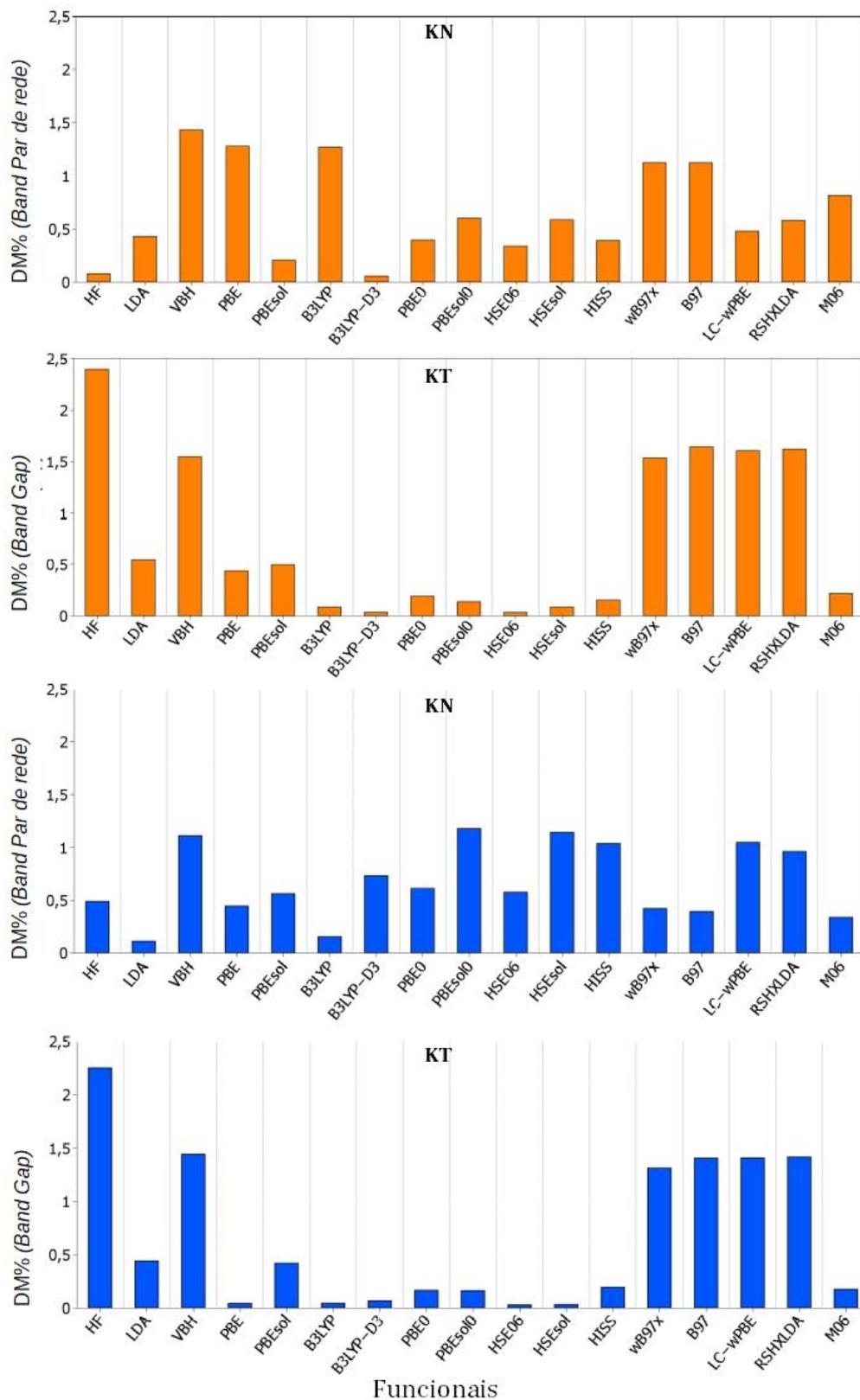
Na Figura 5.2 encontram-se os resultados para a avaliação dos funcionais. Corroborando com as observações de Peccati e colaboradores(87), que avaliaram como diferentes estruturas respondem à diferentes funcionais, não se observa uma variação grande nos desvios, em relação aos parâmetros de rede, indicando que a estrutura é pouco sensível a mudança de funcional.

Inicialmente o parâmetro de dispersão de Grimme (D3)(88) não seria incluído, mas optou-se por avaliar a correção de dispersão, em vista de ter se mostrado importante em outros sistemas semelhante(67), sobretudo para as propriedades eletrônicas. O fato do funcional B3LYP com a correção de Grimme ter dados ótimos resultados para os parâmetros estruturais e eletrônicos mostrou que este sistema pode ser fortemente influenciado por forças de Van Der Waals, as quais são universalmente presentes(46).

Uma vez definido qual conjunto de bases e qual funcional descreve de forma mais realística as propriedades eletrônicas e estruturais de ambos os sistemas base, que são os extremos da solução sólida a ser avaliada, ambas as estruturas, KNbO₃ e KTaO₃, foram estudadas com relação à transição de fase.

Foram utilizados os mesmos parâmetros computacionais, alterando apenas as geometrias iniciais. Como o KT não apresenta cartas CIF's em outros grupos espaciais, utilizou-se as mesmas que para o KN.

Figura 5.3: Avaliação de funcionais.



(a) Desvio médio percentual para os parâmetros de rede. (b) Desvio relativo p Desvio relativo percentual para os valor de parâmetros de rede; (d) Desvio relativo para o valor de Band Gap, para o KTaO_3 . Valores calculados disponíveis no apêndice B.

Fonte: Autor.

5.2 FASES PURAS

5.2.1 KNbO₃

Tabela 5.1: Dados estruturais calculados para as fases cúbica, tetragonal e ortorrômbica do KNbO₃.

Parâmetros Estruturais	Grupo Espacial			
	<i>Cúbico</i>	<i>Tetragonal</i>	<i>Ortorrômbico</i>	<i>Ortorrômbico Primitiva</i>
<i>a</i> (Å)	3,999	3,982	3,972	3,972
<i>b</i> (Å)	3,999	3,982	5,693	4,035
<i>c</i> (Å)	3,999	4,070	5,719	4,035
<i>V</i> (Å ³)	63,947	64,517	129,328	64,664
α (°)	90,000	90,000	90,000	89,737
β (°)	90,000	90,000	90,000	90,000
γ (°)	90,000	90,000	90,000	90,000
<i>DA</i> (<i>a</i>)	0,026	0,016	0,002	0,002
<i>DA</i> (<i>b</i>)	0,026	0,016	0,003	0,003
<i>DA</i> (<i>c</i>)	0,026	-0,005	0,004	0,004
<i>DM</i> %	0,646	0,262	0,058	0,058
<i>E_{gap}</i> (eV)	2,840	2,890	3,300	3,300
<i>DR</i> % <i>E_{gap}</i>	11,250	9,688	3,125	3,125
<i>ID</i>	0,000	0,031	0,044	0,044
<i>NCE</i>	6,000	5,464	5,348	5,348

Fonte: Autor

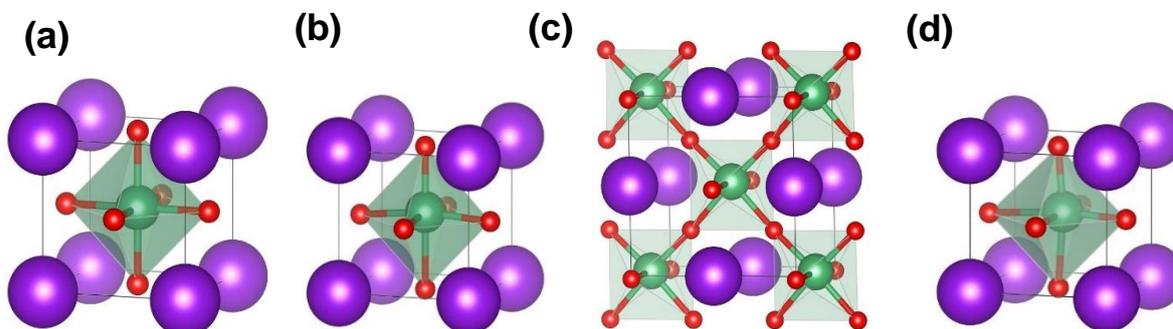
Na Tabela 5.1 encontram-se os dados estruturais para o KNbO₃ nas três fases avaliadas. Os parâmetros de desvio absoluto (*DA*), desvio médio percentual (*DM*%) e desvio relativo percentual (*DR*%), indicam que todos parâmetros de rede calculados apresentam boa concordância com os dados experimentais (ver apêndice D).

Apenas para a simetria ortorrômbica o valor de *band gap* se correlacionou bem com o esperado, indicando a possibilidade de que o conjunto de bases ou o funcional

não sejam o ideal para as simetrias cúbicas e tetragonal do KN. Schmidt et al. (2017)(89), avaliaram as diversas fases do KN, com um código que adota funções de base de onda planas e mostraram que diferentes funcionais eram melhores para descrever diferentes grupos espaciais, com relação às suas propriedades eletrônicas.

Os dados estruturais na Tabela 5.1, revelam que o conjunto de funções de base e o funcional utilizados para descrever o KN, na simetria ortorrômbica, também foram eficientes na descrição em outros grupos espaciais, exceto com relação aos valores de *band gap*, que ficaram um pouco abaixo dos experimentais. Este resultado é semelhante ao de Schmidt (89), determinados através de cálculos teórico. Na Figura 5.4, encontra-se as estruturas calculadas e geradas a partir das informações estruturais do cálculo.

Figura 5.4: Diferentes fases calculadas para KNbO_3 .



(a) Célula cúbica; (b) Célula Tetragonal; (c) Célula ortorrômbica convencional, (d) Célula ortorrômbica primitiva.

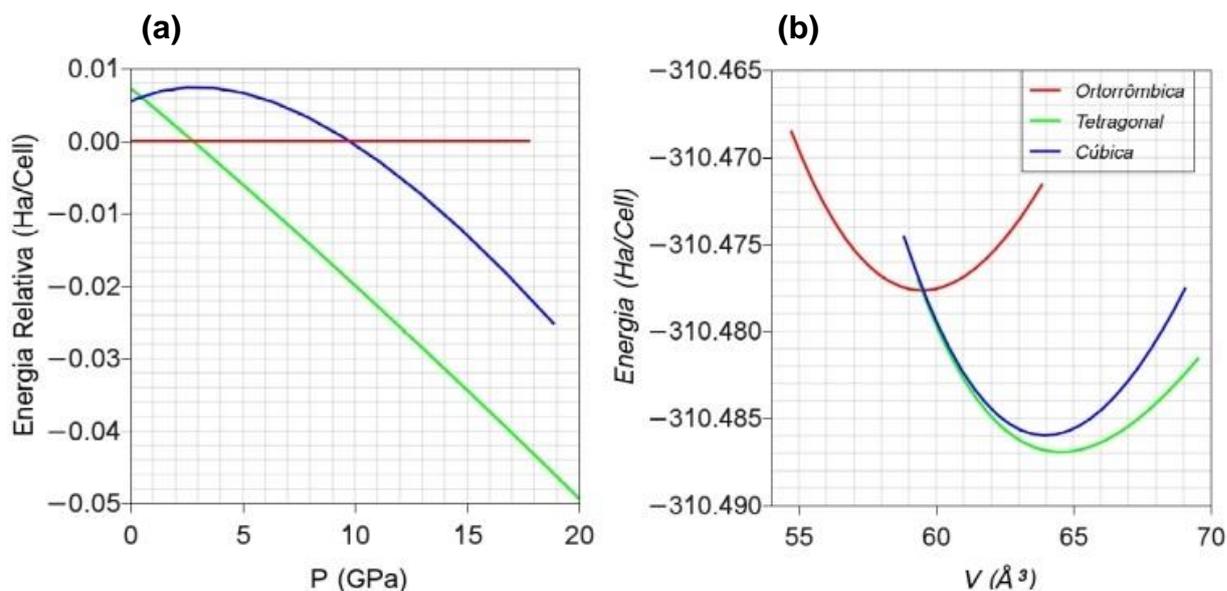
Fonte: Autor.

Na Figura 5.5(a) podemos observar, como esperado, que o polimorfo ortorrômbico apresenta maior estabilidade em pressão ambiente, apresentando transição de fase para tetragonal em cerca de 3 GPa. Na Figura 5.5(b) na relação Energia x Volume, observa-se que logo após o volume de equilíbrio do KN ortorrômbico corre a transição de fase para tetragonal.

Entretanto, duas coisas devem ser levadas em consideração. Já foi mostrado que o comportamento do EOS é bastante dependente do funcional utilizado(46),

assim, estes cálculos devem ser repetidos com outros funcionais, além do B3LYP. Outra provável fonte de erros pode ser resultante das funções de base serem pseudo-potenciais para os cátions das estruturas(85). Assim, os cálculos de EOS como feitos neste trabalho refletem, principalmente, a tendência geral.

Figura 5.5: EOS para o KNbO₃.



(a) Energia relativa x Pressão; (b) Energia x Volume.

Fonte: Autor.

5.2.2 KTaO₃

A Tabela 5.2 contém as informações referentes ao KTaO₃, na fase cúbica e nas possíveis fases tetragonal e ortorrômbica. Observa-se que ao se otimizar a fase tetragonal completamente essa sofreu uma compressão resultando na configuração idêntica ao isomórfico cúbico, representado na Figura 5.6(a).

Quanto a simetria ortorrômbica, esta sofreu uma compressão, mas diferentemente da tetragonal, esta não se estabilizou em cúbica. Seus parâmetros de rede a , b e c ficaram idênticos, mas o ângulo α ficou com uma pequena distorção de $0,0043^\circ$. O valor de $band\ gap$ se manteve o mesmo em todas as estruturas. Na

Figura 5.6(b) observa-se a célula primitiva ortorrômbica para KT, e na Figura 5.6(d) indica-se onde estão localizados os parâmetros que sofreram desvios. Ao analisar a estrutura percebe-se que tal comportamento se deve à uma deformação angular axial, no interior dos octaedros [TaO₆].

Tabela 5.2: Dados estruturais para as fases cúbica, tetragonal e ortorrômbica do KTaO₃.

Parâmetros Estruturais	Grupo Espacial de Referência			
	Cúbico	Tetragonal	Ortorrômbico	Ortorrômbico Primitiva
a (Å)	3,9590	3,9592	3,9591	3,959
b (Å)	3,9590	3,9592	5,5991	3,9593
c (Å)	3,9590	3,9592	5,5996	3,9593
V (Å³)	62,0623	62,0627	124,1287	62,0643
α (°)	90,000	90,000	90,000	89,9957
β (°)	90,000	90,000	90,000	90,000
γ (°)	90,000	90,000	90,000	90,000
DA (a)	-0,0293	-0,03877626	-0,01497	-0,0150
DA (b)	-0,0293	-0,03877626	-0,09731	-0,0973
DA (c)	-0,0293	-0,105776597	-0,12299	-0,1230
DM%	0,7346	1,7860	0,7373	0,7373
E_{gap} (eV)	3,840	3,840	3,840	3,840
DR%_{E_{gap}}	5,206	-	-	-
ID	0,000	0,000	0,000	0,000
NCE	6,000	6,000	6,000	6,000

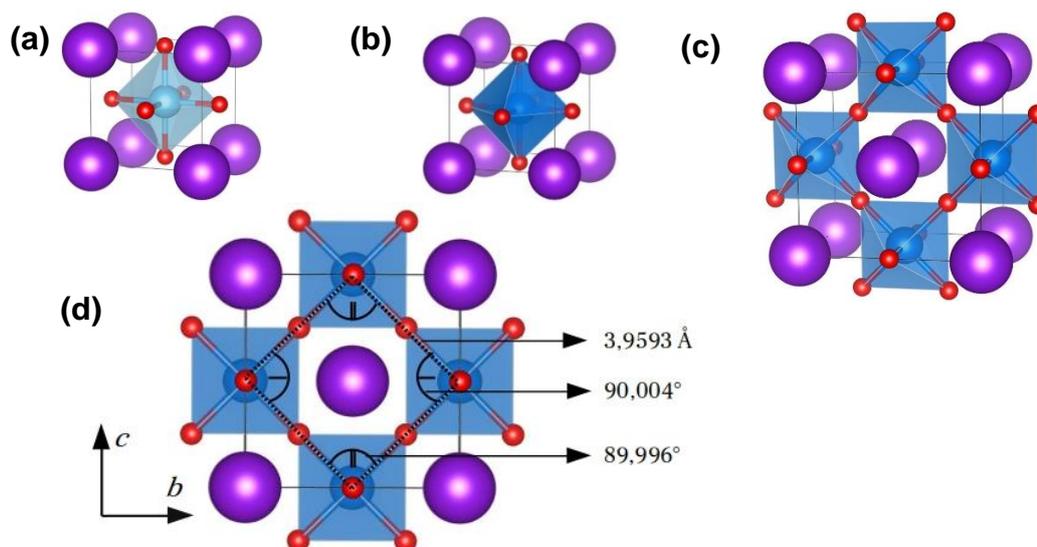
Dados da referência no apêndice D.

Fonte: Autor.

