



PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA - PFI
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

**Perovskitas de Alta Entropia:
novos horizontes no desenvolvimento de materiais
avançados**

MANOEL DA CONCEIÇÃO SOUZA

Maringá - PR, 2025

MANOEL DA CONCEIÇÃO SOUZA

Perovskitas de Alta Entropia

novos horizontes no desenvolvimento de materiais avançados

Dissertação apresentada ao curso de Mestrado em Física do Programa de Pós Graduação em Física, da Universidade Estadual de Maringá, como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Física

Orientador Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos

Março de 2025

Manoel da Conceição Souza

Perovskitas de Alta Entropia/ Manoel da Conceição Souza. – Maringá, Paraná-
72p. : il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientador Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos

Dissertação de mestrado – UEM, Março de 2025.

1. Palavra-chave1. 2. Palavra-chave2. 2. Palavra-chave3. I. Orientador. II.
Universidade xxx. III. Faculdade de xxx. IV. Título

PFI - Programa de Pós Graduação em Física
Universidade Estadual de Maringá

Trabalho de Dissertação do Curso de Mestrado em Física intitulado **Perovskitas de Alta Entropia** de autoria de Manoel da Conceição Souza, aprovada pela banca examinadora constituída pelos seguintes professores:

Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos
Orientador

Luiz Fernando Cótica
UEM

Luiz Gustavo Davanse da Silveira
UFPR

Maringá, 9 de março de 2025

DEDICATÓRIA

Dedico à minha esposa, que sempre me apoiou, incentivou e acreditou em mim.

Dedico este trabalho aos meus pais, que são minha base, minha força e meu maior exemplo. A vocês, que mesmo nas dificuldades, sempre acreditaram nos meus sonhos e fizeram de tudo para que eu pudesse alcançá-los.

Dedico também à minha irmã, pelo apoio incondicional, e aos meus sobrinhos, que tornaram minha vida mais leve.

Este trabalho é para vocês, que sempre me inspiraram a ser melhor e a nunca desistir dos meus objetivos.

AGRADECIMENTOS

A conclusão deste trabalho só foi possível graças ao apoio e à contribuição de muitas pessoas e instituições, às quais expresso minha mais profunda gratidão.

À Deus, pela força e perseverança que me guiaram ao longo dessa jornada.

À minha esposa Laiane, pelo amor incondicional, paciência e incentivo em todos os momentos. Você é meu alicerce e me inspira a continuar lutando.

A vocês, José e Maria Lúcia, meu mais sincero e profundo agradecimento. Por cada sacrifício feito e por cada gesto de amor incondicional que me sustentou ao longo da minha jornada.

A você, minha irmã Jacilene, por seu apoio, carinho e por sempre estar presente, seja nas palavras de incentivo ou nos momentos de descontração que me trouxeram leveza.

Aos meus queridos sobrinhos Paulo e Pétrus, que com suas alegrias e energia iluminaram meus dias.

Ao meu orientador, Ivair Aparecido dos Santos, por sua orientação incansável, paciência e por compartilhar seu conhecimento, que foi essencial para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Ney Mattoso Filho, do Departamento de Física da UFPR - Câmpus Curitiba, pelas análises de MEV e EDS.

À Universidade Estadual de Maringá (UEM), por oferecer a base acadêmica, científica e estrutural necessária para a realização deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo suporte financeiro e pela confiança depositada neste projeto, contribuindo de forma essencial para sua execução.

Aos colegas do Grupo de Desenvolvimento e Inovação em Dispositivos Multifuncionais (GDDM), pelo apoio durante as análises, discussões científicas e pelos momentos de descontração, que tornaram esta caminhada mais leve e enriquecedora.

Aos amigos e colegas que me acompanharam durante essa jornada, sempre me motivando nos momentos de dificuldade e comemorando as conquistas ao meu lado.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho, o meu mais sincero e profundo obrigado.

O único lugar onde o sucesso
vem antes do trabalho é no
dicionário.

Albert Einstein.

RESUMO

As perovskitas de alta entropia, compostas por múltiplos elementos no mesmo sítio cristalográfico, têm gerado crescente interesse devido à sua notável estabilidade térmica e química, além das propriedades funcionais aprimoradas, como alta resistência elétrica e elevadas constantes dielétricas. Esses materiais têm se mostrado promissores para aplicações tecnológicas como, por exemplo, condutores de íons, catalisadores, dielétricos de alta permissividade e células de combustível. Embora as perovskitas de alta entropia apresentem grande potencial, ainda existem desafios relacionados à síntese, à estabilização de fases únicas e à compreensão do seu comportamento elétrico e magnético. Este trabalho investiga a síntese e as propriedades dielétricas e magnéticas de perovskitas contendo múltiplos elementos no sítio *A* da estrutura com fórmula genérica ABO_3 , com o objetivo de compreender melhor os efeitos da entropia configuracional na estabilidade de novas fases e como isso afeta suas propriedades funcionais. Foram sintetizados dois materiais: um contendo quatro elementos (4E) e outro contendo cinco elementos (5E) no sítio *A*, ambos com ferro no sítio *B*. As amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) combinada à espectroscopia de energia dispersiva (EDS), espectroscopia de impedância e magnetometria de amostra vibrante (VSM). A síntese do material 4E não foi bem-sucedida, resultando em múltiplas fases devido à insuficiência de entropia configuracional. Por outro lado, o material 5E apresentou uma solução sólida de fase única, com distribuição homogênea dos elementos confirmada por MEV/EDS. A espectroscopia de impedância revelou alta resistência elétrica e constante dielétrica, enquanto as medidas magnéticas indicaram um ciclo de histerese característico. A entropia configuracional desempenhou um papel crucial na estabilização das fases únicas das perovskitas sintetizadas, indicando que essa abordagem tem grande potencial, especialmente no que diz respeito à modulação de propriedades elétricas e magnéticas.

Palavras-chave: Alta entropia, Perovskitas, Propriedades dielétricas, Propriedades magnéticas.

ABSTRACT

High-entropy perovskites, composed of multiple elements in the same crystallographic site, have generated increasing interest due to their remarkable thermal and chemical stability, in addition to their enhanced functional properties, such as high electrical resistance and high dielectric constants. These materials have shown promise for technological applications such as ion conductors, catalysts, high-permittivity dielectrics and fuel cells. Although high-entropy perovskites show great potential, there are still challenges related to their synthesis, stabilization of single phases and understanding of their electrical and magnetic behavior. This work investigates the synthesis and dielectric and magnetic properties of perovskites containing multiple elements in the *A* site of the structure with generic formula ABO_3 , with the aim of better understanding the effects of configurational entropy on the stability of new phases and how this affects their functional properties. Two materials were synthesized: one containing four elements (4E) and another containing five elements (5E) in the *A* site, both with iron in the *B* site. The samples were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) combined with energy dispersive spectroscopy (EDS), impedance spectroscopy, and vibrating sample magnetometry (VSM). The synthesis of material 4E was unsuccessful, resulting in multiple phases due to insufficient configurational entropy. On the other hand, material 5E presented a single-phase solid solution, with homogeneous element distribution confirmed by SEM/EDS. Impedance spectroscopy revealed high electrical resistance and dielectric constant, while magnetic measurements indicated a characteristic hysteresis loop. Configurational entropy played a crucial role in stabilizing the single phases of the synthesized perovskites, indicating that this approach has great potential, especially with regard to modulating electrical and magnetic properties.

Keywords: High entropy, Perovskites, Dielectric properties, Magnetic properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Representação da estrutura perovskita. Os elementos do sítio A, B e X estão representados em verde, preto e vermelho, respectivamente. . . .	16
Figura 2.1 – Representação dos parâmetros de rede a , b , c , α , β e γ , e dos eixos de referência de uma célula unitária.	20
Figura 2.2 – Geometrias das células unitárias dos sete sistemas cristalinos e relação entre os parâmetros de rede de cada um deles.	21
Figura 2.3 – Ciclo de histerese de um material ferromagnético.	27
Figura 2.4 – Organização dos <i>spins</i> para diferentes tipos de ordem magnética. . . .	28
Figura 2.5 – Desvio do comportamento antiferromagnético ideal.	28
Figura 2.6 – Esquema de uma interação de super troca.	29
Figura 3.1 – Reflexão de raios X por planos cristalinos.	35
Figura 3.2 – Diferença de caminho óptico entre dois raios que incidem em planos paralelos.	36
Figura 3.3 – Esquema de um difratômetro, no qual S representa a amostra, O é um eixo de rotação perpendicular ao plano da página, T é a fonte de raios X, C é o contador que detecta os feixes difratados e θ é o ângulo de rotação da amostra	37
Figura 3.4 – Esquema de um magnetômetro de amostra vibrante.	38
Figura 3.5 – Circuito com uma fonte de corrente alternada V e um componente genérico A percorrido por uma corrente elétrica i	39
Figura 3.6 – Circuito RLC em série.	40
Figura 3.7 – Diagrama fasorial de uma corrente senoidal.	41
Figura 3.8 – Circuito RC em paralelo.	43
Figura 3.9 – Curvas de Z' e Z'' em função da frequência para um circuito RC paralelo com $R = 10\text{ k}\Omega$ e $C = 1\text{ }\mu\text{F}$	44
Figura 3.10–Representação da impedância no plano complexo.	45
Figura 3.11–Imagem da superfície de um polímero obtida por meio da microscopia eletrônica de varredura	46
Figura 3.12–Espectro de energia dispersiva mostrando os picos da radiação $K\alpha$ e da radiação $K\beta$ do ferro.	47
Figura 3.13–Mapas de distribuição elementar dos elementos Ni e Zr, obtidos por espectroscopia de dispersão de energia (EDS). As imagens representam a distribuição espacial desses elementos na amostra.	47
Figura 5.1 – Balança analítica Marte, modelo AUW220D.	52
Figura 5.2 – Moinho planetário Retsch, modelo PM100.	52
Figura 5.3 – Difratômetro Shimadzu, modelo XRD-7000.	53