Não foi encontrado, na literatura, trabalhos que tenham mostrado a existência do KTaO₃ em outros grupos espaciais que não o cúbico. A determinação de grupo espacial pelo programa FINDSYM, mostrou a estrutura como pertencente ao grupo espacial de número 65, simetria ortorrômbica (*Cmmm*). Tal dado é obtido quando o grupo espacial é calculado levando-se em consideração até a quarta casa decimal dos parâmetros de rede e dos ângulos, porém, truncando-se o valor com a

aproximação até a terceira casa decimal, o grupo espacial calculado foi o de número 221, ($Pm-3m$) cúbico, exatamente o que é encontrado na literatura para este sistema.

Figura 5.6: Diferentes fases do $KTaO_3$.

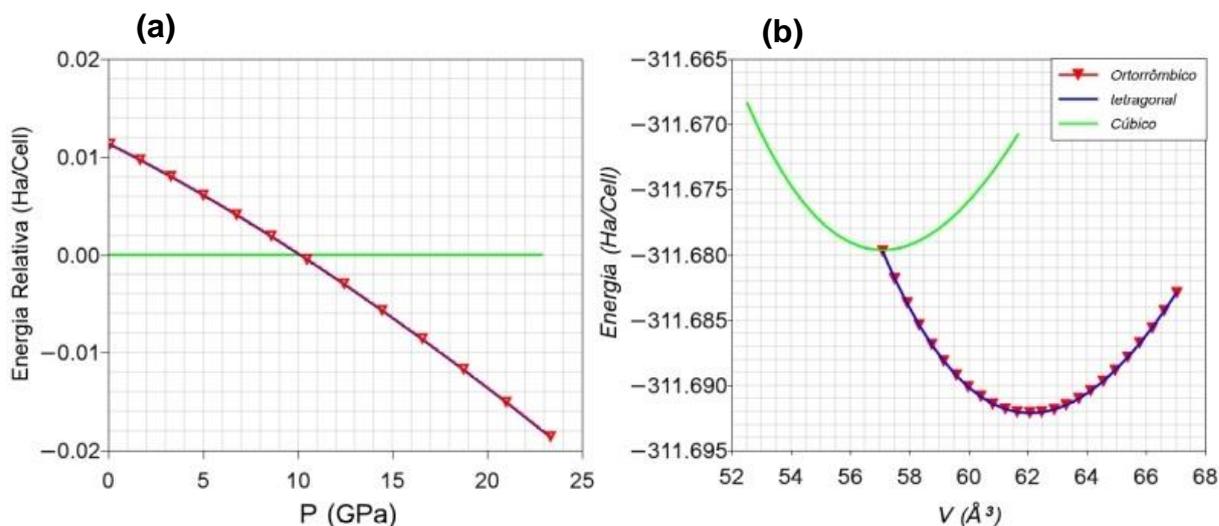


(a) *Célula cúbica;* (b) *Célula ortorrômbica primitiva;* (c) *da ortorrômbica convencional;* (d) *Célula primitiva ortorrômbica convencional com indicativo de deformações.*

Fonte: Autor.

Bouafia et al. (2013)(51), realizaram cálculos semelhantes para o KT e encontraram o mesmo comportamento para a fase cúbica, mas não chegaram a avaliar outra possível fase. O cálculo de EOS, na Figura 5.7, mostra que a diferença de energia entre as fases ortorrômbica e tetragonal é irrisória, levando-se a entender, na Figura 5.7(a), que em torno de 10 GPa, poderia ocorrer transição de fase do KT para o tetragonal ou ortorrômbico. Tal transição poderia ocorrer em função do deslocamento do átomo de Ta no octaedro, originando uma polarização e levando-o à apresentar ferroeletricidade.

Figura 5.7: Gráfico de EOS para o KTaO_3 .



(a) Energia relativa x Pressão; (b) Energia x Volume.

Fonte: Autor

Embora, através de DRX, seja encontrada uma clara simetria cúbica(41), alguns trabalhos, em que foi realizado avaliação por espectroscopia Raman na transição de fase $\text{KNbO}_3/\text{KTaO}_3$, mostram que a intensidade das bandas são bastante reduzidas, mas o comportamento encontrado no espectro Raman para o KT não é aquele esperado para uma fase cúbica(20,34,90), pois apresenta intensidade em algumas bandas nas mesmas regiões que outras perovskitas não cúbicas, como o KN. Este comportamento é próprio de ferroelétricos incipiente, mostrando que, embora o KTaO_3 normalmente não as apresente, este possa sofrer transições ferroelétricas(20,90), o que estaria de acordo com os dados de Raman experimentais encontrados e os cálculos de EOS deste trabalho.

Por fim, levando em consideração o fato de que o DRX demonstra que a estrutura possui organização à longo alcance com simetria cúbica e a espectroscopia Raman, que avalia a organização à curto alcance mostra um desvio do comportamento cúbico e que para o cálculo do grupo espacial, a precisão usada na determinação pode fornecer grupos espaciais bem diferentes, podemos inferir que o KTaO_3 possa apresentar, na realidade, um comportamento pseudo-cúbico. Quanto ao valor de *band gap*, este ficou 0,2 eV acima do valor dos dados experimentais, estado dentro do intervalo de erro.

5.3 SOLUÇÃO SÓLIDA

5.3.1 Análise Configuracional

A fim de delimitar o problema, levando em consideração o custo computacional e o elevado número de possibilidades, as proporções avaliadas foram, além das duas estruturas limites (KN e KT), as proporções de 25%, 50% e 75%, em relação à substituição do Nb pelo Ta. Sabendo-se que cada proporção apresenta um grupo espacial específico, cada composição foi avaliada dentro desse grupo.

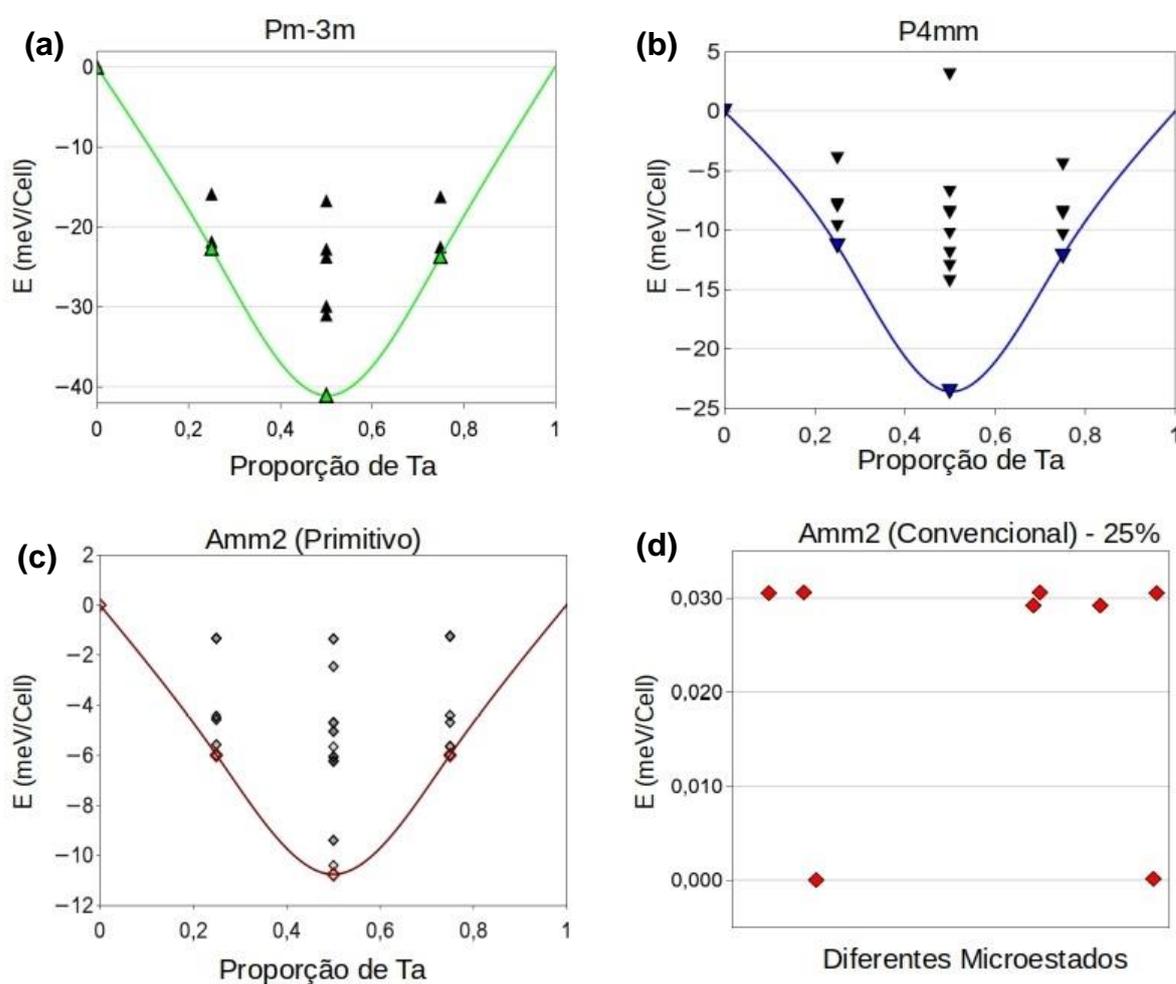
Quadro 5.1: Contagem de configurações para as supercélulas nos diferentes grupos espaciais.

Percentual de Ta	Nº de Classes Independentes	Nº de Classes com Alta Simetria
<i>Pm-3m (Cúbica)</i>		
25%	3	1
50%	6	1
75%	3	1
<i>P4mm (Tetragonal)</i>		
25%	7	2
50%	15	2
75%	7	2
<i>Amm2 (Ortorrômbica)</i>		
25%	516	8
50%	3414	14
75%	516	8
<i>Amm2 - Primitiva</i>		
25%	11	2
50%	24	2
75%	11	2

Fonte: Autor

No Quadro 5.3 são apresentadas, de forma resumida, as informações geradas com a *keyword* CONFCONT do programa CRYSTAL. Para o sistema ortorrômico a SC gerada contém 80 átomos, sendo 16 sítios de Nb, originando assim um número muito grande de configurações para investigar. Contudo, ao trabalhar com uma célula monoclinica (primitiva da ortorrômica) a complexidade é bastante reduzida.

Figura 5.8: Gráfico de energia configuracional.

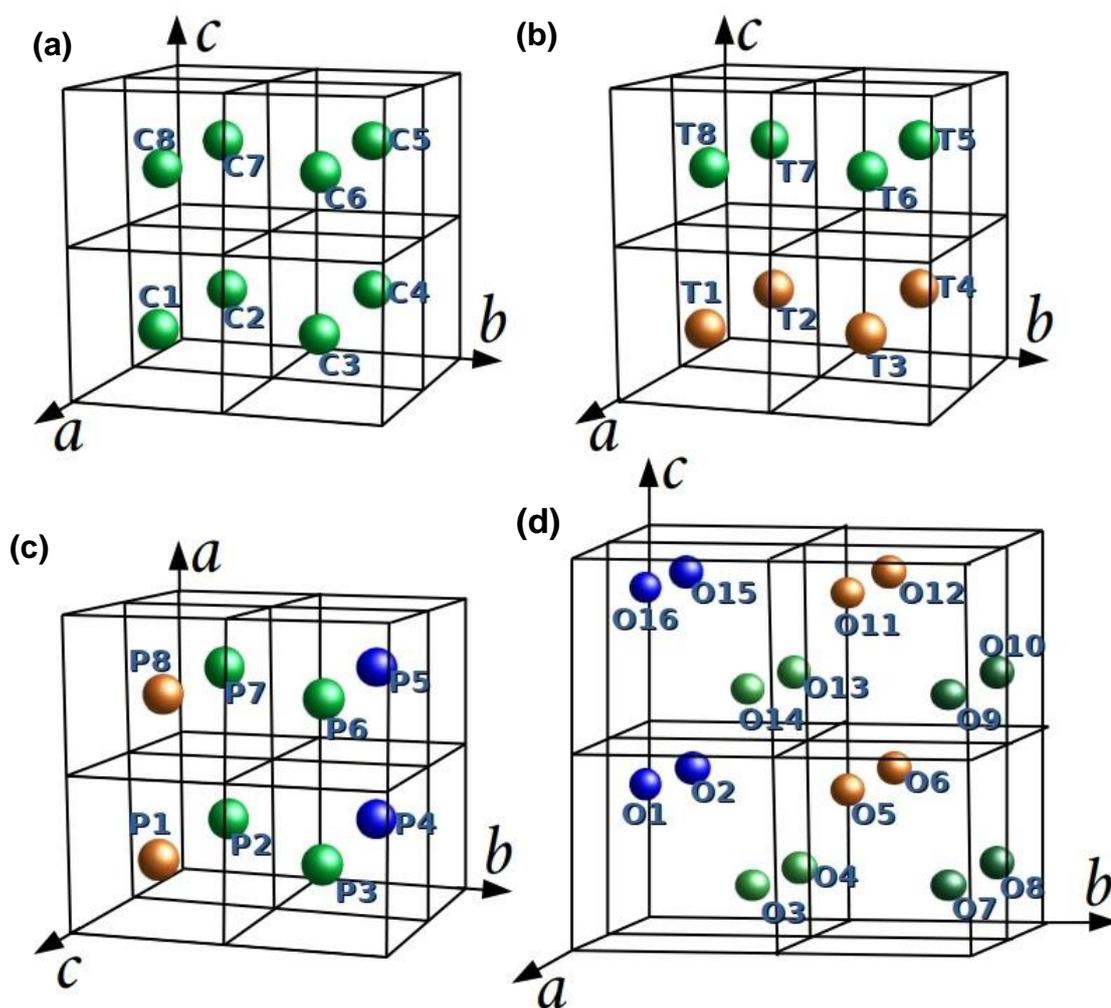


(a) sistema cúbico; (b) Sistema tetragonal; (c) Sistema ortorrômico primitivo e (d) diferentes micro-estados de alta simetria possíveis para o sistema ortorrômico convencional com 25% de Ta.

Fonte: Autor.

Foram realizados cálculos e avaliados os resultados das 85 configurações independentes mostradas no Quadro 5.3 para os sistemas cúbico, tetragonal e ortorrômbico primitivo e mais 8 configurações de alta simetria para o ortorrômbico convencional na proporção de 25%.

Figura 5.9: Representação simplificada das Supercélulas otimizadas.



Aqui está sendo omitindo os átomos de O e K. As cores diferentes representam diferentes sítios. (a) cúbica, com apenas um sítio irreduzível; (b) tetragonal, com dois; (c) ortorrômbica primitiva, com três e (d) ortorrômbica convencional, com quatro sítios irreduzíveis.

Fonte: Autor.

Na Figura 5.8 encontra-se a energia configuracional para os sistemas Cúbico (a), tetragonal (b) e ortorrômbico primitivo (c), nem todos pontos mostrados no Quadro 5.3 podem ser vistos, pois vários estão sobrepostos.

A aproximação utilizada parte do princípio de que, embora a energia total do cálculo não forneça informações que possam ser analisadas diretamente, as diferenças de energia entre dois cálculos, que diferem apenas em um parâmetro, é diretamente proporcional ao parâmetro avaliado(62). Embora haja outras contribuições para a energia do sistema, em casos como nesta solução sólida, substituindo-se um átomo por outro muito semelhante, a contribuição da entropia configuracional é muito mais significativa que qualquer outra contribuição para a variação de energia(63).

Para o sistema tetragonal, tem-se especial interesse na composição 50%, por motivos de aplicação(55,91). Nota-se que uma configuração específica se destaca com uma energia mais baixa que qualquer outra. A organização correspondente, a esta energia, seria, na Figura 5.9(b), onde está representada a SC tetragonal, o Ta ocupar as posições T1, T4, T5 e T8.

Esta mesma configuração já foi avaliada em outros trabalhos teóricos, mas estes não avaliaram a energia de diferentes configurações. Simplesmente escolheram esta por condições de praticidade e simetria. Dentre as configurações mais simétricas estudadas na literatura, a outra opção seria quando o Ta ocupar todos os sítios ao longo do plano (T1, T2, T3 e T4)(53,92,93). Tendo em vista, tanto o resultado calculado, quanto as referências, fica claro que a organização proposta é a mais provável para o KNT-50 com simetria tetragonal.

Vale ressaltar, que os mesmos autores citados anteriormente, mostram a possibilidade de uma estrutura com proporção 50% na simetria cúbica, condição obtida com Ta ocupando as posições alternadas, T1, T4, T6 e T7, como o interesse da presente pesquisa é na fase estável nas *CATP*, foi avaliada apenas a tetragonal.

Com relação ao sistema cúbico, a composição de interesse é a 75%, na Figura 5.8(a) vemos que há duas configurações com energia bem próximas. A de menor energia é aquela com o Nb ocupando as posições de vértices opostos, isto é, na Figura 5.9(a), o Ta ocuparia as posições C1 e C5. Embora haja uma segunda estrutura com energia próxima à menor (onde os sítios ocupariam as posições C1 e C6), a posição citada foi escolhida por ter maior simetria e melhor distribuição dos sítios.

Para o sistema ortorrômbico, a proporção de interesse é de 25%. Ao ser realizado o cálculo de CONFCNT, encontrou-se um grande número de configurações

possíveis, como visto no Quadro 5.3, então, optou-se por utilizar a célula primitiva da ortorrômbica, que como pode ser visto na Figura 5.9, apresenta um número menor de átomos, resultando em um número menor de configurações para se avaliar.

Dentre as 11 configurações possíveis, para o KNT25 as de mais baixa energia foram otimizadas, mas originaram estruturas que, embora concordassem em termos estruturais, o valor de *band gap* não condizia com o experimental. Tal fato pode estar relacionado com o menor número de sítios irredutíveis na célula primitiva, que não eram suficientes para representar a natureza do material.