Figura 6.1 – Difractogramas da amostra 4E calcinada no ar a 1100 °C, 1200 °C e 1250 °C por 3 horas.	56
Figura 6.2 – Difractograma das amostras 5E, calcinadas no ar a 1100 °C, 1150 °C e 1200 °C por 3 horas.	57
Figura 6.3 – Difractograma da amostra 5EC, calcinada a 1200 C° com a amostra coberta com um cadinho de alumina.	58
Figura 6.4 – Imagem de topografia da amostra de 5E calcinada a 1200 °C por 3 horas obtida pela detecção de elétrons secundários no microscópio eletrônico de varredura.	59
Figura 6.5 – Mapeamento obtido por espectroscopia de dispersão de energia da amostra de 5E, calcinada a 1200 °C no ar.	60
Figura 6.6 – (a) Parte real e (b) Parte imaginária da impedância em função da frequência da amostra 5EC.	62
Figura 6.7 – (a) Parte real e (b) Parte imaginária da constante dielétrica em função da frequência da amostra 5EC.	62
Figura 6.8 – Gráfico da condutividade AC em função da frequência para a amostra 5EC à temperatura ambiente.	63
Figura 6.9 – Gráfico da tangente de perda dielétrica $tgd(\delta)$ da amostra 5EC em função da frequência.	63
Figura 6.10–Parte imaginária da impedância (Z'') em função da parte real (Z') para a amostra 5EC, à temperatura ambiente.	63
Figura 6.11–Magnetização em função do campo magnético externo aplicado para a amostra 5EC à temperatura ambiente.	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Condutividade elétrica de alguns materiais à temperatura ambiente. . .	22
Tabela 2.2 – Valor da constante dielétrica de alguns materiais. Quando não especificado, os valores de pressão e temperatura são, respectivamente, 1 atm e 20 °C.	25
Tabela 2.3 – Relação entre a variação da energia livre de Gibbs e as transformações.	33
Tabela 2.4 – Relação entre os sinais de ΔH , ΔS , ΔG e a espontaneidade das transformações.	33
Tabela 3.1 – Relação entre as imitâncias.	45
Tabela 5.1 – relação dos reagentes usados para a síntese, bem como a marca e a pureza da cada um.	52
Tabela 6.1 – Raios iônicos dos elementos utilizados na síntese das amostras. Foram considerados os valores correspondentes à coordenação 12 em íons metálicos.	55
Tabela 6.2 – Porcentagem de ferro, lantânio, gadolínio, disprósio, érbio e bismuto na amostra 5E.	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

4E	$\text{Bi}_{0,25}\text{Dy}_{0,25}\text{Er}_{0,25}\text{La}_{0,25}\text{FeO}_3$
5E	$\text{Bi}_{0,20}\text{Dy}_{0,20}\text{Er}_{0,20}\text{Gd}_{0,20}\text{La}_{0,20}\text{FeO}_3$
5EC	$\text{Bi}_{0,20}\text{Dy}_{0,20}\text{Er}_{0,20}\text{Gd}_{0,20}\text{La}_{0,20}\text{FeO}_3$ calcinada com amostra coberta
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Energia
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
UEM	Universidade Estadual de Maringá

SUMÁRIO

Lista de Figuras	10
Lista de tabelas	12
1 INTRODUÇÃO	15
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1 Materiais cristalinos	19
2.2 Propriedades Elétricas	21
2.2.1 Materiais dielétricos na presença de campos elétricos	23
2.3 Propriedades magnéticas	26
2.4 Síntese por reação em estado sólido e moagem em altas energias	29
2.5 Entropia e transformações espontâneas	30
3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS	34
3.1 Difração de raios X e determinação da estrutura cristalina	34
3.2 Magnetometria de amostra vibrante (VSM)	37
3.3 Espectroscopia de impedância	38
3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura e espectroscopia de energia dispersiva	45
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	48
4.1 Materiais de Alta Entropia	48
4.1.1 Perovskitas de Alta Entropia	50
5 METODOLOGIA	52
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
6.1 Difração de raios X	55
6.2 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão de Energia	59
6.3 Medidas de Espectroscopia de Impedância	61
6.4 Medidas de Magnetometria de Amostra Vibrante	64
7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	66
 Referências	 67

1 INTRODUÇÃO

Os seres humanos manuseiam materiais desde a antiguidade. Inicialmente, o acesso era restrito apenas a componentes que existiam de forma natural: pedra, madeira, argila, peles, etc. A habilidade de produzir e manipular materiais para suprir as necessidades dos indivíduos foi tão importante historicamente, que alguns períodos da história das civilizações antigas foram classificados de acordo com determinados materiais que eram manipulados: Idade da Pedra, Idade do Bronze, Idade do Ferro. Ao longo do tempo, novas técnicas para produzir materiais com propriedades melhores do que as dos materiais naturais foram descobertas e os seres humanos passaram a manipular, por exemplo, cerâmicas e vários metais, cujas propriedades podiam ser modificadas mediante tratamentos térmicos ou por meio da adição de outras substâncias [1].

Existe uma relação entre propriedades e elementos estruturais, cuja compreensão permitiu o desenvolvimento de diversos novos materiais, cada um com características específicas para determinada aplicação [1]. Nesse contexto, um método muito utilizado para modificar as propriedades é a substituição química, que baseia-se numa combinação de raios iônicos em conjunto com princípios geométricos para alterar a composição. Esse método permite prever novas estruturas e fases estáveis, fornecendo um excelente recurso para diversificar e moldar as características conforme as necessidades [2].

A modificação das propriedades de um material pode ser realizada introduzindo desordens ou defeitos. O silício puro, por exemplo, não tem tantas aplicações tecnológicas, porém, com a adição de impurezas, ele passa a exibir propriedades que são empregadas em diversos dispositivos eletrônicos usados na tecnologia moderna [3]. Um metal pode ter a resistência mecânica e a resistência à corrosão aumentadas com a adição de pequenas quantidades de átomos a sua estrutura cristalina [4]. Materiais cerâmicos, por sua vez, podem ter propriedades elétricas e magnéticas modificadas [5].