Retornando para o ortorrômbico convencional, com o intuito de reduzir o custo computacional, partiu-se dos dados da literatura que indicam uma manutenção da simetria do KNT-25 em relação ao KN(32,94,95). Optou-se, assim, por realizar o cálculo de energia apenas para as substituições que mantivessem o número de operadores de simetria na substituição, sendo indicado no Quadro 5.3, oito configurações, cuja energia configuracional se encontra na Figura 5.8(d).

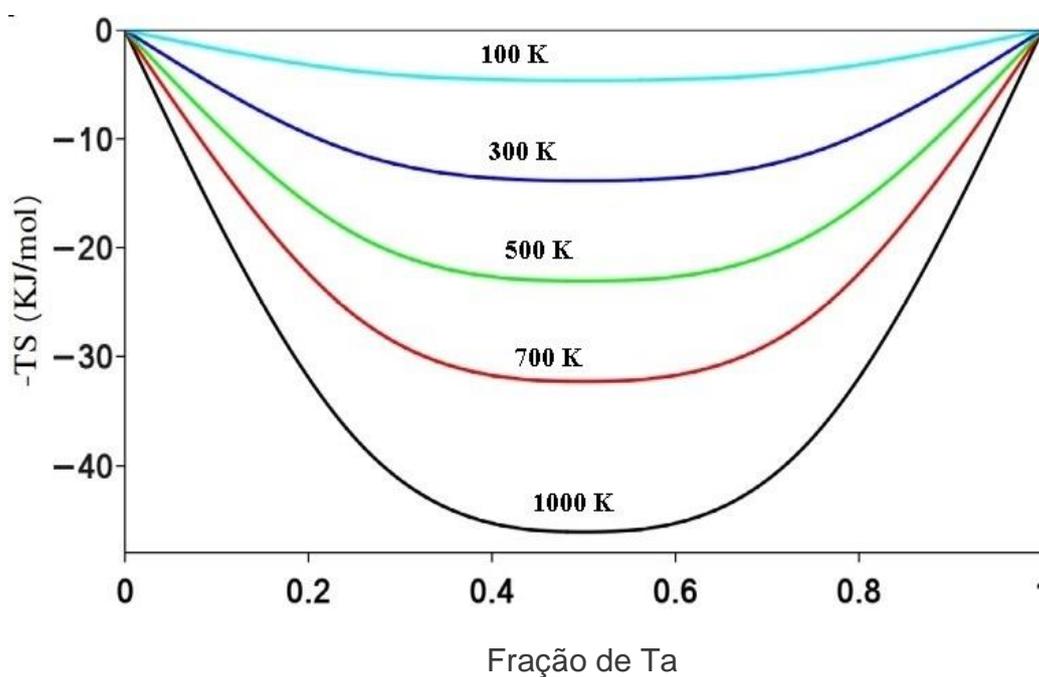
A configuração de menor energia foi encontrada quando o Ta ocupasse as posições O1, O2, O5 e O6. Na Figura 5.9(d), a outra configuração com energia semelhante seria a ocupação em O3, O4, O13 e O14.

5.3.2 Avaliação Termodinâmica

Para a avaliação termodinâmica, devido ao alto custo computacional, foi aplicado o modelo proposto por Erba et al. (2014)(85).

Na figura 5.10 encontra-se a contribuição entrópica para a energia livre da mistura, em diferentes temperaturas. Como o valor de S depende apenas do número de sítios disponíveis e da fração ocupada, ela será a mesma para todos os macroestados de uma mesma proporção.

Figura 5.10: Contribuição do Termo entrópico (temperatura e Desordem) para a estabilidade do sistema.



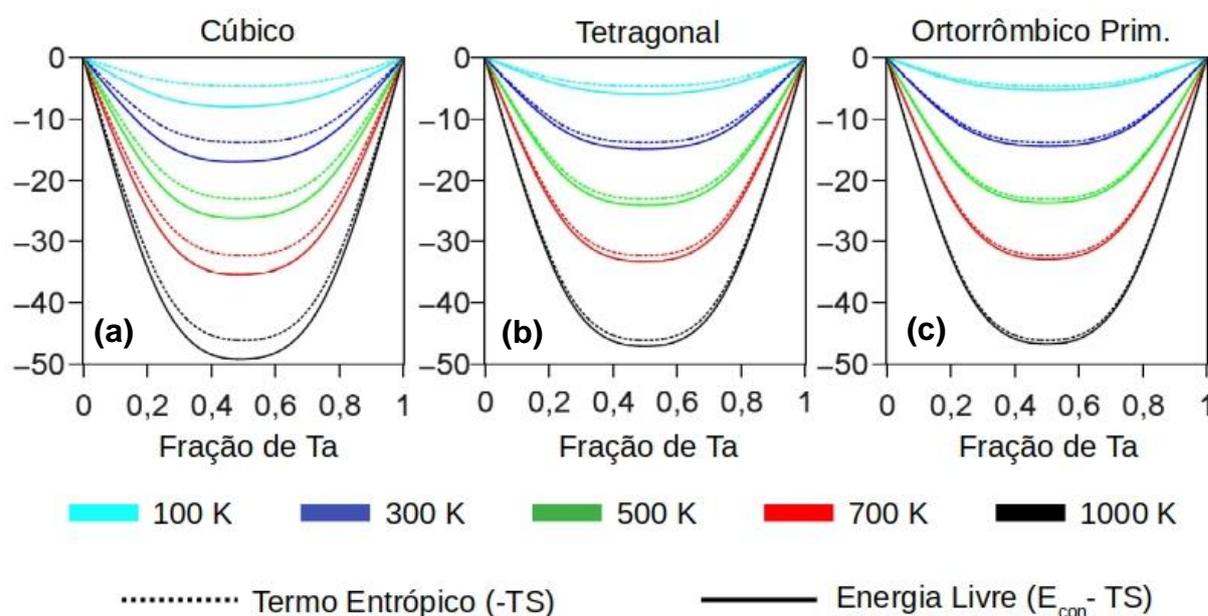
Fonte: Autor.

Na Figura 5.11 (a, b, c), são apresentadas as curvas de diferença de energia configuracional e o termo entrópico em função do teor de Ta nas estruturas. Observa-se que estas contribuições da energia configuracional são relativamente pequenas, se comparadas ao termo $-TS$ (Figura 5.10), para a faixa de temperaturas avaliada. Apesar disso, para temperaturas mais baixas a contribuição da energia configuracional é mais significativa.

Ao se calcular a energia livre de excesso, a partir da soma da energia configuracional com o termo de contribuição entrópica (Figura 5.11), observa-se que no sistema cúbico, a energia configuracional possui uma maior importância que nos outros sistemas, possivelmente devido o fato de que apenas configurações bem específicas levam o sistema a apresentar simetria cúbica. No sistema monoclinico (ortorrômbico primitivo), a energia configuracional tem uma contribuição mínima, levando à esta simetria ter uma tendência possuir a configuração de uma solução sólida desordenada, uma vez que há uma diferença pequena de energia, entre as diferentes possíveis configurações.

Ainda para o sistema cúbico, percebe-se que o aumento da temperatura leva à uma contribuição menos significativa da energia configuracional e maior contribuição do termo entrópico. Isto explica por que a obtenção do KNT-50 ordenado no grupo espacial cúbico é complexa(96). Para a obtenção desta fase, é necessário temperaturas elevadas (Figura 3.3), mas tal condição favorece sistematicamente, a desordem, de forma que para se obter monocristais de KNT-50 cúbicos, em tamanho e qualidade comercial, é necessário um controle muito preciso da temperatura e da velocidade de crescimento(96).

Figura 5.11: Diferença entre a contribuição entrópica e a configuracional para a energia livre.



(a) Sistema cúbico, (b) sistema tetragonal, (c) sistema ortorrômico primitivo. Linha pontilhada corresponde ao termo entrópico, linha cheia corresponde a energia livre (correspondente a energia configuracional somada ao termo entrópico)..

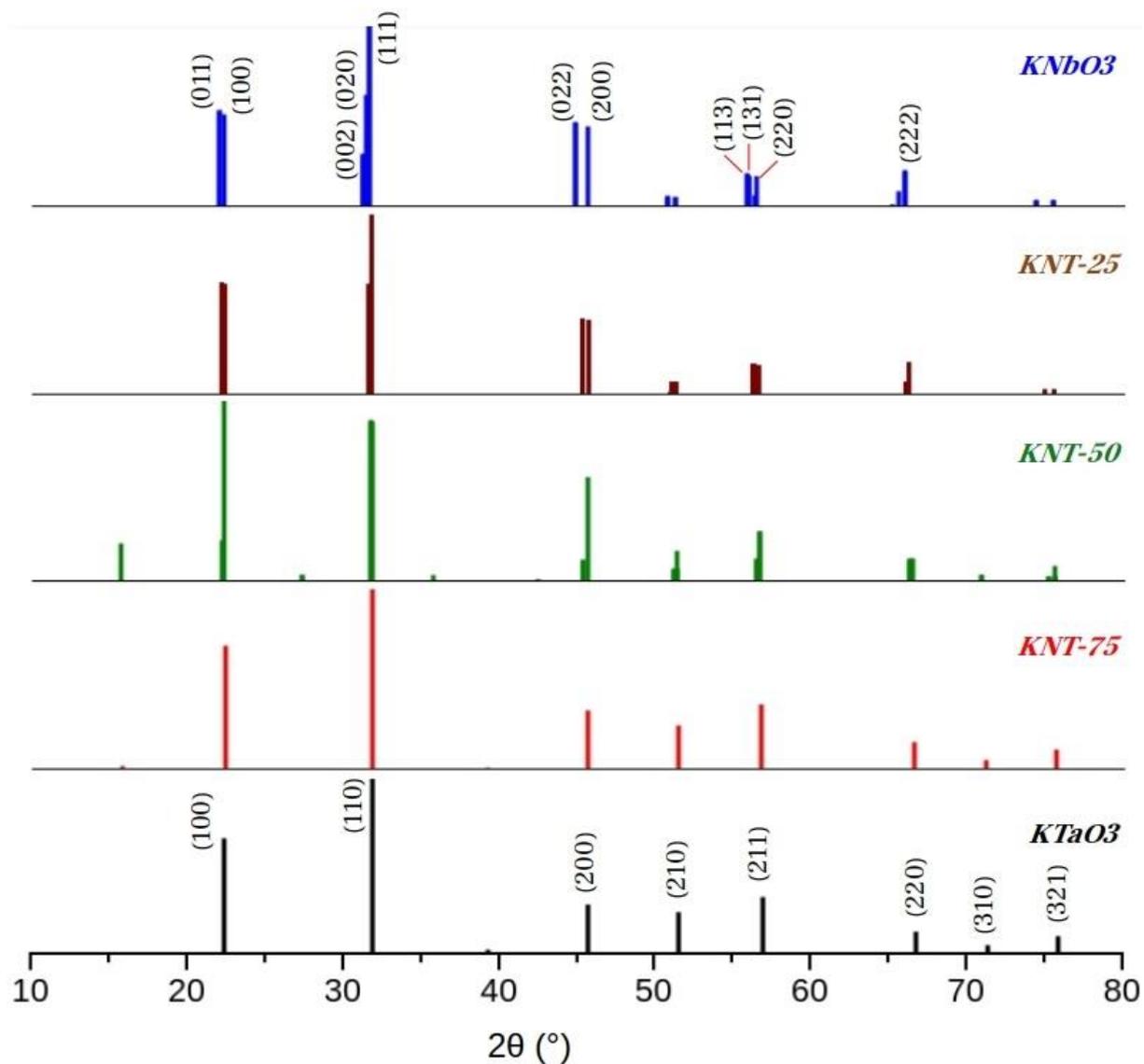
Fonte: Autor.

5.3.3 Transição de Fase

Na Figura 5.12, se encontra o padrão de DRX calculado para as cinco estruturas, para efeitos de comparação. Na Figura 5.13, se encontra o DRX

experimental para as mesmas composições, adaptadas da dissertação de Souto (2018)(34).

Figura 5.12: Padrão de DRX teórico. Obtido com programa VESTA a partir das estruturas otimizadas.



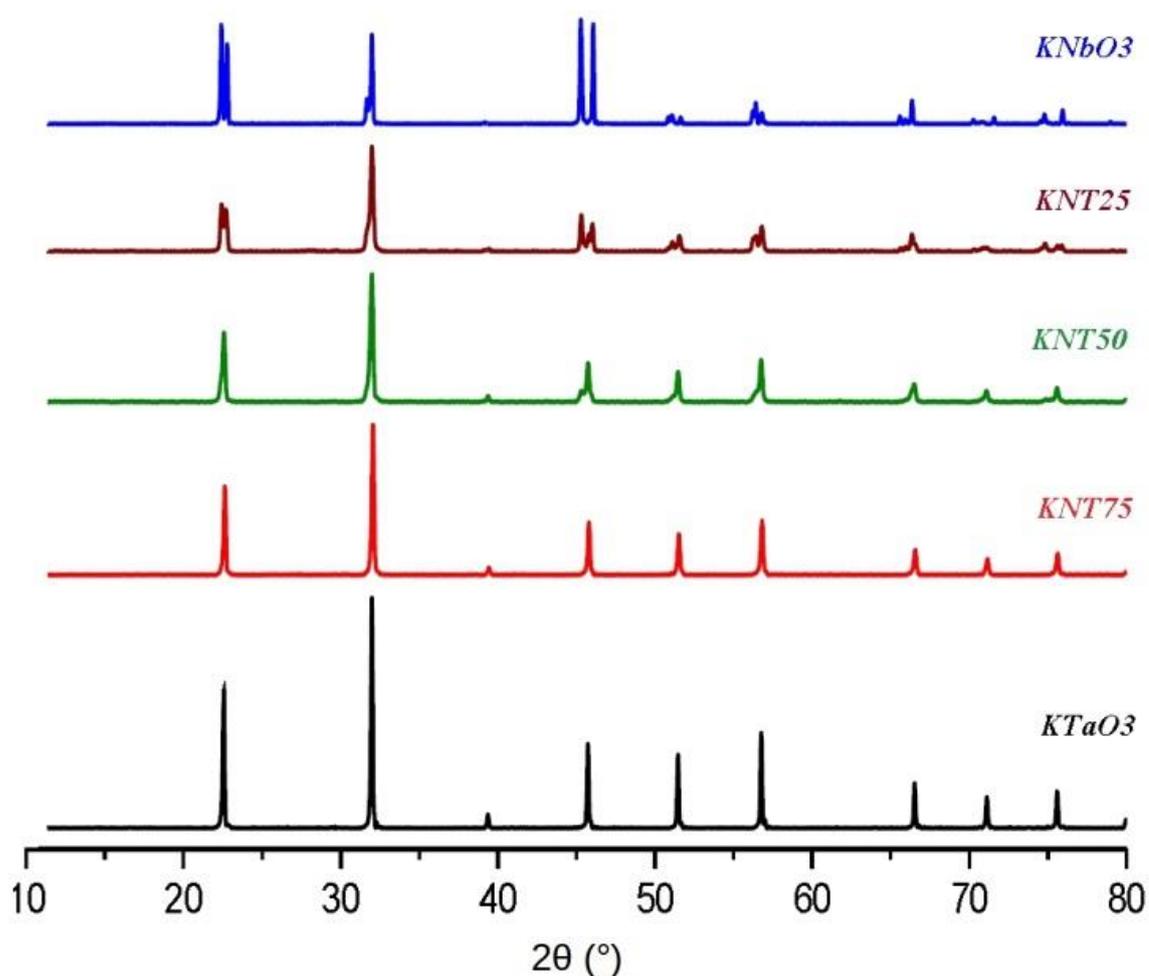
Apenas os planos com intensidade acima de 5% foram plotados e os picos acima de 15% de intensidade foram indexados, (Intensidade relativa fora de escala).

Fonte: Autor

Pode-se perceber o ganho de simetria, na transição KN para KNT-25, com a aproximação dos picos (011) e (100) bem como do (022) e (200). Este comportamento se mantém até a estrutura KNT-75, que já apresenta comportamento cúbico.

O mesmo comportamento é observado na Figura 5.12, indicando uma ótima concordância com os dados experimentais.

Figura 5.13: Padrão de DRX experimental.



Fonte: Adaptado de Souto (2018).(34).

Na Figura 5.14, se encontra a lei de Vegard para a transição de fase. Embora, tal lei seja melhor aplicada em sistemas que permanecem no mesmo grupo espacial durante a mistura, convertendo a SC ortorrômbica, em uma SC primitiva, serão obtidas células com parâmetros de rede mais simples de realizar uma comparação direta(97).