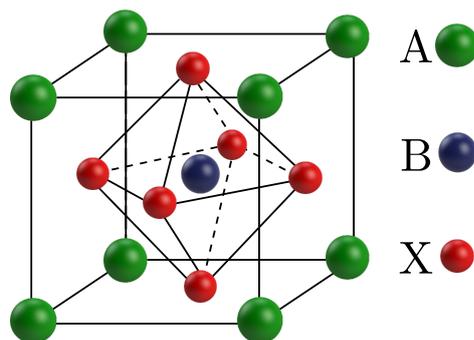
Ao modificar a composição de um material na busca de modificar suas propriedades, deve-se atentar a alguns detalhes, principalmente no caso dos sólidos cristalinos. Caso se deseje manter a mesma estrutura cristalina ao substituir um átomo por outro, o tamanho relativo dos componentes não deve diferir entre si em mais de cerca de 15% (com relação ao menor raio). Outro fator relevante está relacionado à valência, pois a substituição de um elemento por outro, mantendo a mesma estrutura, ocorre mais facilmente quando os átomos são isovalentes, já que isso facilita a manutenção da neutralidade elétrica do material [6]. No entanto, também é possível realizar substituições envolvendo íons com estados de valência distintos, desde que a neutralidade de carga seja assegurada por algum mecanismo compensatório [7].

Estudos em materiais têm sido realizados por diversos pesquisadores ao longo do mundo, fato que proporcionou o desenvolvimento de novas tecnologias e a melhoria de outras já existentes. Uma propriedade com grande potencial tecnológico é o acoplamento entre propriedades magnéticas e elétricas, fenômeno conhecido como efeito magnetoelétrico. Ele baseia-se numa magnetização espontânea que pode ser reorientada por um campo elétrico ou numa polarização elétrica espontânea que pode ser reorientada por um campo magnético [8]. Uma das possíveis aplicações do efeito magnetoelétrico é a produção de memórias para dispositivos eletrônicos que combinam propriedades ferroelétricas e ferromagnéticas. Como vantagem dessas memórias, podemos citar o fato de que a energia necessária para a escrita de dados pode ser diminuída drasticamente. Essa redução ocorre por causa do uso de uma diferença de potencial ao invés de uma alta corrente elétrica para gravar dados [9].

A aplicação industrial do efeito magnetoelétrico tem sido freada pelo fato desse fenômeno ser usualmente observado a baixas temperaturas ou mediante a aplicação de altos campos elétricos ou magnéticos. Todavia, alguns materiais possuem um acoplamento entre propriedades magnéticas e elétricas à temperatura ambiente. Entre esses materiais encontra-se as perovskitas [10], que representam uma família de compostos com estrutura similar ao CaTiO_3 . A descoberta desse tipo de estrutura é atribuída a Lev Perovski em 1792 e a descrição detalhada foi fornecida pela primeira vez por Wenk e Bulakh em 1926. Materiais pertencentes à família das perovskitas possuem a fórmula genérica ABX_3 , em que A e B representam cátions de tamanhos diferentes, e X um ânion que forma ligações com ambos os cátions [11].

A Fig. 1.1 ilustra a estrutura cristalina das perovskitas. O sítio A possui elementos com raios iônicos maiores e normalmente é composto por metais alcalinos, alcalino-terrosos ou terras-raras divalentes. O sítio B é formado por metais de transição (ferro, cobalto, manganês, cromo etc.), que possuem raios iônicos menores. O sítio X pode ser composto por oxigênio, haletos, sulfetos ou nitretos [11].

Figura 1.1 – Representação da estrutura perovskita. Os elementos do sítio A , B e X estão representados em verde, preto e vermelho, respectivamente.



A estrutura perovskita ideal é cúbica, mas pode haver algumas variações, a depender

do tamanho e das propriedades dos cátions nos sítios A e B. Dependendo da temperatura e da pressão, simetrias tetragonal, ortorrômbica e romboédrica são possíveis, o que pode ocasionar diferentes propriedades e aplicações [12]. Existe uma série de compostos com estrutura perovskita: CaTiO_3 , SrTiO_3 , NaNbO_3 , KMgF_3 , LaAlO_3 etc., cujo raio iônico dos seus componentes estão numa proporção de tamanho bem específica, determinada pela Eq. 1.1, com $0,8 < \alpha < 1,0$:

$$R_A + R_X = \alpha \cdot \sqrt{2}(R_B + R_X), \quad (1.1)$$

na qual R_A , R_X e R_B são, respectivamente, os raios iônicos dos elementos do sítio A, X e B. Esse intervalo está associado à formação de estruturas perovskitas cúbicas ou distorcidas. Quando α está próximo de 1, a estrutura é cúbica ideal, quando aproxima de 0,8, a estrutura tende a distorcer, formando estruturas como perovskitas ortorrômbicas ou romboédricas. O isomorfismo é mantido quando os raios dos átomos não diferem entre si em cerca de 15% com relação ao menor raio. A substituição de uma ou mais espécies atômicas numa rede perovskita mantém a estrutura inalterada, desde que os limites sejam respeitados [6].