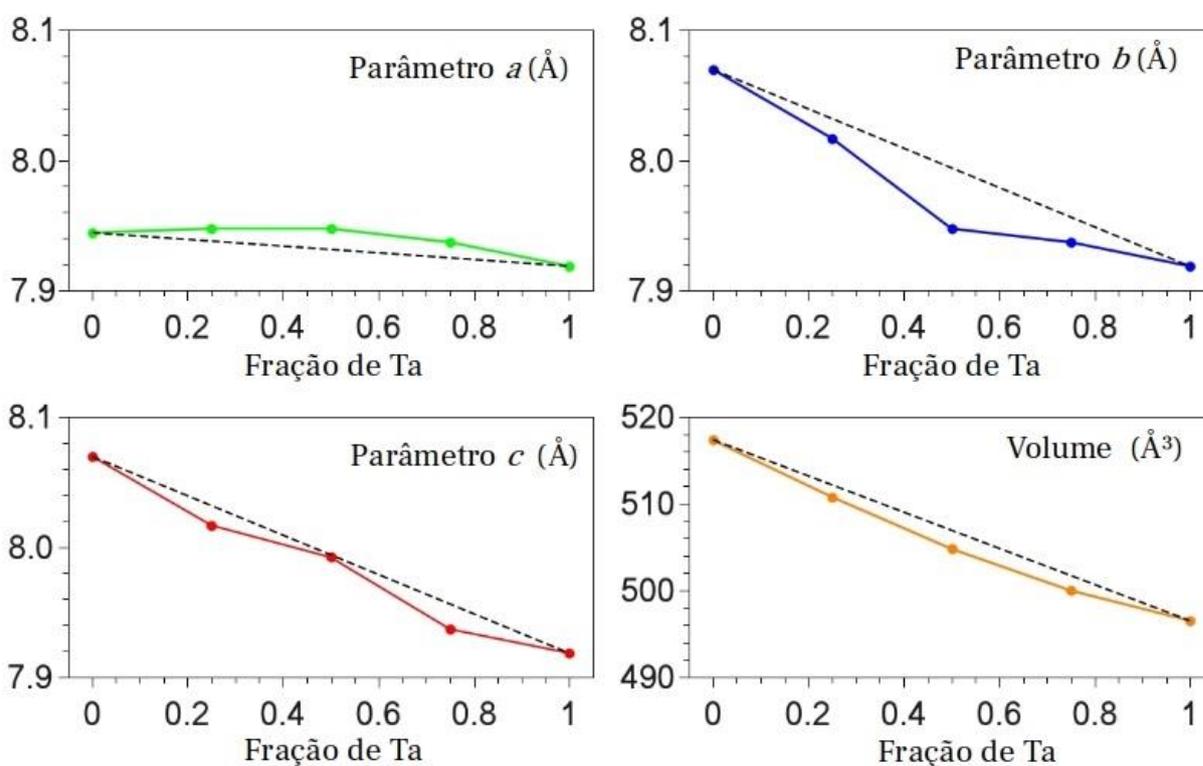
A lei de Vegard, foi desenvolvida de forma empírica, no tratamento de soluções sólidas isoestruturais, para correlacionar parâmetros estruturais com defeitos.

A lei é expressa na forma da Equação 5.1, onde a_1 e a_2 são os parâmetros de rede das fases puras; $0 < x < 1$, é a fração molar da fase a_2 e a_{ss} é o parâmetro de rede da mistura na fração x . Tal lei vale para todos os parâmetros axiais e também os angulares.

$$x = \frac{a_{ss} - a_1}{a_2 - a_1} \quad (5.1)$$

No gráfico da Figura 5.14, seguindo a lei de Vegard como exposta na Equação 5.1, o eixo da ordenada deveria apresentar um valor relativo de 0 à 1, mas foi aplicado o mesmo método utilizado por Rusevich et al. (2019)(98), plotando diretamente os parâmetros de rede.

Figura 5.14: Desvio da lei de Vegard aplicada ao KNT.



(a) parâmetro **a**; (b) Parâmetro **b**, (c) Parâmetros **c**, (d) aplicado ao volume. O eixo x corresponde a fração de Ta e o eixo y ao valor absoluto.

Fonte: Autor.

Devido estarmos avaliando espécies que não possuem mesmo grupo espacial, uma comparação direta dos valores dos parâmetros de rede é dificultada. Desvios positivos na Lei Vegard, indicam um aumento de forças repulsivas dentro do sistema, evidenciado pelo aumento de um determinado parâmetro de rede. Já o desvio negativo, pode ser relacionado com interações atrativas(60). Como podemos ver, a é quase constante, mas apresenta um desvio positivo enquanto b e c apresentam desvios negativos, com maior evidência para o parâmetro b . Na Figura 5.14(d), observa-se a relação da fração de Ta com o volume, destacando-se a forte influência negativa ocasionada pela variação do parâmetro b . Apesar disto as espécies possuem um comportamento global bem próximo do comportamento esperado para espécies isoestruturais, isto devido as semelhanças químicas entre o Nb e o Ta(97).

Embora o estudo seja sobre as soluções sólidas, realizar a análise de formação linear para este sistema não é trivial, uma vez que não há apenas a variação da espécie química, como nos casos isoestruturais. Há também mudanças de grupo espacial que devem ser levadas em consideração, uma vez que as propriedades de cada composição dependeria das proporções molares e da simetria da estrutura.

Desta forma, optou-se por avaliar cada composição em separado, correlacionando-as quando pertinente.

5.3.4 Avaliação Estrutural

Na Figura 5.15, se encontram as estruturas calculadas para cada composição, com indicação do índice de distorção dos octaedros $[\text{TaO}_6]$ e $[\text{NbO}_6]$. Este parâmetro deve ser avaliado pois, de acordo com os trabalhos de Kelly (2018)(99) e Carreiro (2019)(100), que estudaram o efeito da distorção dos octaédros em niobatos lamelares, mostraram que esta propriedade é fundamental na atividade fotocatalítica.

O índice de distorção (D) se refere a variação do comprimento das ligações e é definido pela Equação 5.2, onde d_i é o comprimento da ligação e \bar{d} é o comprimento médio de ligação.

$$D = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|d_i - \bar{d}|}{\bar{d}} \quad (5.2)$$

O número de coordenação efetiva (NCE) representa o número médio de átomos em volta do átomo central do poliedro, levando em consideração uma ponderação com relação à proximidade. Assim quanto mais distante, menos o átomo irá contribuir para a coordenação efetiva(99), como pode ser visto na Equação 5.33.

$$NCE = \sum_i w_i = \sum_i \exp \left[1 - \left(\frac{d_i}{d_{av}} \right)^6 \right] \quad (5.3)$$

Onde d_{av} é a distância média ponderada, d_{iv} é a distância do átomo central ao i -ésimo átomo, w_i é o peso da contribuição do i -ésimo átomo para a coordenação efetiva e d_{av} é dado com relação à ligação mais curta, pela equação 5.4.

$$d_{av} = \frac{\sum_i d_i \exp \left[1 - \left(\frac{d_i}{d_{min}} \right)^6 \right]}{\sum_i \exp \left[1 - \left(\frac{d_i}{d_{min}} \right)^6 \right]} \quad (5.4)$$

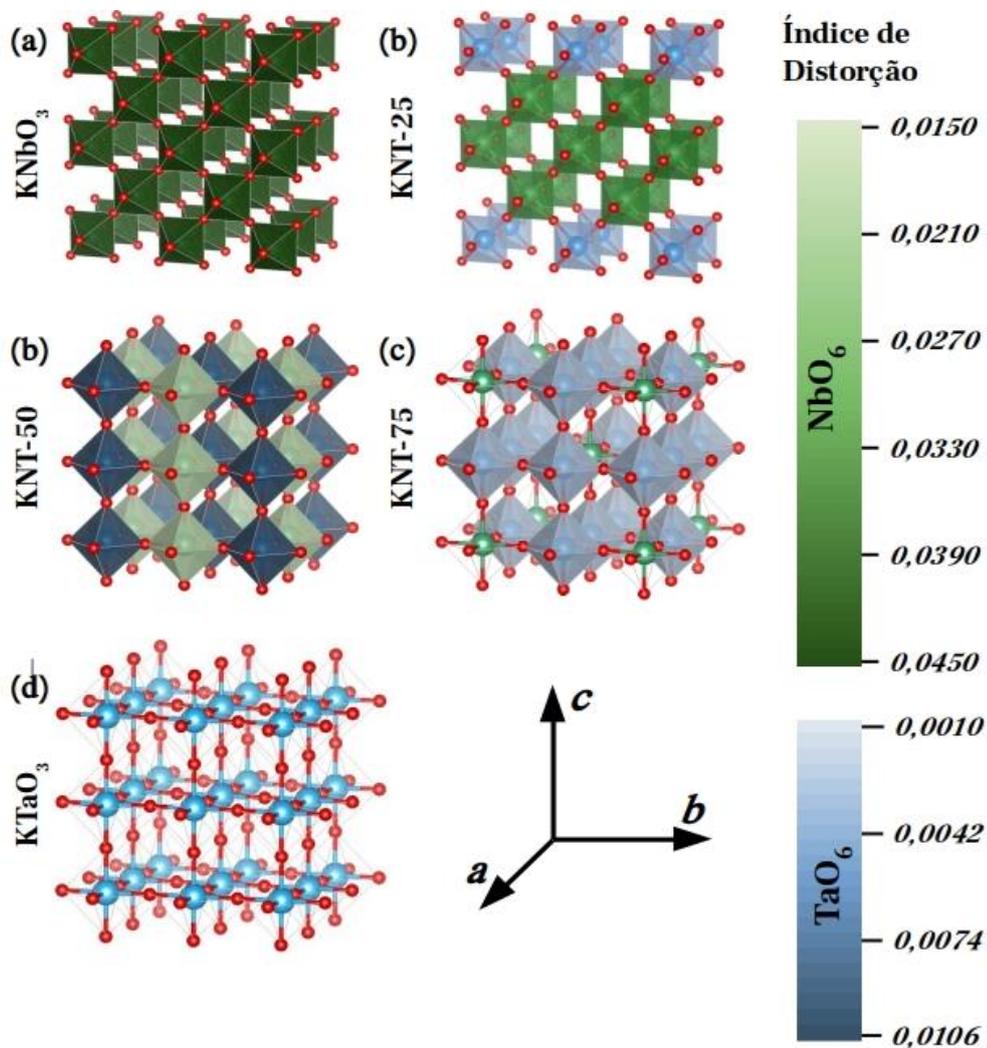
Dentre as estruturas listadas na Figura 5.15, apenas o KNbO_3 apresenta um índice de distorção elevado, indicado na Tabela 5.1, apresentando um NCE de aproximadamente 5,3, inferior ao valor 6, esperado para um octaedro.

Observando a Figura 5.15, percebemos que a medida que o Ta é incorporado na estrutura, os octaedros diminuem o índice de distorção, resultando numa maior organização da estrutura à curto alcance como mostrado nos espectros Raman experimentais e a longo alcance, como mostrado nos padrões de difração (32,34,59).

Percebe-se ainda, que mesmo os octaedros mais distorcidos de $[\text{TaO}_6]$, encontrados na estrutura KNT-50, têm ID em torno de 0,01, sendo menos distorcidos que os octaedros $[\text{NbO}_6]$. Porém, esta situação é invertida na estrutura KNT-75, onde os octaedros de Ta apresentam uma leve distorção, mas os octaedros de Nb estão com ID igual à 0, ou seja, todas as seis ligações possuem o mesmo comprimento.

A seguir será apresentada a avaliação estrutural para cada uma das frações intermediárias das soluções sólidas.

Figura 5.15: Estruturas calculadas para as cinco composições e o índice de distorção dos octaedros $[NbO_6]$ e $[TaO_6]$.



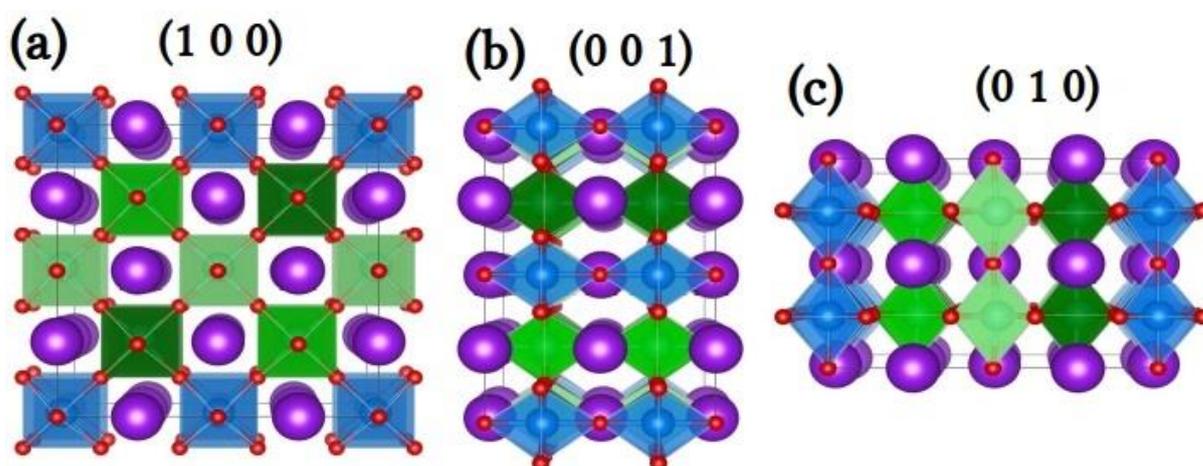
(a) SC KNbO₃ Amm2 convencional; (b) KNT-25; (c) KNT-50 Tetragonal; (c) KNT-75 cúbico; (d) KTaO₃ Pm-3m. A escala de distorção representa valores reais, calculados com o programa VESTA a partir dos CIF's das estruturas calculadas. Octaedros não representados indicam que não há distorção, ou seja, todas as ligações para o átomo central são idênticas.

Fonte: Autor.

$\text{KNb}_{0,75}\text{Ta}_{0,25}\text{O}_3$

Na Figura 5.16, são apresentados três diferentes pontos de vista da estrutura proposta para o KNT-25.

Figura 5.16: Estrutura calculada para o KNT-25.

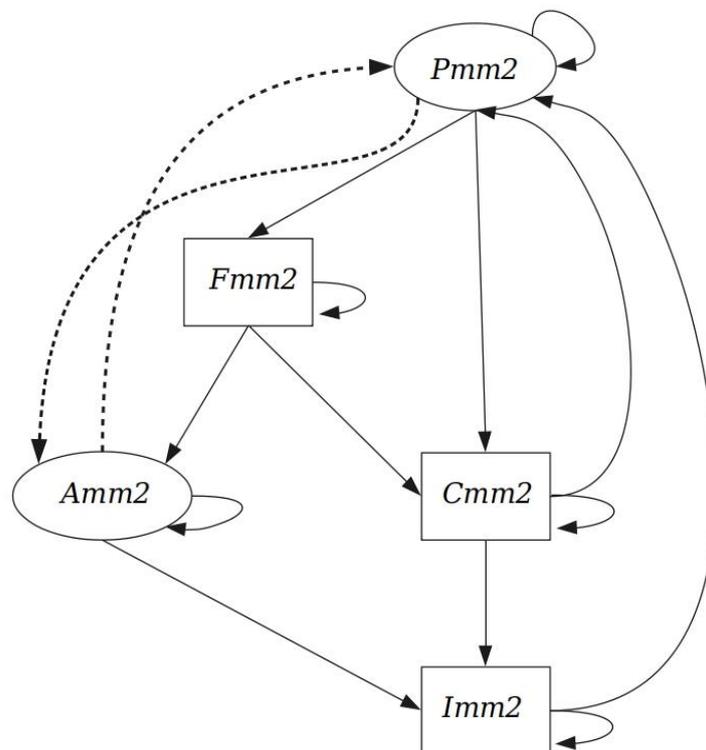


Visão sob os três eixos. (a) vista perpendicular com relação ao eixo x; (b) com relação ao eixo y e (c) com relação ao eixo z. Os tons de verde diferentes se referem à sítios não equivalentes.

Fonte:Autor.

A organização apresentada para este material levou a se pesquisar o grupo espacial com a ferramenta FINDSYM e determinou-se esta estrutura como pertencente ao grupo $Pmm2$ (25) ortorrômbico, com quatro operados de simetria. Como visto anteriormente, o KN se cristaliza no grupo espacial $Amm2$ (38) que também apresenta quatro operadores de simetria, mas permite a mudança de origem. A Figura 5.17 mostra que os subgrupos 25 e 38 são inter-relacionados, podendo haver uma interconversão entre eles a partir de uma simples mudança de origem e não através de quebra de simetria. Pode-se concluir que a entrada dos octaedros [TaO₆] implicou na impossibilidade de mudança de origem que o grupo $Amm2$ possuía, forçando a simetria para o grupo $Pmm2$, mas mantendo a simetria do sistema

Figura 5.17: Estrutura dos subgrupos máximos de $Amm2$ (38) a $Pmm2$ (25).



Detalhe para as setas que indicam as interrelações diretas.

Fonte: Adaptado de Ivantchev (2000)(101).

Não encontramos um trabalho específico para o KNT-25, mas Xu, Wilkinson e Pattanaik (2001)(102) através de espectroscopia EXAFS, estudaram os primeiros vizinhos do Ta no sistema e mostraram que, para o sistema $K(Ta_{0,33}Nb_{0,67})O_3$, o qual também possui simetria ortorrômbica, observa-se uma disposição em que cada átomo de Ta está próximo de outros 2 átomos de Ta e 4 de Nb, o que é exatamente a configuração demonstrada na Figura 5.16.

Yonh e colaboradores (103) relataram a obtenção de nano bastões de KNT-25, por síntese hidrotermal. Através de DRX e MET eles mostraram que a estequiometria e a configuração de perovskitas foram respeitadas. Os parâmetros estão na Tabela 5.3. Ele mostra que a estrutura em bastão cresce no eixo a em unidades de 3,971 Å, sob o plano (100). Ele mostra que há possibilidade de crescimento com orientação em outros planos, mas este apresenta melhor atividade catalítica, quando comparado ao

plano (011). Os resultados encontrados indicam que a organização proposta e o grupo espacial sugerido estão de acordo com os dados experimentais observados.