A substituição parcial ou total de cátions ou ânions na rede cristalina de uma perovskita provoca alterações nos arranjos cristalográficos, levando a mudanças na disposição espacial dos átomos na rede cristalina, afetando a simetria e as dimensões da célula unitária. Essas mudanças desempenham um papel crucial na determinação das propriedades fundamentais das perovskitas, como estabilidade e propriedades eletrônicas e ópticas. Conseqüentemente, ao modificar os arranjos cristalográficos, é possível ajustar e otimizar propriedades como banda proibida, mobilidade de carga e absorção de luz, tornando esses materiais altamente versáteis para diversas aplicações tecnológicas [12].

As perovskitas estão entre as famílias de óxidos mais estudadas pois, além de apresentar inúmeras propriedades, podem acomodar diversos elementos da tabela periódica. Algumas perovskitas apresentam ordenamento antiferromagnético, ferroeletricidade e acoplamento magnetoelétrico à temperatura ambiente, podem ser aplicadas em dispositivos para armazenamento de informações, sensores e atuadores [13]. Elas também podem ser empregadas em células de combustível de cerâmica [14], condutores de íons [15], dielétricos com alta permissividade [16] e materiais multiferróicos [17].

Uma abordagem que tem ganhado força na comunidade científica é a produção de novos materiais mediante o aumento da entropia configuracional. Essa ideia surgiu a partir da produção de ligas metálicas com vários componentes [4] e foi estendida para outros tipos de materiais, incluindo materiais cerâmicos. A estrutura perovskita tem uma grande flexibilidade para formar compostos de alta entropia por conta dos dois sítios (sítio A e B) da sub-rede catiônica [18]. Nesse tipo de estrutura, o aumento da entropia configuracional

pode aumentar a polarização espontânea [19], proporcionar excelente condutividade elétrica e desempenho eletroquímico [20], e diminuir ou aumentar a condutividade térmica.

Este trabalho tem como objetivo a síntese de perovskitas mediante incremento da entropia configuracional no sítio *A*. Foi usada como protótipo a ferrita de bismuto (BiFeO_3), na qual o bismuto foi substituído por uma composição equimolar contendo 4 ou 5 elementos, incluindo o próprio bismuto. Os outros cátions utilizados foram de terras raras, pois estes elementos possuem raios iônicos e propriedades físicas e químicas semelhantes, o que pode favorecer sua incorporação no mesmo sítio cristalográfico. No processo de síntese, usou-se moagem em altas energias e reação em estado sólido para produzir os compostos. As amostras foram analisadas por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva, espectroscopia de impedância e magnetometria de amostra vibrante.

Inicialmente, serão apresentados conceitos importantes para melhor compreensão deste trabalho, que está organizado da seguinte forma: no CAPÍTULO 2, será apresentada uma fundamentação teórica tratando dos materiais cristalinos, das propriedades elétricas e magnéticas, do processo de síntese por reação em estado sólido, moagem em altas energias e a relação entre entropia e reações químicas. O CAPÍTULO 3 abordará sucintamente as seguintes técnicas de caracterização: difração de raios X, magnetometria de amostra vibrante, espectroscopia de impedância, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva.

No CAPÍTULO 4, é apresentada uma revisão bibliográfica tratando dos materiais de alta entropia, dando ênfase às perovskitas. O CAPÍTULO 5 trata da metodologia experimental utilizada no trabalho, o que inclui o processo de síntese e as caracterizações efetuadas. O CAPÍTULO 6 trata dos resultados obtidos e das discussões. Por fim, o CAPÍTULO 7 apresenta as conclusões e perspectivas futuras.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo apresenta os fundamentos teóricos essenciais para a compreensão dos temas abordados neste trabalho. Inicialmente, serão introduzidos conceitos relacionados a materiais e estruturas cristalinas, com foco na descrição da organização atômica e das redes cristalinas. Em seguida, serão discutidas as propriedades elétricas de diferentes classes de materiais, como isolantes, condutores e semicondutores, destacando os mecanismos subjacentes ao transporte de carga elétrica e suas aplicações tecnológicas no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos.

O capítulo também inclui uma análise das propriedades magnéticas dos materiais, examinando fenômenos como ferromagnetismo, paramagnetismo e diamagnetismo. Na sequência, será explorada a síntese de materiais por reações em estado sólido, um método amplamente utilizado na obtenção de compostos cristalinos e cerâmicos. Adicionalmente, será apresentada a técnica de moagem em altas energias, destacada por sua capacidade de produzir pós ultrafinos, modificar propriedades estruturais e proporcionar a formação de novos materiais com características aprimoradas.

Por fim, será abordada a relação entre a entropia e os processos espontâneos, fornecendo uma perspectiva termodinâmica fundamental para compreender a estabilidade e a evolução dos sistemas materiais. Essa discussão faz uma conexão dos conceitos apresentados com os resultados alcançados ao final do trabalho, estabelecendo uma base teórica fundamental para a interpretação dos dados experimentais.

2.1 MATERIAIS CRISTALINOS

De maneira genérica, os materiais encontram-se na natureza basicamente em três estados de agregação: sólido, líquido e gasoso. Nos sólidos, as partículas estão dispostas segundo uma determinada ordem e com pouca liberdade de movimento. Nos gases, os constituintes básicos ¹ estão distribuídos ao acaso e possuem um movimento desordenado. Os líquidos possuem partículas distribuídas no espaço, porém com uma regularidade mais baixa e maior liberdade de movimento do que os sólidos [21]. Do ponto de vista tecnológico, cientistas e engenheiros recorrem aos sólidos, na maior parte dos casos, para produção de materiais usados em aplicações [22].

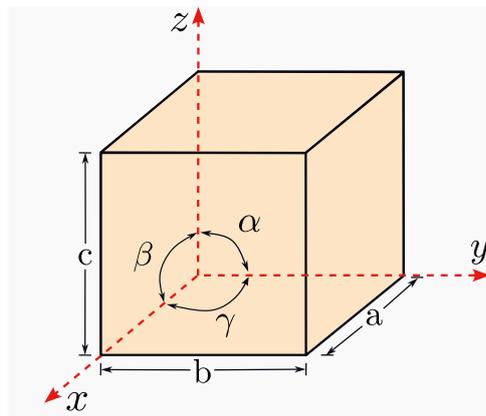
No caso dos sólidos, dependendo do modo como os átomos estão dispostos, podemos ter uma estrutura cristalina, que possui um padrão periódico de longo alcance, ou um sólido

¹ É importante frisar que toda porção de matéria é formada por átomos que podem estar tanto isolados quanto na forma de moléculas ou íons.

amorfo, caso não possua tal padrão [23]. Os materiais que possuem estrutura cristalina são denominados cristais. Neles, a menor unidade de repetição que descreve completamente a estrutura é denominada célula unitária [24]. Todas as posições dos átomos podem ser determinadas por meio de translações dos comprimentos da célula unitária ao longo de cada uma das suas arestas. Metais, diversas cerâmicas e alguns polímeros satisfazem essas condições [1].

Existem muitas estruturas cristalinas possíveis, todavia, elas podem ser agrupadas de acordo com as configurações das células unitárias. Com o objetivo de descrevê-las, é estabelecido um sistema de coordenadas xyz conforme representado na Figura 2.1, cuja origem está localizada em um dos vértices da célula unitária. Os eixos x , y e z se estendem a partir da origem e cada um deles coincide com uma das três arestas do paralelepípedo. Uma célula unitária caracteriza-se pelas medidas dos parâmetros da rede cristalina, que correspondem aos comprimentos a , b e c , das arestas, e aos ângulos α (entre b e c), β (entre a e c) e γ , entre a e b [1].

Figura 2.1 – Representação dos parâmetros de rede a , b , c , α , β e γ , e dos eixos de referência de uma célula unitária.

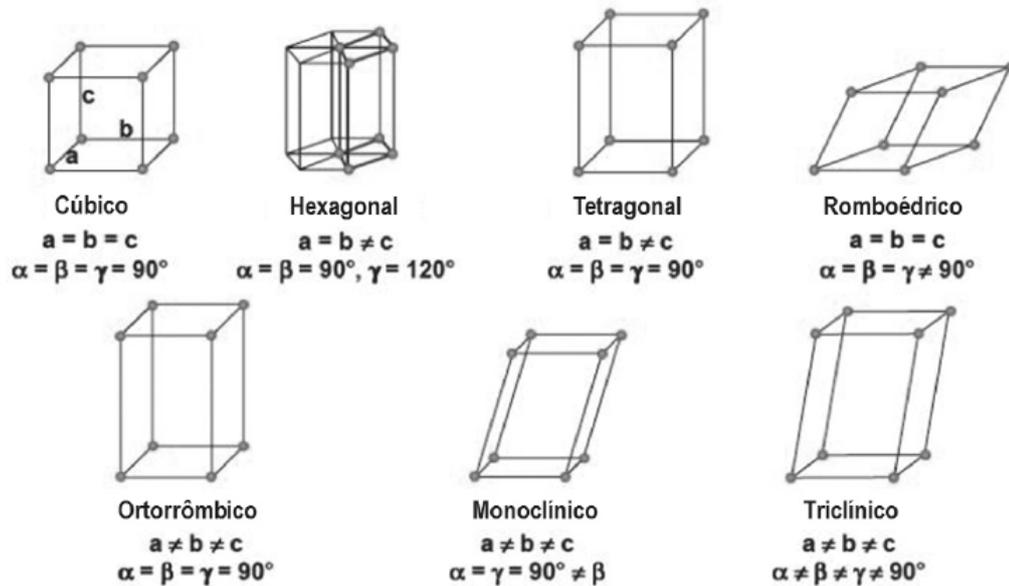


Fonte: CALLISTER; RETHWISCH, 2012

O modo como os átomos ou íons estão dispostos nos cristais pode ser descrito por sete sistemas cristalinos: cúbico, hexagonal, tetragonal, romboédrico (também chamado de trigonal), ortorrômbico, monoclinico e triclinico. A Figura 2.2 ilustra a relação entre os parâmetros de rede dos sistemas cristalinos e a geometria das células unitárias. A diferença entre cada um deles está nas relações entre os parâmetros de rede, ou seja, entre o tamanho das arestas e os ângulos formados entre elas [24].

As estruturas cristalinas ilustradas na Figura 2.2 representam uma estrutura simplificada e idealizada com o intuito de compreender princípios importantes do comportamento dos sólidos. Os cristais reais, todavia, possuem um grande número de defeitos e imperfeições que afetam suas propriedades. Entre os defeitos mais comuns temos a ausência de um átomo em uma determinada região e também as impurezas, que ocorrem quando um

Figura 2.2 – Geometrias das células unitárias dos sete sistemas cristalinos e relação entre os parâmetros de rede de cada um deles.