Tabela 5.3: Dados estruturais do sistema KNT-25.

KNT_25	Supercélula	Cel. Unitária	Exp.*
a (Å)	7,9476	3,9738	3,994
b (Å)	11,3230	5,6615	5,656
c (Å)	11,3508	5,6754	5,702
V (Å ³)	1021,449	127,681	--
E_{gap} (eV)	3,26	3,26	3,20**

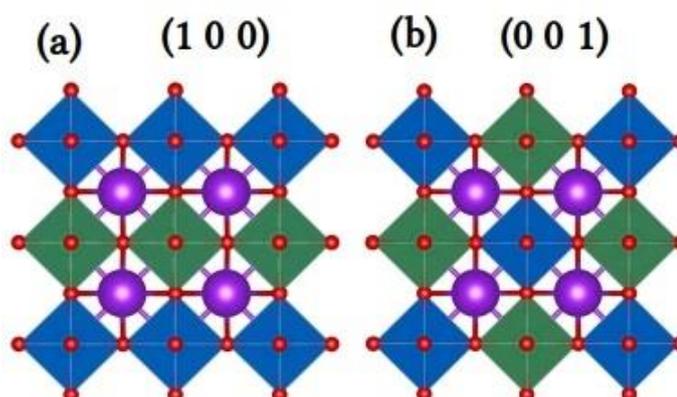
*Ref. (94). **(20)

Fonte: Autor

KNb_{0,5}Ta_{0,5}O₃

Na Figura 5.18, temos a estrutura sugerida para o KNT-50. Este sistema, avaliado com o FINDSYM mostrou uma simetria tetragonal, no grupo espacial $P4mm$, com 8 operadores de simetria, em concordância com os já citados(20,34,92,104) estudos de Raman e DRX, que indicam um ganho de simetria bastante considerável.

Figura 5.18: Estrutura calculada para o KNT-50.



Visão sob os z e x (x e y são equivalentes). (a) vista perpendicular com relação ao eixo x ou y; (b) com relação ao eixo z.

Fonte: Autor.

Para este sistema em especial, existem vários trabalhos na literatura, tanto teóricos como experimentais(53,59,102,105), isto devido à importância tecnológica do KNT-50 cúbico (55), mas, como o presente trabalho se concentra nas fases mais estáveis nas CATP a simetria cúbica não foi avaliada.

Na Tabela 5.4 encontram-se os parâmetros estruturais calculados para o KNT-50 e a comparação com dados experimentais.

Tabela 5.4: Dados estruturais do sistema KNT-50.

KNT_50	Supercélula	Cel. Unitária (SC/2)	Exp.*
a (Å)	7,9468	3,9734	3,9914
b (Å)	7,9468	3,9734	3,9914
c (Å)	7,9940	3,9970	4,045
V (Å ³)	504,8342	63,1043	--
E_{gap} (eV)	3,27	3,27	3,25**

Ref. *(94), **(20).

Fonte: Autor.

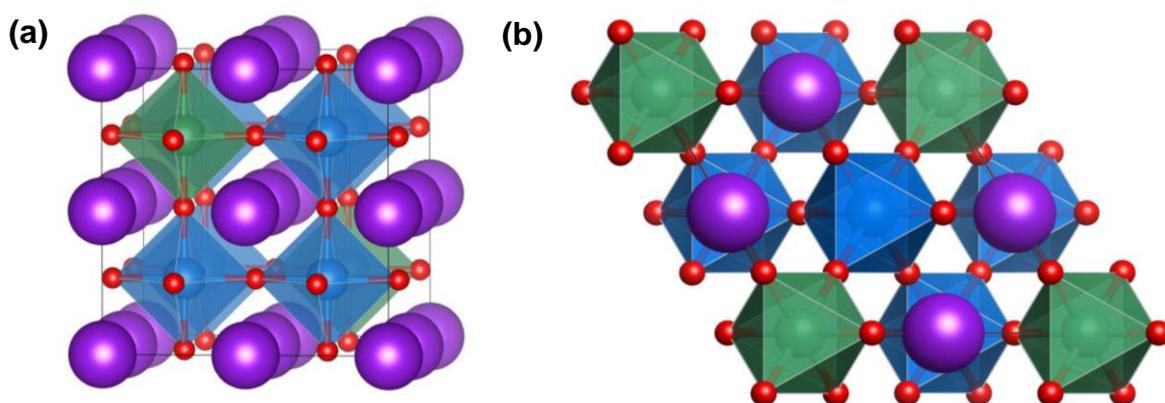
Xu, Wilkinson e Pattanaik (2001)(102), analisaram a organização local do KNT-50 através de espectroscopia EXAFS. Eles mostraram que o sistema é altamente sensível às condições de síntese, tendo seu ordenamento bastante influenciado tanto pelo método, quanto pelos parâmetros reacionais e que o sistema KNT-50 não possui uma distribuição de Ta/Nb homogênea. Entretanto, vários trabalhos teóricos, apresentam duas possibilidades com simetria tetragonal para esta estrutura, uma é idêntica a proposta neste trabalho e outra é com os átomos de Ta e Nb alternados em planos, como já citado anteriormente. Neste trabalho, foi estudada apenas a configuração de mais baixa energia, por entender que representa melhor a natureza do material.

Wang et al. (2019)(26) estudaram o sistema $KTa_{0,56}Nb_{0,44}O_3$ e mostraram que esta composição, que se encontra no mesmo intervalo de simetria do KNT-50, apresenta o grupo espacial $P4mm$, tetragonal, condizente com o proposto neste trabalho.

$KNb_{0,25}Ta_{0,75}O_3$

Na Figura 5.19 é apresentada a estrutura do KNT-75; na 5.19(a) a estrutura calculada e na 5.19 (b) a estrutura gerada a partir do CIF do grupo espacial que melhor descreve o material. O padrão de DRX, na Figura 5.12 se refere a primeira célula, assim como todos os dados avaliados. A segunda estrutura foi utilizada apenas para representar o grupo espacial mais adequado.

Figura 5.19: Estrutura calculada para o KNT-75.



Todos as faces são idênticas. (a) Estrutura calculada; (b) Estrutura gerada a partir do grupo espacial mais apropriado ($Rm-3m$).

Fonte: autor.

Geralmente este sistema é apresentado como cúbico na literatura(106), entretanto, a configuração de menor energia para este sistema foi aquela com o Nb ocupando vértices opostos, como apresentado na Figura 5.19(a). A estrutura relaxada, após a otimização, gerou desvios angulares, que indicaram que o mesmo apresentaria simetria romboédrica, pertencendo ao grupo espacial $R-3m$ (166), com 12 operadores de simetria. Entretanto, observou-se que o grupo espacial, era dependente da precisão dos valores de entrada na ferramenta FINDSYMM. Quando se considerava uma precisão até a quarta casa decimal dos valores de parâmetros de rede e posições atômicas, encontrava-se um grupo espacial romboédrico, mas caso o critério fosse reduzido para a terceira casa decimal, o grupo espacial seria o cúbico.

Nos apêndices D e E são apresentadas as CIF's geradas pelo programa FINDSYM, no primeiro caso com critério de tolerância igual a 0,0001 e no segundo

com esse critério em 0,001. A Figura 5.20, mostra que os grupos espaciais $Im-3m$ e $R-3m$ são interconvertíveis através de uma quebra de simetria, sendo ainda, ambos derivados do grupo $Pm-3m$, original do KT.

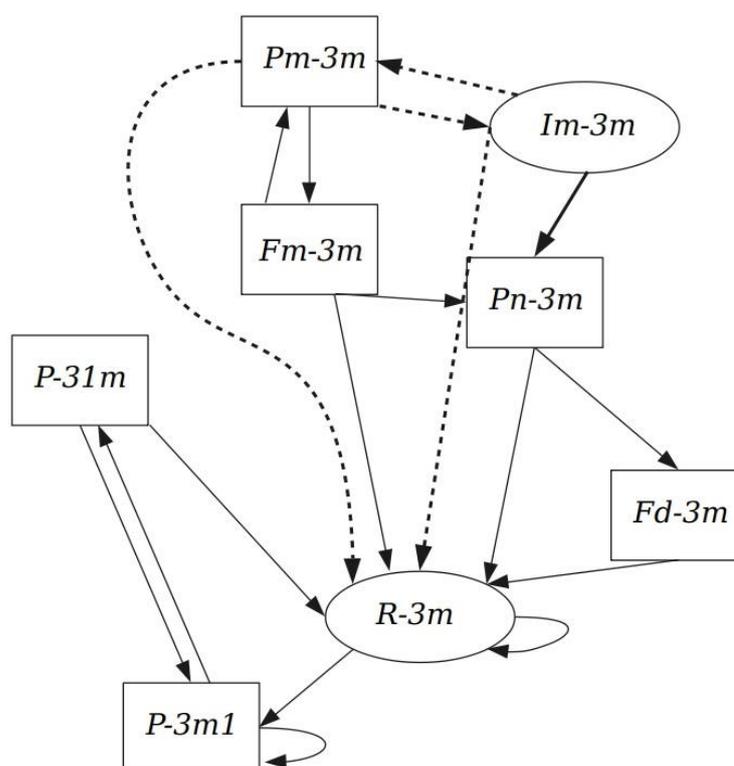
Tabela 5.5: Dados estruturais do sistema KNT-75.

<i>KNT_75</i>	<i>Calculado (SC)</i>	<i>Calculado (PC)</i>	<i>Exp.*</i>
$a=b$ (Å)	7,937	3,968	4,011
c (Å)	7,937	3,968	4,011
α (°)	90,0003	90,0003	90,00
β (°)	89,9997	89,9997	90,00
γ (°)	90,0003	90,0003	90,00
V (Å ³)	499,9708	62,4973	64,530
E_{gap} (eV)	3,5	3,5	3,3**

Ref. *(94), **(20).

Fonte: Autor.

Figura 5.20: Estrutura dos subgrupos máximos de $Im-3m$ (229) à $R-3m$ (166).



Fonte: Adaptado de Ivantchev (2000)(101).

5.3.4 Avaliação da Estrutura Eletrônica

A estrutura eletrônica para as composições avaliadas do KNT é avaliada através dos gráficos de densidade de estados projetados PDOS, encontrados na Figura 5.21

Pode-se observar que a borda da banda de valência (VB), em todos os casos, tem majoritariamente, participação de densidade eletrônica referente ao elemento Oxigênio. Para os sistemas com 0% e 25% de tântalo, a borda da banda de condução é composta, principalmente, por orbitais *4d* vazios do *Nb*.

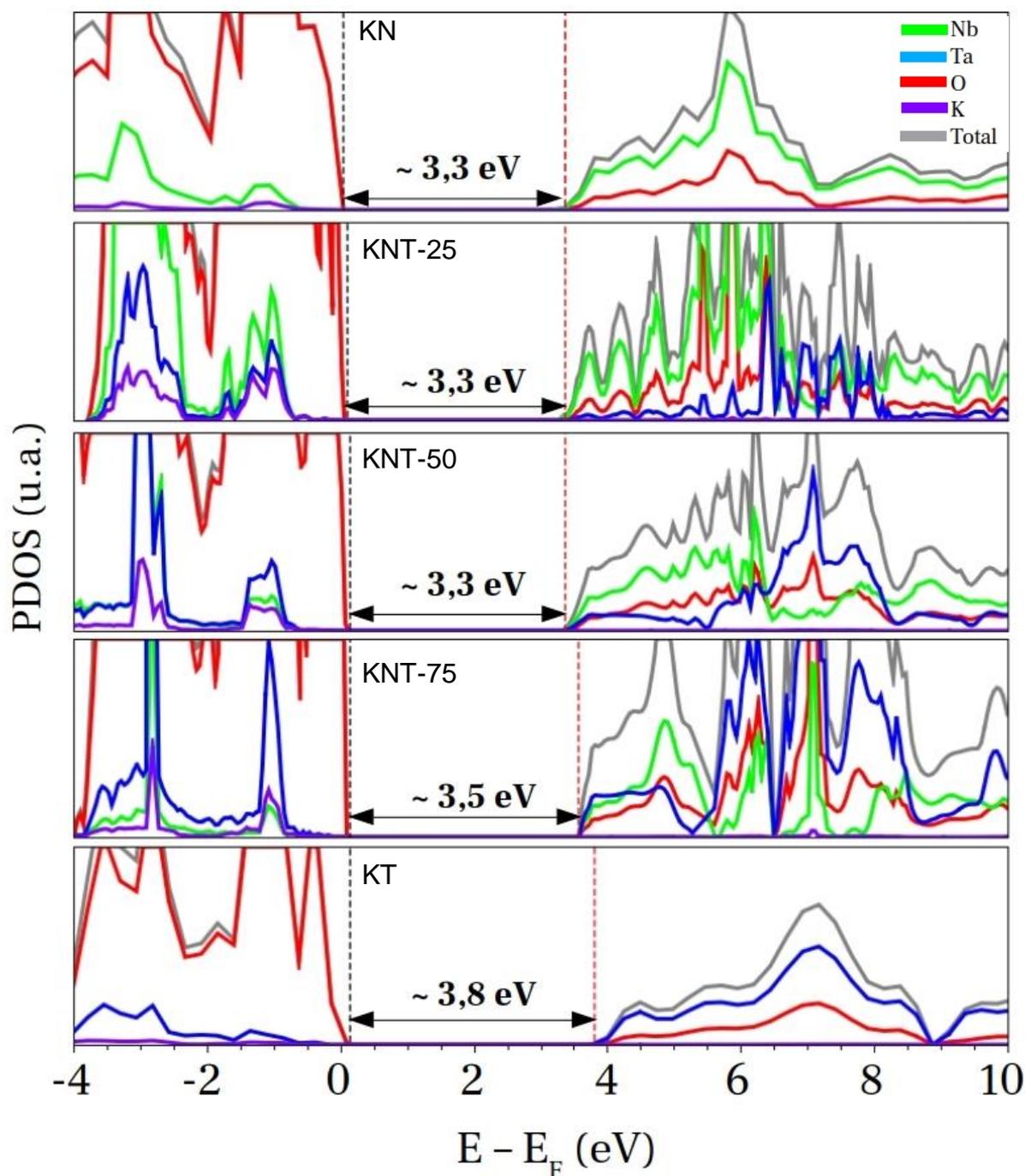
Para o KNT-50 a participação do Ta é da mesma ordem de grandeza que a do O, para a banda de condução, possivelmente devido a hibridização dos orbitais *5d* do Ta com *2p* do O(107). É importante observar que a borda da banda de condução continua sendo representada por átomos de Nióbio.

Para o KNT-75 ocorre uma participação aproximadamente equivalente de estados referentes ao Ta e ao Nb, embora o O ainda seja significativo. Embora os estados *4d* do Nb, apresentem menor energia, o ambiente em torno dele, no KNT-75 (Figura 5.19), leva a este comportamento, resultando no aumento do *band gap*. Fato devido também à maior energia dos orbitais *5d* do Ta, que apresentam maior população na borda da banda de condução, nesta proporção (49).

Finalmente, no KT o valor de *band gap* alcança 3,8 eV, coerentemente com a literatura (24,49), onde haverá participação, principalmente dos orbitais *5d* do Ta.

Na Figura 5.22, é apresentado em mais detalhes o PDOS para o KN e o KT, com finalidade de comparar diretamente as estruturas limites. Nas bandas de condução, a participação do O está encoberta, deve-se subtrair do total.

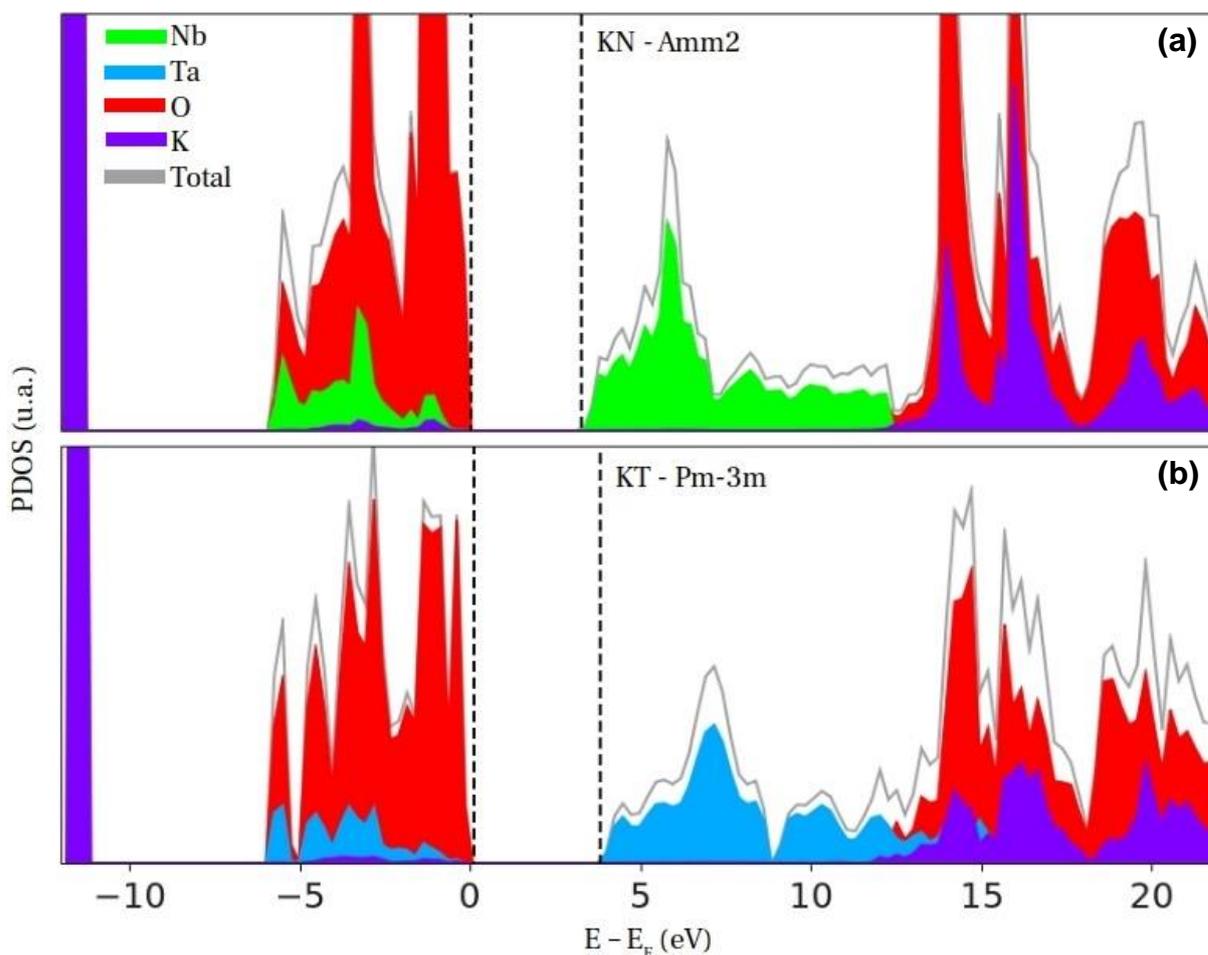
Figura 5.21: Gráfico de Densidade de Estados Projetado por átomos para as diferentes proporções da solução sólida.