Fonte: SIMÊNCIO, 2016

átomo diferente substitui um dos átomos presentes na estrutura cristalina ou se encaixa em algum interstício da célula unitária [24].

Outro defeito muito comum é o contorno de grão, que é uma região que separa dois cristais com diferentes orientações cristalográficas. Grande parte dos sólidos é policristalina, pois são compostos por pequenos cristais denominados grãos. A orientação cristalográfica varia de grão para grão e existem desajustes na região onde dois grãos se encontram. Na região dos contornos de grão existe um arranjo desordenado de átomos e a ausência de uma ligação regular [1].

2.2 PROPRIEDADES ELÉTRICAS

Existem vários tipos de material, mas nem todos têm o mesmo comportamento na presença de um campo elétrico [25]. Quando um material é submetido a um campo elétrico, podemos observar comportamentos que dependem da natureza do material. Por exemplo, aplicando a mesma diferença de potencial a uma barra de cobre e outra de vidro com as mesmas dimensões, teremos resultados muito diferentes. Podemos verificar essa diferença por meio da resistência elétrica R , que indica a dificuldade com relação à passagem de uma corrente elétrica. Essa grandeza é definida pela Eq. 2.1, conhecida como lei de Ohm:

$$R = \frac{V}{i}, \quad (2.1)$$

na qual V é a diferença de potencial e i é a corrente elétrica [26].

O valor de R , depende da geometria da amostra: aumenta com o comprimento e diminui com a área da seção transversal [27]. Para muitos materiais, entretanto, ela é independente da corrente elétrica. Se quisermos tratar de um determinado material usamos a resistividade elétrica ρ , que não depende da geometria e está relacionada a R pela expressão

$$\rho = R \frac{A}{l}, \quad (2.2)$$

na qual l é a distância entre dois pontos onde a diferença de potencial é aplicada e A é a área da seção transversal perpendicular à direção da corrente [1].

Para especificar a natureza elétrica de um material e indicar a facilidade com que ele é capaz de conduzir corrente elétrica, usamos a condutividade σ , que é expressa pela Eq. 2.3 e corresponde ao inverso da resistividade:

$$\sigma = \frac{1}{\rho}. \quad (2.3)$$

No caso dos materiais sólidos, tomando como base a condutividade, eles podem ser classificados como condutores, semicondutores ou isolantes [1]. A Tab. 2.1 apresenta os valores da condutividade elétrica para alguns materiais à temperatura ambiente.

Tabela 2.1 – Condutividade elétrica de alguns materiais à temperatura ambiente.

Faixa de condução	Material	Condutividade $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$
Condutores	Alumínio (recozido)	$35,36 \times 10^6$
	Cobre (padrão recozido)	$58,00 \times 10^6$
	Ferro	$10,30 \times 10^6$
	Aço (fio)	$5,71 - 9,35 \times 10^6$
Semicondutores	Germânio (alta pureza)	2,0
	Silício (alta pureza)	$0,40 \times 10^{-3}$
	Sulfeto de chumbo	38,4
Isolantes	Óxido de alumínio	$10^{-10} - 10^{-12}$
	Vidro borossilicato	10^{-13}
	Polietileno	$10^{-13} - 10^{-15}$
	Náilon 66	$10^{-12} - 10^{-13}$

Para que haja condução de eletricidade, é necessário o movimento de portadores de carga, entre os quais o mais simples é o elétron. Todavia, o transporte de cargas ao longo dos materiais também pode ser realizado por lacunas eletrônicas (também conhecidas como buracos) e íons. As lacunas caracterizam-se pela ausência de um elétron em uma nuvem eletrônica, o que dá a ela uma carga positiva com relação a sua vizinhança. No caso

dos íons, temos os cátions como portadores de carga positiva e ânions como portadores de carga negativa [27].

A mobilidade de cargas varia para diferentes materiais. Se os portadores de carga forem cátions ou ânions, teremos a condutividade iônica, que corresponde a um movimento efetivo dos íons em um determinado sentido. Esse tipo de condutividade costuma ser baixa nos sólidos, mas aumenta em temperaturas elevadas em virtude da maior mobilidade dos íons [5]. Em todos os condutores, semicondutores e alguns isolantes, a condução elétrica ocorre somente por meio de elétrons. Apesar dessas cargas terem maior mobilidade do que os íons, só participam do processo de condução elétrons que têm energia suficiente, os quais são denominados elétrons livres. A diferença entre condutores, semicondutores e isolantes está no número desses portadores de carga que estão disponíveis e a condutividade elétrica é extremamente dependente disso [1].

O valor da condutividade elétrica dá uma ideia do que ocorrerá com um material quando este se encontra na presença de um campo elétrico. Nos condutores, haverá uma movimentação de cargas elétricas [27]. No caso dos dielétricos, como as cargas estão confinadas a átomos ou moléculas, há pouca liberdade de movimentação. Logo, campos não muito intensos não provocarão uma migração de cargas, mas apenas uma distorção na distribuição delas, que pode ser provocada por dois mecanismos principais: estiramento e rotação [25].