Intensidade fora de escala; A linha vermelha corresponde a população eletrônica do O, a verde ao Nb, a azul ao Ta e a roxa ao K.

Fonte: Autor.

Figura 5.22: Gráficos de DOSS projetado por átomos para as espécies limites.



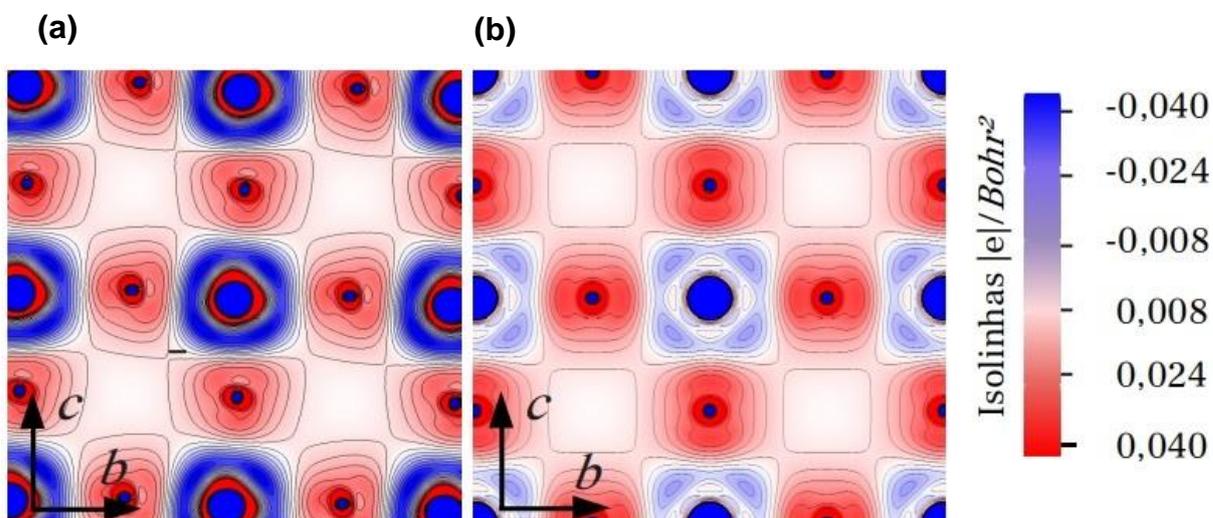
Em (a) KNbO_3 ortorrômbico e (b) KTaO_3 cúbico. Intensidade referente ao KN, é a metade daquela referente ao KT, em vista célula unitária possuir o dobro de átomos.

Fonte: Autor.

Percebe-se que para o KN, a densidade eletrônica do oxigênio, na banda de valência, é mais concentrada, enquanto no KT ela é mais dispersa, indicando estados mais delocalizados no KT. Também, na banda de condução, se observa o mesmo comportamento, com uma maior delocalização dos estados 5d do Ta.

Na Figura 5.23, são apresentados os mapas de diferenças de cargas para o KN e o KT, onde pode-se observar um maior alinhamento das ligações Ta-O-Ta e uma delocalização maior das densidades de cargas.

Figura 5.23: Mapas de densidade de diferença de cargas para o KN e o KT.



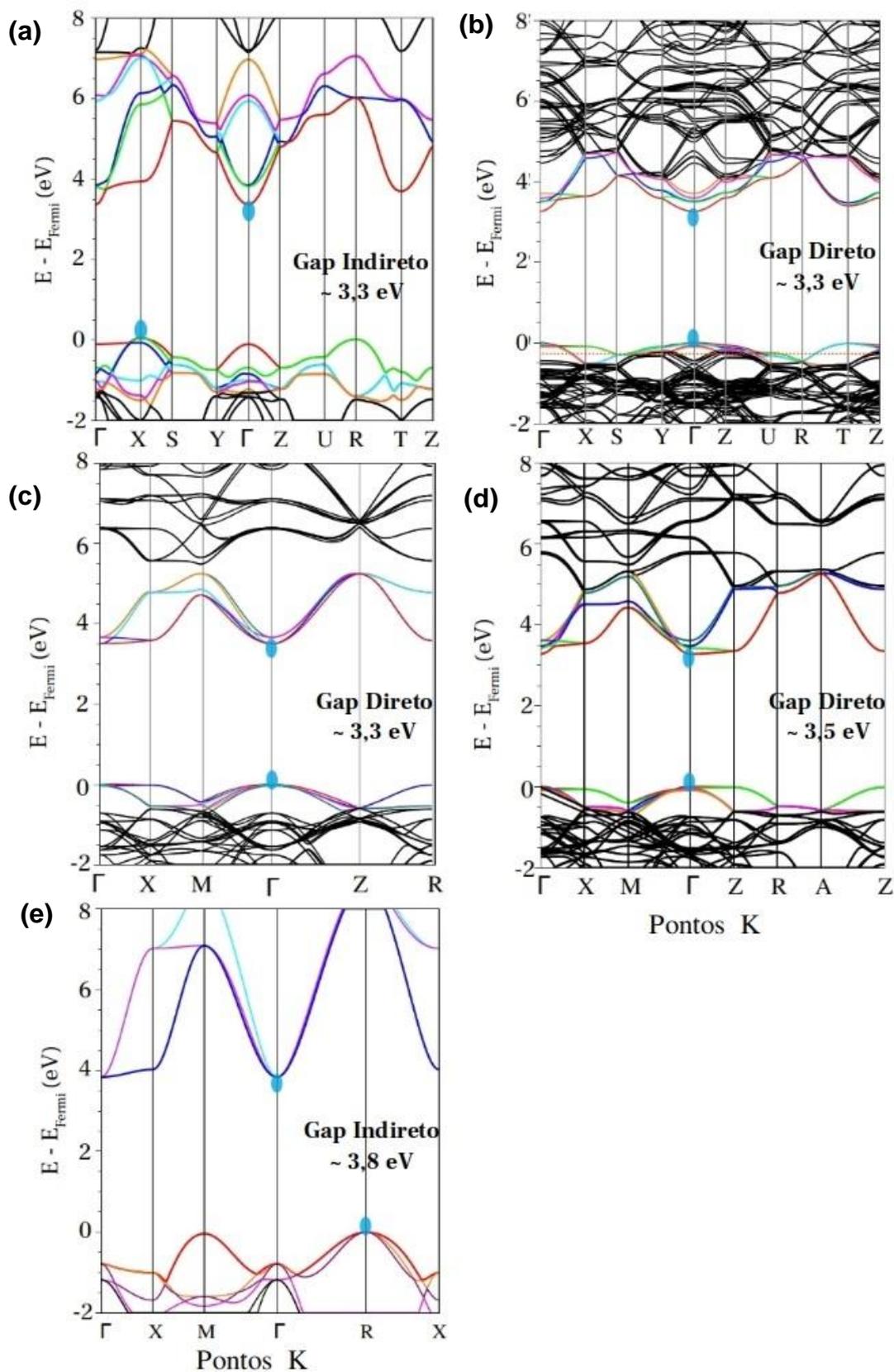
Visão ao longo do eixo **a**; (a) KNbO₃ ortorrômbico; (b) KTaO₃ cúbico.
Fonte: Autor.

Continuando a avaliação eletrônica, na Figura 5.24 é apresentada as estruturas de bandas calculadas para as proporções avaliadas da solução sólida. Os gráficos foram calculados de acordo com o trabalho de Setyawa e Curtarollo (2010)(68).

A estrutura de bandas do KNbO₃, está de acordo com a literatura(108), assim como a do KNT-50(109). Para o KNT-25 e KNT-75 não foram encontrados trabalhos com avaliação eletrônica.

O resultado obtido para o KTaO₃ é idêntico ao encontrado na literatura(47,49), com um *band gap* indireto. Himmetoglu e Janotti (2016)(49), indicam a borda da banda de valência como estando no ponto M, e não no R, como encontrado neste trabalho. Ambas as bandas têm energias muito próximas, sendo quase degeneradas, porém, a banda no ponto R é superior.

Figura 5.24: Estrutura de Bandas.



(a) KNbO_3 ; (b) KNT-25 ; (c) KNT-50 e (d) KNT-75 . (e) KTaO_3 . Destaque em azul para o topo da banda de valência e fundo da banda de condução.

Fonte: Autor.

No Ponto R do KT, há três bandas de buracos com energia muito semelhante na borda da banda de valência e todas indicam uma tendência a apresentar leve massa dos buracos, em função da curvatura da banda. Ainda para o KT, Levando ainda em consideração que o *band gap* é indireto, o que dificulta a recombinação do par e^-/h^+ , a presença de diferentes estados degenerados na BV e bandas largas, nele existe uma maior tendência de dispersão dos portadores de carga fotogerados que as demais estruturas. Para avaliar de forma quantitativa foi realizado um cálculo da massa efetiva dos portadores.

Na Tabela 5.6, observa-se, que o KN apresenta a maior massa de elétron e de buracos, de acordo com a Equação 3.25 (equação de mobilidade). A mobilidade eletrônica é inversamente proporcional a massa dos portadores de carga.

Tabela 5.6: Energias de *band gap* e massa efetiva de portadores de carga.

Proporção	E_{Gap} (eV)	Natureza do <i>band gap</i>	m_e^*	m_{lh}^*	m_{hh}^*
0	3,30	Ind. $X \rightarrow \Gamma$	13,95	0,79	2,95
25%	3,26	Dir. $\Gamma \rightarrow \Gamma$	5,84	-	1,78
50%	3,27	Dir. $\Gamma \rightarrow \Gamma$	4,27	0,59	1,28
75%	3,50	Dir. $\Gamma \rightarrow \Gamma$	7,12	0,28	1,45
100%	3,84	Ind. $R \rightarrow \Gamma$	6,76	0,29	1,41
KN-Cub	2,90	Ind. $R \rightarrow \Gamma$	7,87	0,58	1,40

Fonte: Autor.

Nos trabalhos que foram realizados testes fotocatalíticos com o KNT(20,34), foi observado que o KNbO_3 apresenta baixa atividade, tanto na degradação de corantes quanto na reação de *splitting* da água (se usado puro). Ocorre que ele possui uma alta massa de portadores, como indicado na Tabela 5.6, indicando baixa mobilidade dos mesmos. Outro fator que possivelmente contribui para a baixa atividade do KN é o *tilting* nas ligações O-Nb-O, que dificultaria a transferência de portadores. Se observa que no KN cúbico, a atividade catalítica seria melhor, levando-se em conta a massa dos portadores. Possivelmente o alinhamento das ligações O-Nb-O favoreceriam o processo de difusão(48) dos portadores fotogerados, que apresentariam energia de excitação relativamente menor que para o KT e uma massa de portador de carga

semelhante. Outra característica que também favorece a difusão, seria uma baixa diferença entre massa efetivas dos portadores e^-/h^+ (110).

Ao inserir Ta na estrutura a massa dos portadores na banda de condução (e^-) é bastante reduzida, porém o *band gap* direto é favorável à recombinação dos portadores, sendo que, como exposto na seção 5.4, as estruturas KN, KNT-25 e KNT-50 apresentam octaedros distorcidos que também dificultam a mobilidade eletrônica.

O comportamento da massa dos e^- se mantêm no mesmo patamar em todas as misturas, mas a atividade fotocatalítica do KNT-75 já seria superior às demais misturas, como relatado por Souto (2018)(34). Neste caso, os octaedros já estão bem alinhados, com um índice de deformação ínfimo. Em contrapartida, há o fato do *band gap* ser direto, o que facilita a recombinação dos portadores. Já no caso do KT, mesmo possuindo energia de *band gap* alta, ele é um semicondutor de *band gap* indireto, com alinhamento dos octaedros, uma baixa massa de buracos, favorecendo o processo de difusão das cargas fotogeradas.

Entretanto, processos fotocatalíticos são dependentes do comportamento da superfície do material, que é onde ocorre a reação, tendo os valores expressos aqui para o *Bulk*, apenas como um indicativo e tendência geral, sendo necessário a avaliação de superfícies para dados mais precisos.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os objetivos inicialmente propostos, para simulação computacional do sistema $\text{KNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ e o estudo de suas propriedades estruturais e eletrônicas foram alcançados.

Em relação à definição dos parâmetros de cálculos, foram selecionadas as bases que apresentavam melhor descrição do sistema estudado. O funcional híbrido B3LYP com a correção de Grimme (D-3) levou à uma melhor descrição das propriedades eletrônicas e estruturais dos sistemas de interesse.

A simulação dos polimorfos do KNbO_3 estão de acordo com o observado em outros trabalhos experimentais e teóricos. O KTaO_3 não apresentou outro polimorfo estável como o cúbico, chegando a apresentar a possibilidade de ser encontrado como pseudo-cúbico em condições específicas.

A análise configuracional e termodinâmica, indicaram que as ocupações termodinamicamente mais favoráveis para as soluções sólidas apresentariam um comportamento de solução sólida ordenada.

Os padrões de DRX calculados, apresentaram ótima concordância com dados experimentais. Demais dados da literatura e os grupos espaciais determinados, corroboraram com os resultados obtidos, indicando que os modelos propostos representavam a natureza do material.

A avaliação da estrutura eletrônica, juntamente com o cálculo das massas efetivas dos portadores de carga permitiram entender as diferenças de atividades catalíticas relatadas na literatura, para os materiais simulados.

Como possível continuidade para aprofundamento deste trabalho, ficam como perspectivas para trabalhos futuros:

- Estudo da adsorção de moléculas de água nas superfícies, visando aplicação em fotocatalise;
- Investigação das propriedades ferroelétricas e piezoelétricas em função da composição através do estudo de pressão direcionada;

- Investigação dos efeitos das bases e dos funcionais nas propriedades simuladas.
- Avaliação dos portadores de carga em diferentes faces do material.
- Simulação de dopagens com espécies tipo n ou p para possível redução da energia de *band gap*.
- Aprofundamento do estudo das propriedades termodinâmicas de soluções sólida, focando nos sistemas com grupo espacial cúbico.

REFERÊNCIAS

1. Maurer, R. J. et al. Advances in Density-Functional Calculations for Materials Modeling. *Annu. Rev. Mater. Res.* (2019). doi:10.1146/annurev-matsci-070218-010143
2. Gomes, E. O. et al. Computational procedure to an accurate DFT simulation to solid state systems. *Comput. Mater. Sci.* 170, 109176 (2019).
3. Dovesi, R. et al. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* (2018). doi:10.1002/wcms.1360
4. Atahan-Evrenk, Ş. & Aspuru-Guzik, A. Prediction and Calculation of Crystal Structures. *Top Curr Chem* 345, (2014).
5. Yin, W. J. et al. Oxide perovskites, double perovskites and derivatives for electrocatalysis, photocatalysis, and photovoltaics. *Energy Environ. Sci.* 12, 442–462 (2019).
6. Lacivita, V., Erba, A., Dovesi, R. & D'Arco, P. Elasticity of grossular-andradite solid solution: An ab initio investigation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 15331–15338 (2014).
7. Chen, G. et al. Interfacial polarity modulation of $\text{KTa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ nanoparticles and its effect on dielectric loss and breakdown strength of poly(vinylidene fluoride) nanocomposites with high permittivity. *J. Phys. Chem. C* 120, 28423–28431 (2016).
8. D'Arco, P. et al. Symmetry and random sampling of symmetry independent configurations for the simulation of disordered solids. *J. Phys. Condens. Matter* 25, (2013).
9. Mustapha, S. et al. On the use of symmetry in configurational analysis for the simulation of disordered solids. *J. Phys. Condens. Matter* 25, (2013).
10. Eglitis, R. I., Kotomin, E. A. & Borstel, G. Quantum chemical modelling of perovskite solid solutions. *J. Phys. Condens. Matter* (2000). doi:10.1088/0953-8984/12/26/102
11. Mann, M., Jackson, S. & Kolis, J. Hydrothermal crystal growth of the potassium niobate and potassium tantalate family of crystals. *J. Solid State Chem.* 183, 2675–2680 (2010).
12. Sun, H. G., Zhou, Z. X., Yuan, C. X., Yang, W. L. & Wang, H. Structural, electronic and optical properties of $\text{KTa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ surface: A first-principles study. *Chinese Phys. Lett.* 29, (2012).

13. Hu, Y. et al. Controllable hydrothermal synthesis of $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ nanostructures with various morphologies and their growth mechanisms. *Cryst. Growth Des.* 8, 832–837 (2008).
14. Borstel, G., Eglitis, R. I. & Kotomin, E. A. Computer modelling of KTN solid solutions. in *IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics* (2000). doi:10.1109/isaf.2000.942409
15. Eglitis, R. I., Fuks, D., Dorfman, S., Kotomin, E. A. & Borstel, G. Large-scale modelling of the phase transitions in $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ perovskite solid solutions. in *Materials Science in Semiconductor Processing* (2002). doi:10.1016/S1369-8001(02)00097-5
16. Mayer, B. & Borstel, G. XPS Study of KTaO_3 , $\text{KTa}_{0.69}\text{Nb}_{0.31}\text{O}_3$ and KNbO_3 Single Crystals. 475, 475–480 (1994).
17. Vikhnin, V. S., Eglitis, R. I., Markovin, P. A. & Borstel, G. Self-ordered second-component Nb clusters in $\text{KNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ solid solutions and their physical properties. *Phys. Status Solidi Basic Res.* (1999). doi:10.1002/(SICI)1521-3951(199903)212:1<53::AID-PSSB53>3.0.CO;2-F
18. Eglitis, R. I., Kotomin, E. A. & Borstel, G. Quantum chemical calculations of KTN solid solutions. *Solid State Commun.* (1998). doi:10.1016/S0038-1098(98)00398-6
19. Wang, X. P. et al. Thermal properties of cubic $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ crystals. *J. Appl. Phys.* (2008). doi:10.1063/1.2838221
20. Chen, Z. et al. Novel carbon modified $\text{KTa}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_3$ nanocubes with excellent efficiency in photocatalytic H_2 evolution. *Fuel* 233, 486–496 (2018).
21. Venkatesh, J., Sherman, V. & Setter, N. Synthesis and dielectric characterization of potassium niobate tantalate ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 88, 3397–3404 (2005).
22. Fan, X., Zheng, W., Chen, X. & Singh, D. J. 2DEGs at perovskite interfaces between KTaO_3 or KNbO_3 and stannates. *PLoS One* 9, (2014).
23. Eriksson, O. et al. Electronic structure and optical properties of ordered compounds potassium tantalate and potassium niobate and their disordered alloys. *Phys. B Condens. Matter* 407, 4615–4621 (2012).
24. Xu, Y. Q., Wu, S. Y., Zhang, L. J., Wu, L. N. & Ding, C. C. First-principles study of structural, electronic, elastic, and optical properties of cubic KNbO_3 and KTaO_3 crystals. *Phys. Status Solidi Basic Res.* 254, (2017).
25. Yagi, S. & Fujiura, K. Electro-optic KTN devices. *Phys. Procedia* 56, 40–47 (2014).
26. Wang, Y. et al. Dynamic Evolution of Polar Regions in $\text{KTa}_{0.56}\text{Nb}_{0.44}\text{O}_3$ near the Para-Ferroelectric Phase Transition. *Cryst. Growth Des.* 19, 1041–1047 (2019).

27. Hu, Y. et al. Controllable hydrothermal synthesis of $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ nanostructures with various morphologies and their growth mechanisms. *Cryst. Growth Des.* (2008). doi:10.1021/cg070230q
28. Bartasyte, A., Kreisel, J., Peng, W. & Guilloux-Viry, M. Temperature-dependent Raman scattering of $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ thin films. *Appl. Phys. Lett.* 96, 3–6 (2010).
29. Eglitis, R. I., Kotomin, E. A. & Borstel, G. Large-scale computer modelling of point defects, polarons and perovskite solid solutions. *Defect and Diffusion Forum* (2004). doi:10.4028/www.scientific.net/ddf.226-228.169
30. Phillpot, S. R., Migoni, R. L., Wolf, D., Sepliarsky, M. & Stachiotti, M. G. Atomic-level simulation of ferroelectricity in perovskite solid solutions. *Appl. Phys. Lett.* 76, 3986–3988 (2002).
31. Hu, Y., Gu, H., Hu, Z. & Wang, H. Structural and optical properties of $\text{KTa}_{0.77}\text{Nb}_{0.23}\text{O}_3$ nanoplates synthesized by hydrothermal method. *J. Colloid Interface Sci.* 310, 292–296 (2007).
32. Hu, Y. M. et al. Orientation-control synthesis of $\text{KTa}_{0.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_3$ nanorods. *J. Am. Ceram. Soc.* 93, 609–613 (2010).
33. Keyu, Z., Duanming, Z., Zhicheng, Z., Fengxia, Y. & Han, X. Synthesis and optical properties of tetragonal $\text{KTa}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_3$ nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* 256, 1317–1321 (2009).
34. Souto, I. D. Síntese e Caracterização de Materiais $\text{KNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ ($0 \leq X \leq 1$) Aplicados na Descolorização do Corante Remanzol Amarelo Ouro como Reação Modelo. 2018 (Dissertação de Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e Naturais - UFPB, João Pessoa, 2018.
35. BOROWSKI, M. *Chemical Engineering Methods and Technology Perovskites : Structure.* (2010).
36. Moure, C. & Peña, O. Recent advances in perovskites: Processing and properties. *Prog. Solid State Chem.* 43, 123–148 (2015).
37. Ahmad, T., Farooq, U. & Phul, R. Fabrication and Photocatalytic Applications of Perovskite Materials with Special Emphasis on Alkali-Metal-Based Niobates and Tantalates. *Ind. Eng. Chem. Res.* 57, 18–41 (2018).
38. Luo, B., Wang, X., Tian, E., Li, G. & Li, L. Structural and electronic properties of cubic KNbO_3 (0 0 1) surfaces: A first-principles study. *Appl. Surf. Sci.* 351, 558–564 (2015).
39. Borowski, M. *Perovskites: Structure, properties and uses.* Perovskites: Structure, Properties and Uses (2010).
40. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A* (1976). doi:10.1107/S0567739476001551

41. Zhurova, E. A., Ivanov, Y., Zavodnik, V. & Tsirelson, V. Electron density and atomic displacements in KTaO₃. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 56, 594–600 (2000).
42. Hewat, A. W. Cubic-tetragonal-orthorhombic-rhombohedral ferroelectric transitions in perovskite potassium niobate: Neutron powder profile refinement of the structures. *J. Phys. C Solid State Phys.* (1973). doi:10.1088/0022-3719/6/16/010
43. Wang, G. et al. Double-Hole-Mediated Codoping on KNbO₃ for Visible Light Photocatalysis. *Inorg. Chem.* 55, 9620–9631 (2016).
44. Baranek, P. Pressure driven phase transitions of ferroelectric KNBO₃: A hybrid functional approach. *AIP Conf. Proc.* 963, 379–382 (2007).
45. Xu, Y. Q., Wu, S. Y., Ding, C. C., Wu, L. N. & Zhang, G. J. First-principles investigation on the mechanism of photocatalytic properties for cubic and orthorhombic KNbO₃. *Chem. Phys.* 504, 66–71 (2018).
46. Beltrán, A., Gracia, L., Andrés, J. & Longo, E. First-Principles Study on Polymorphs of AgVO₃: Assessing to Structural Stabilities and Pressure-Induced Transitions. *J. Phys. Chem. C* 121, 27624–27642 (2017).
47. Modak, B. & Ghosh, S. K. An Efficient Strategy for Controlled Band Gap Engineering of KTaO₃. *J. Phys. Chem. C* 120, 6920–6929 (2016).
48. Modak, B. & Ghosh, S. K. Improving visible light photocatalytic activity of KTaO₃ using cation-anion dopant pair. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 159, 590–598 (2017).
49. Himmetoglu, B. & Janotti, A. Transport properties of KTaO₃ from first-principles. *J. Phys. Condens. Matter* 28, (2016).
50. Jellison, G. E., Paulauskas, I., Boatner, L. A. & Singh, D. J. Optical functions of KTaO₃ as determined by spectroscopic ellipsometry and comparison with band structure calculations. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 74, 1–5 (2006).
51. Ghalouci, L. et al. Structural, elastic, electronic and thermodynamic properties of KTaO₃ and NaTaO₃: Ab initio investigations. *Comput. Mater. Sci.* 75, 1–8 (2013).
52. Guiller, A. et al. Towards the integration of epitaxially grown KTN thin films in silicon technology. *Ferroelectrics* 362, 95–104 (2008).
53. Zhang, H. et al. Pressure-induced phase transition of KTa_{1/2}Nb_{1/2}O₃ solid solutions: A first-principles study. *Chem. Phys. Lett.* 699, 80–84 (2018).
54. Yu, H. et al. Synthesis and characterization of KTa_{0.63}Nb_{0.37}O₃ and Cu doped KTa_{0.63}Nb_{0.37}O₃ nanocrystallines. *Mater. Lett.* 216, 77–80 (2018).

55. Imai, T., Sasaura, M., Nakamura, K. & Fujiura, K. Crystal growth and electro-optic properties of $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$. *NTT Tech. Rev.* (2007).
56. Wang, X., Wang, J., Yu, Y., Zhang, H. & Boughton, R. I. Growth of cubic $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ crystal by Czochralski method. *J. Cryst. Growth* 293, 398–403 (2006).
57. Eglitis, R. I., Fuks, D., Dorfman, S., Kotomin, E. A. & Borstel, G. Large-scale modelling of the phase transitions in $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ perovskite solid solutions. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 5, 153–157 (2003).
58. Zhang, N. N. et al. Phase transitions investigation by Raman spectroscopy in highly diluted KTN crystals. *J. Alloys Compd.* 531, 14–17 (2012).
59. Wen, C. H., Chu, S. Y., Shin, Y. Y., Lee, C. T. & Juang, Y. Der. Red, green and blue photoluminescence of erbium doped potassium tantalate niobate polycrystalline. *J. Alloys Compd.* 459, 107–112 (2008).
60. Tilley, R. J. D. Structural Aspects of Composition Variation. in *Defects in Solids* 135–203 (2008). doi:10.1002/9780470380758.ch4
61. Callister Jr, W. D. *Materials Science and Engineering - An Introduction* (5th ed.). *Anti-Corrosion Methods Mater.* (2000). doi:10.1108/acmm.2000.12847aae.001
62. Dovesi, R., Civalleri, B., Orlando, R., Roetti, C. & Saunders, V. R. Ab Initio Quantum Simulation in Solid State Chemistry. *ChemInform* 36, (2005).
63. Freysoldt, C. et al. First-principles calculations for point defects in solids. *Rev. Mod. Phys.* 86, 253–305 (2014).
64. Meyer, A., D'Arco, P., Orlando, R. & Dovesi, R. Andradite-uvarovite solid solutions. An ab initio all-electron quantum mechanical simulation with the CRYSTAL06 code. *J. Phys. Chem. C* 113, 14507–14511 (2009).
65. B.D. Cullity. *Elements of X-RAY Diffraction Second Edition.* Plant Management & Physiology (1978).
66. Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*, 8th edition. Wiley Sons, New York, NY (2004).
67. Albuquerque, A. do R. Estudo Químico-Quântico do Óxido $\text{Ti}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{2-\delta}$ na Fase Anatase. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Ciências Exatas e Naturais - UFPB, João Pessoa, 217 Pag. (2014).
68. Setyawan, W. & Curtarolo, S. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *Comput. Mater. Sci.* 49, 299–312 (2010).
69. Dronskowski, R. Computational chemistry of solid state materials. *Materials Today* 9, (2006).
70. Kohn, W. & Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* 140, A1133–A1138 (1965).

71. Lee, C., Yang, W. & Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* (1988). doi:10.1103/PhysRevB.37.785
72. Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 98, 5648–5652 (1993).
73. Civalleri, B., Presti, D., Dovesi, R. & Savin, A. On choosing the best density functional approximation. 168–185 (2012). doi:10.1039/9781849734790-00168
74. Jensen, F. Atomic orbital basis sets. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* (2013). doi:10.1002/wcms.1123
75. Erba, A., Baima, J., Bush, I., Orlando, R. & Dovesi, R. Large-Scale Condensed Matter DFT Simulations: Performance and Capabilities of the CRYSTAL Code. *J. Chem. Theory Comput.* 13, 5019–5027 (2017).
76. Dovesi, R. et al. CRYSTAL17. User's Manual. CRYSTAL17 User's Man. 211 (2018).
77. Kokalj, A. Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale. *Comput. Mater. Sci.* 28, 155–168 (2003).
78. Momma, K. & Izumi, F. VESTA: A three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *J. Appl. Crystallogr.* 41, 653–658 (2008).
79. Kim, S. et al. Synthesis of monoclinic potassium niobate nanowires that are stable at room temperature. *J. Am. Chem. Soc.* (2013). doi:10.1021/ja308209m
80. Rusevich, L. L., Zvejnieks, G. & Kotomin, E. A. Ab initio simulation of (Ba,Sr)TiO₃ and (Ba,Ca)TiO₃ perovskite solid solutions. *Solid State Ionics* 337, 76–81 (2019).
81. Rusevich, L. L. et al. Theoretical and Experimental Study of (Ba,Sr)TiO₃ Perovskite Solid Solutions and BaTiO₃/SrTiO₃ Heterostructures. *J. Phys. Chem. C* 123, 2031–2036 (2019).
82. Peccati, F., Laplaza, R. & Contreras-García, J. Overcoming Distrust in Solid State Simulations: Adding Error Bars to Computational Data. *J. Phys. Chem. C* 123, 4767–4772 (2019).
83. Nagy, B. & Jensen, F. Basis Sets in Quantum Chemistry. in (2017). doi:10.1002/9781119356059.ch3
84. Monkhorst, H. J. & Pack, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* (1976). doi:10.1103/PhysRevB.13.5188
85. Erba, A., Mahmoud, A., Belmonte, D. & Dovesi, R. High pressure elastic properties of minerals from ab initio simulations: The case of pyrope, grossular and andradite silicate garnets. *J. Chem. Phys.* (2014). doi:10.1063/1.4869144

86. Laun, J., Vilela Oliveira, D. & Bredow, T. Consistent gaussian basis sets of double- and triple-zeta valence with polarization quality of the fifth period for solid-state calculations. *J. Comput. Chem.* 39, 1285–1290 (2018).
87. Peccati, F., Laplaza, R. & Contreras-Garcia, J. Overcoming Distrust in Solid State Simulations: Adding Error Bars to Computational Data. *J. Phys. Chem. C* (2019). doi:10.1021/acs.jpcc.8b10510
88. Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S. & Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* 132, (2010).
89. Schmidt, F. et al. Consistent atomic geometries and electronic structure of five phases of potassium niobate from density-functional theory. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2017, (2017).
90. Bartasyte, A., Kreisel, J., Peng, W. & Guilloux-Viry, M. Temperature-dependent Raman scattering of $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ thin films. *Appl. Phys. Lett.* 96, (2010).
91. Shinagawa, M., Kobayashi, J., Yagi, S. & Sakai, Y. Sensitive electro-optic sensor using $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ crystal. *Sensors Actuators, A Phys.* 192, 42–48 (2013).
92. Shen, Y. & Zhou, Z. The effect of local ordering on the structure phase transition in disordered $\text{KTa}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ from first principles studies. *Comput. Mater. Sci.* 42, 434–438 (2008).
93. Yang, W. et al. Effect of ordered B-site cations on the structure, elastic and thermodynamic properties of $\text{KTa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ crystal. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 123, (2017).
94. Hu, Y. et al. Controllable Hydrothermal Synthesis of $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ Nanostructures with Various Morphologies and Their Growth Mechanisms. *Cryst. Growth & Des.* 8, 832–837 (2008).
95. Glinchuk, M. D., Jastrabik, L. & Stephanovich, V. A. The sequence of structural phase transitions in $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$. *Phys. B Condens. Matter* 222, 182–190 (1996).
96. Imai, T., Sasaura, M., Nakamura, K. & Fujiura, K. Crystal growth and electro-optic properties of $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$. *NTT Tech. Rev.* 5, 1–8 (2007).
97. Tilley, R. J. D. Defects in Solids. in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry* (2006). doi:10.1002/0470862106.ia062
98. Rusevich, L. L. et al. Theoretical and Experimental Study of $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ Perovskite Solid Solutions and $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ Heterostructures. *J. Phys. Chem. C* 123, 2031–2036 (2019).
99. Kelly, J. & Souza, D. De. Avaliação fotocatalítica de niobatos lamelares: Influência dos métodos de síntese, aspectos teóricos e experimentais Avaliação fotocatalítica de niobatos lamelares: Influência dos métodos de síntese, aspectos teóricos e experimentais. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Ciências Exatas e Naturais - UFPB, João Pessoa. (2018).

100. Arnayra Sonayra de Brito Silva Carreiro. Tantaloniobatos com estrutura de perovskitas lamelares $\text{KCa}_2\text{Nb}_{(3-x)}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$ e seus derivados para aplicações em fotocatalise. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Ciências Exatas e Naturais - UFPB, João Pessoa. (2019).
101. Ivantchev, S., Kroumova, E., Madariaga, G., Pérez-Mato, J. M. & Aroyo, M. I. SUBGROUPGRAPH: A computer program for analysis of group-subgroup relations between space groups. *J. Appl. Crystallogr.* (2000). doi:10.1107/S0021889800007135
102. Xu, J., Wilkinson, A. P. & Pattanaik, S. Manipulating and quantifying the compositional heterogeneity in sol - gel processed $\text{K}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$. *Chem. Mater.* 13, 1185–1193 (2001).
103. Hu, Y.-M. et al. Orientation-Control Synthesis of $\text{KTa}_{0.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_3$ Nanorods. *J. Am. Ceram. Soc.* 93, 609–613 (2009).
104. Wang, Y. X., Zhong, W. L., Wang, C. L. & Zhang, P. L. Optical properties of cubic and tetragonal $\text{KTa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ by density functional theory. *Opt. Commun.* 201, 79–84 (2002).
105. Yang, W. et al. Effect of ordered B-site cations on the structure, elastic and thermodynamic properties of $\text{KTa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ crystal. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 123, (2017).
106. Chen, Z. et al. Rapid fabrication of $\text{KTa}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite via microwave heating for efficient photocatalytic H_2 evolution. *Fuel* 241, 1–11 (2019).
107. Shen, Y. & Zhou, Z. Structure and electronic properties of lead-free $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$: Accurate Wu-Cohen and screened-exchange study. *Comput. Mater. Sci.* 65, 100–103 (2012).
108. Xu, Y. Q., Wu, S. Y., Wu, L. N. & Zhang, L. J. First-principles investigation on the structural, elastic, electronic and optical properties and possible mechanism of the photocatalytic properties for orthorhombic and tetragonal KNbO_3 . *Mater. Sci. Semicond. Process.* 75, 253–262 (2018).
109. Wang, W., Hou, C., Jiang, Y., Shen, Y. & Zhou, Z. First-principles calculations of electronic and optical properties of lead-free $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ under high pressure. *Comput. Mater. Sci.* 68, 1–4 (2012).
110. Viñes, F., Bernechea, M., Konstantatos, G. & Illas, F. Matildite versus schapbachite: First-principles investigation of the origin of photoactivity in AgBiS_2 . *Phys. Rev. B* 94, 235203 (2016).
111. G. Sophia, P. Baranek, C. Sarrazin, M. Rerat, R. Dovesi "Systematic influence of atomic substitution on the phase diagram of ABO_3 ferroelectric perovskites" (2014)
112. S. Dall'Olio, Laurea Thesis (pag. 107) (1996).

APÊNDICE A

Teste de Bases para o KNbO₃-Amm₂ e o KTaO₃-Pm-3m.

KNbO₃ – Amm₂

	O1	O2	O3	O4	O5	O6	O7	O8	O9	O10	O11	O12	O13	O14	O15	O16	O17
Nb1-K1																	
a	4,0393	4,0393	3,9554	3,9758	3,9665	3,9479	3,9579	3,9803	3,9920	3,9643	3,9701	4,0106	3,9822	4,0027	3,9490	3,9784	3,9939
b	5,7928	5,7928	5,9354	5,7794	5,7721	5,9558	5,9391	5,8642	5,7581	5,8960	5,8769	5,7834	5,8187	5,8755	5,9501	5,8892	5,8608
c	5,7970	5,7970	6,0032	5,8052	5,8034	6,0297	6,0060	5,9163	5,7691	5,9490	5,9253	5,7919	5,8500	5,9135	6,0248	5,9421	5,8986
V	135,647	135,647	140,937	133,391	132,869	141,775	141,182	138,095	132,610	139,049	138,250	134,342	135,552	139,073	141,565	139,220	138,071
Gap	3,3076	3,3076	4,2055	3,7093	3,7667	4,2542	4,1878	3,6839	3,5100	4,0982	4,0678	3,4682	3,8045	3,8013	4,1982	3,9147	3,7111
Nb1-K2																	
a	4,0355	4,0335	3,9562	3,9702	3,9608	3,9493	3,9584	3,9772	3,9854	3,9652	3,9696	4,0057	3,9789	3,9984	3,9504	3,9774	3,9919
b	5,7880	5,7764	5,8983	3,9702	5,7388	5,9154	5,9055	5,8403	5,7300	5,8624	5,8485	5,7612	5,7896	5,8546	5,9138	5,8552	5,8355
c	5,7946	5,7812	5,9664	5,7742	5,7672	5,9898	5,9729	5,8926	5,7405	5,8624	5,8956	5,7697	5,8202	5,8949	5,9892	5,9054	5,8707
V	135,346	134,699	139,222	131,810	131,088	139,935	139,624	136,871	131,091	137,459	136,874	133,151	134,075	137,995	139,919	137,526	136,756
Gap	3,2902	3,2646	4,1156	3,6245	3,6656	4,1602	4,1071	3,6274	3,4290	4,0010	3,9798	3,4020	3,7208	3,7690	4,1100	3,8199	3,6388
Nb1-K3																	
a	4,0354	4,0334	3,9563	3,9698	3,9603	3,9495	3,9585	3,9773	3,9849	3,9653	3,9698	4,0052	3,9785	3,9985	3,9506	3,9774	3,9920
b	5,7870	5,7754	5,8964	5,7484	5,7375	5,9139	5,9036	5,8390	5,7289	5,8610	5,8471	5,7598	5,7879	5,8534	5,9119	5,8541	5,8347
c	5,7933	5,7802	5,9643	5,7731	5,7661	5,9881	5,9708	5,8909	5,7394	5,9117	5,8940	5,7682	5,8185	5,8934	5,9870	5,9042	5,8698
V	135,289	134,647	139,135	131,744	131,019	139,863	139,534	136,808	131,023	137,391	136,809	133,066	133,982	137,933	139,828	137,475	136,721
Gap	3,2893	3,2641	4,1136	3,6260	3,6672	4,1588	4,1049	3,6240	3,4303	3,9988	3,9777	3,4019	3,7204	3,7676	4,1076	3,8189	3,6374

KNbO3 – Amm2

	O1	O2	O3	O4	O5	O6	O7	O8	O9	O10	O11	O12	O13	O14	O15	O16	O17
Nb2-K 1																	
a	4,0387	4,0387	3,9814	3,9719	3,9598	3,9804	3,9840	3,9992	3,9883	3,9726	3,9762	4,0079	3,9877	4,0128	3,9757	3,9976	4,0001
b	5,7550	5,7550	5,8654	5,7263	5,7254	5,8801	5,8704	5,8021	5,7040	5,8854	5,8743	5,7382	5,7731	5,8252	5,8845	5,8560	5,8587
c	5,7589	5,7589	5,9218	5,7466	5,7530	5,9394	5,9270	5,8432	5,7110	5,9433	5,9265	5,7464	5,8018	5,8566	5,9492	5,9026	5,9030
V	133,855	133,855	138,288	130,702	130,427	5,939	138,618	135,583	129,922	138,953	138,427	132,157	133,568	136,897	139,182	138,179	138,341
Gap	3,4143	3,4143	4,1186	3,7743	3,8092	4,1081	4,1022	3,5239	3,5643	4,1370	4,1313	3,5657	3,8494	3,8744	4,1102	3,7936	3,7343
Nb2-K2																	
a	4,0343	4,0328	3,9797	3,9663	3,9543	3,9792	3,9828	3,9946	3,9813	3,9719	3,9750	4,0030	3,9840	4,0083	3,9748	3,9944	3,9964
b	5,7527	5,7408	5,8383	5,7030	5,6983	5,8497	5,8446	5,7827	5,6825	5,8559	5,8477	5,7212	5,7508	5,8086	5,8582	5,8276	5,8356
c	5,7584	5,7447	5,8933	5,7220	5,7233	5,9082	5,9004	5,8235	5,6884	5,9114	5,8982	5,7285	5,7773	5,8414	5,9214	5,8726	5,8795
V	133,641	132,999	136,931	129,433	128,964	137,528	137,347	134,519	128,693	137,492	137,104	131,192	132,362	136,003	137,880	136,700	137,117
Gap	3,4075	3,3706	4,0397	3,6968	3,7165	4,0243	4,0286	3,4716	3,4922	4,0492	4,0480	3,5055	3,7730	3,8349	4,0322	3,7113	3,6727
Nb2-K3																	
a	4,0342	4,0327	3,9798	3,9657	3,9539	3,9789	3,9825	3,9947	3,9808	3,9721	3,9752	4,0025	3,9836	4,0083	3,9750	3,9945	3,9965
b	5,7518	5,7399	5,8367	5,7018	5,6971	5,8494	5,8439	5,7816	5,6814	5,8542	5,8463	5,7198	5,7491	5,8075	5,8564	5,8265	5,8347
c	5,7573	5,7438	5,8915	5,7214	5,7222	5,9074	5,8991	5,8220	5,6873	5,9095	5,8965	5,7271	5,7757	5,8401	5,9194	5,8713	5,8783
V	133,592	132,953	136,851	129,373	128,899	137,490	137,292	134,461	128,629	137,415	137,037	131,114	132,275	135,949	137,798	136,649	137,075
Gap	3,4081	3,3718	4,0389	3,7016	3,7200	4,0259	4,0293	3,4687	3,4952	4,0468	4,0461	3,5068	3,7743	3,8348	4,0308	3,7105	3,6710

KTaO3 – Pm-3m

Ta-K1	O1	O2	O3	O4	O5	O6	O7	O8	O9	O10	O11	O12	O13	O14	O15	O16	O17
a	4,0090	4,0090	4,0057	3,9563	3,9539	4,0112	4,0072	4,0010	3,9621	4,0122	4,0142	3,9782	3,9793	4,0078	4,0078	4,0183	4,0197
V	64,433	64,433	64,276	61,927	61,812	64,541	64,347	64,047	62,199	64,588	64,684	62,961	63,011	64,374	64,376	64,882	64,948
Gap	4,284	4,284	4,068	4,178	4,103	4,035	4,057	3,784	4,244	3,943	3,976	4,223	4,141	4,196	4,025	3,869	3,832
Ta-K2	O1	O2	O3	O4	O5	O6	O7	O8	O9	O10	O11	O12	O13	O14	O15	O16	O17
a	4,0037	4,0019	3,9991	3,9481	3,9447	4,0040	4,0011	3,9946	3,9531	4,0058	4,0083	3,9716	3,9724	4,0018	4,0019	4,0103	4,0128
V	64,180	64,091	63,956	61,541	61,383	64,193	64,053	63,743	61,773	64,279	64,400	62,646	62,685	64,084	64,090	64,495	64,619
Gap	4,237	4,251	4,022	4,139	4,058	3,989	4,012	3,751	4,209	3,895	3,927	4,187	4,100	4,160	3,975	3,824	3,796
Ta-K3	O1	O2	O3	O4	O5	O6	O7	O8	O9	O10	O11	O12	O13	O14	O15	O16	O17
a	4,0035	4,0017	3,9988	3,9475	3,9442	4,0038	4,0008	3,9944	3,9525	4,0056	4,0081	3,9710	3,9718	4,0015	4,0016	4,0101	4,0127
V	64,169	64,080	63,940	61,515	61,357	64,182	64,037	63,730	61,748	64,268	64,389	62,619	62,656	64,074	64,076	64,487	64,613
Gap	4,244	4,258	4,030	4,148	4,068	3,996	4,020	3,753	4,218	3,899	3,930	4,195	4,109	4,167	3,983	3,828	3,798

APÊNDICE B

Teste de Funcionais para o KNbO₃-Amm2 e o KTaO₃-Pm-3m.

KNbO₃ – Amm2

	CIF	HF	M06	PBE	PBEsol	PBE0	PBEsol0	wb97x	B97	Ismael
a	3,974	3,974	3,970	4,012	3,989	3,966	3,952	3,953	3,953	4,000
b	5,696	5,702	5,748	5,777	5,695	5,720	5,662	5,760	5,760	5,700
c	5,723	5,729	5,804	5,806	5,710	5,755	5,685	5,822	5,822	5,700
V	129,550	129,825	132,428	134,568	129,725	130,581	127,229	132,563	132,552	130,000
Gap	3,200	10,864	3,893	1,802	1,610	3,809	3,638	8,107	8,452	3,200

	LDA	VBH	B3LYP	B3LYP-D3	HISS	HSE06	HSEsol	RSHXLDA	lcwPBE
a	4,014	3,964	3,994	3,972	3,956	3,970	3,956	3,941	3,936
b	5,711	5,635	5,783	5,693	5,676	5,719	5,662	5,712	5,699
c	5,720	5,642	5,824	5,719	5,701	5,752	5,683	5,758	5,747
V	131,098	126,006	134,529	129,331	128,037	130,624	127,288	129,607	128,945
Gap	1,461	1,518	3,473	3,307	3,684	3,096	2,932	8,385	8,332

KTaO₃ – Pm-3m

	CIF	HF	M06	PBE	PBEsol	PBE0	PBEsol0	wb97x	B97	Ismael
a	3,988	3,969	3,975	3,971	3,966	3,964	3,941	3,972	3,973	4,000
V	63,440	62,520	62,804	62,603	62,383	62,280	61,228	62,646	62,699	64,000
Gap	3,600	11,691	4,227	3,750	2,097	4,192	4,178	8,313	8,651	3,500

	LDA	VBH	B3LYP	B3LYP-D3	HISS	HSE06	HSEsol	RSHXLDA	Lc-wPBE
a	3,984	3,936	3,994	3,959	3,947	3,965	3,943	3,950	3,947
V	63,232	60,974	63,729	62,062	61,491	62,356	61,293	61,633	61,471
Gap	2,017	2,126	3,754	3,837	4,292	3,500	3,489	8,687	8,660

APÊNDICE C

CIF gerada pelo FINDSYM para o KNT-75 com limites de tolerância de posições atômicas e parâmetros de rede iguais à **0,0001**. Uma parte da descrição dos operadores de simetria foi omitida para reduzir o espaço.

```
# CIF file created by FINDSYM, version 7.0

data_findsym-output
_audit_creation_method FINDSYM

_cell_length_a      11.2243753545
_cell_length_b      11.2243753545
_cell_length_c      6.8735463010
_cell_angle_alpha   90.0000000000
_cell_angle_beta    90.0000000000
_cell_angle_gamma   120.0000000000
_cell_volume        749.9561263303

_symmetry_space_group_name_H-M "R -3 2/m (hexagonal axes)"
_symmetry_Int_Tables_number 166
_space_group.reference_setting '166:-R 3 2"'
_space_group.transform_Pp_abc a,b,c;0,0,0

loop_
_space_group_symop_id
_space_group_symop_operation_xyz
1 x,y,z
2 -y,x-y,z
3 -x+y,-x,z
4 y,x,-z
.
.
.
33 x-y+2/3,x+1/3,-z+1/3
34 -y+2/3,-x+1/3,z+1/3
35 x+2/3,x-y+1/3,z+1/3
36 -x+y+2/3,y+1/3,z+1/3

loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_Wyckoff_label
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_symmform
K1 K      3 a 0.00000 0.00000 0.00000 1.00000 0,0,0
K2 K      9 e 0.50000 0.00000 0.00000 1.00000 0,0,0
Ta1 Ta     9 d 0.50000 0.00000 0.50000 1.00000 0,0,0
Nb1 Nb     3 b 0.00000 0.00000 0.50000 1.00000 0,0,0
O1 O     18 f 0.75000 0.00000 0.00000 1.00000 Dx,0,0
O2 O     18 h 0.75049 0.24951 0.00099 1.00000 Dx,-Dx,Dz

# end of cif
```

APÊNDICE D

CIF gerada pelo FINDSYM para o KNT-75 com limites de tolerância de posições atômicas e parâmetros de rede iguais à **0,001**. Uma parte da descrição dos operadores de simetria foi omitida para reduzir o espaço.

```
# CIF file created by FINDSYM, version 7.0

data_findsym-output
_audit_creation_method FINDSYM

_cell_length_a      7.9368504900
_cell_length_b      7.9368504900
_cell_length_c      7.9368504900
_cell_angle_alpha   90.0000000000
_cell_angle_beta    90.0000000000
_cell_angle_gamma   90.0000000000
_cell_volume        499.9707509033

_symmetry_space_group_name_H-M "I 4/m -3 2/m"
_symmetry_Int_Tables_number 229
_space_group.reference_setting '229:-I 4 2 3'
_space_group.transform_Pp_abc a,b,c;0,0,0

loop_
_space_group_symop_id
_space_group_symop_operation_xyz
1 x,y,z
2 x,-y,-z
3 -x,y,-z
4 -x,-y,z
.
.
.
45 z,y,x
46 z,-y,-x
47 -z,y,-x
48 -z,-y,x

loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_Wyckoff_label
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_symmform
K1 K      8 c 0.25000 0.25000 0.25000 1.00000 0,0,0
Ta1 Ta    6 b 0.00000 0.50000 0.50000 1.00000 0,0,0
Nb1 Nb    2 a 0.00000 0.00000 0.00000 1.00000 0,0,0
O1 O     12 d 0.25000 0.00000 0.50000 1.00000 0,0,0
O2 O     12 e 0.25148 0.00000 0.00000 1.00000 Dx,0,0

# end of cif
```