2.2.1 Materiais dielétricos na presença de campos elétricos

Ao aplicarmos um campo elétrico a um material dielétrico, a condução só acontece quando este é submetido a altos campos. Caso contrário, haverá uma redistribuição de cargas e ele sofrerá uma polarização, independentemente de ser composto por átomos neutros, moléculas apolares ou moléculas polares. Como resultado, formam-se inúmeros dipolos que têm seu momento dipolar elétrico \vec{p} orientado na direção do campo. Considerando um volume V específico desse material, definimos a polarização \vec{P} como a soma de todos os momentos de dipolo dentro desse volume, dividida pelo próprio volume:

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{p}_i. \quad (2.4)$$

Em dielétricos convencionais, a polarização provoca um acúmulo de cargas ligadas ² que produzem um campo no interior do material com sentido oposto ao do campo aplicado. Seja $\rho_p = -\nabla \cdot \vec{P}$ a densidade de carga ligada e ρ_l a densidade de carga livre, teremos, de acordo com a lei de Gauss:

² Cargas ligadas são cargas presas ao material. Elas têm pouca liberdade de movimento.

$$\epsilon_0 \nabla \cdot \vec{E} = \rho_p + \rho_l = -\nabla \cdot \vec{P} + \rho_l \implies \nabla \cdot (\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}) = \rho_l, \quad (2.5)$$

na qual \vec{E} é o campo total e $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{N} \cdot \text{m}^2$ é a permissividade do vácuo. A Eq. 2.5 pode ser escrita como:

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_l, \quad (2.6)$$

em que $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$ é conhecido como deslocamento elétrico. Essa equação é uma forma de expressar a primeira equação de Maxwell, válida para qualquer meio [28].

O grau de polarização depende tanto do campo elétrico aplicado quanto das propriedades das moléculas que constituem um material dielétrico. O comportamento usual é \vec{P} ser zero quando \vec{E} vale zero [29]. Para campos típicos, a polarização é proporcional ao campo aplicado e podemos expressá-la como:

$$\vec{P} = \chi \epsilon_0 \vec{E}, \quad (2.7)$$

em que χ , denominada susceptibilidade dielétrica, é uma constante característica do material. Na Eq. 2.7, o campo \vec{E} é o campo total, que pode ser devido à cargas livres ou à polarização. Para campos muito intensos, aparecem termos não lineares e essa relação deixa de ser válida [25]. Substituindo a Eq. 2.7 na expressão do deslocamento elétrico \vec{D} , teremos:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \epsilon_0 \chi_e \vec{E} = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \vec{E}, \quad (2.8)$$

que pode ser escrita como:

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E}, \quad (2.9)$$

a partir da qual concluímos que \vec{D} também é proporcional a \vec{E} . A constante ϵ é denominada permissividade elétrica do material, que dividida por ϵ_0 , nos dá:

$$\kappa = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}, \quad (2.10)$$

na qual κ é chamada de permissividade relativa ou constante dielétrica. A Tab. 2.2, apresenta o valor da constante dielétrica de alguns materiais:

Alguns materiais dielétricos, como é o caso do titanato de bário (BaTiO_3), possuem em suas células unitárias um centro global de cargas positivas separado do centro global de cargas negativas [27]. Como consequência, há um momento de dipolo elétrico permanente

Tabela 2.2 – Valor da constante dielétrica de alguns materiais. Quando não especificado, os valores de pressão e temperatura são, respectivamente, 1 atm e 20 °C.

Material	Constante dielétrica
Vácuo	1
Hélio	1,000065
Ar (seco)	1,00054
Benzeno	2,28
Diamante	5,7
Silício	11,8
KTaNbO ₃ (0 °C)	34 000

em cada célula unitária e uma polarização espontânea mesmo na ausência de um campo elétrico externo. Isso ocorre porque há uma interação entre dipolos adjacentes, que se alinham na mesma direção [1]. Um dos requisitos para a existência dessa propriedade é que a estrutura cristalina deve ser não centrossimétrica, pois o centro de cargas negativas não deve coincidir com o centro de cargas positivas [30].

Nos materiais ferroelétricos, há uma polarização espontânea que pode ser reorientada por um campo elétrico externo. Nesses materiais, os dipolos estão organizados em domínios, ou seja, regiões onde todos os dipolos estão alinhados na mesma direção. Quando um campo elétrico é aplicado, há um alinhamento dos dipolos dentro dos domínios, aumentando a polarização do material. A polarização em materiais ferroelétricos não desaparece quando o campo externo é removido, o que resulta em um efeito de histerese [31].

O campo interno dos ferroelétricos soma-se ao campo externo, de modo que no interior do material ele seja a soma dos dois campos. Para manter sua capacidade de apresentar uma polarização espontânea, os materiais ferroelétricos devem estar abaixo de uma temperatura crítica chamada temperatura de Curie. Acima dessa temperatura, a energia térmica é suficiente para desorganizar o alinhamento dos dipolos [30].

Certos materiais cerâmicos também podem apresentar piezoelectricidade, que literalmente, corresponde a produção de eletricidade por pressão. Nesses materiais, uma polarização é induzida e surge um campo elétrico mediante a aplicação de forças externas. Quando há uma reversão da força externa, o campo também tem sua direção invertida. Uma das aplicações dessa propriedade é em dispositivos que convertem energia elétrica em deformações mecânicas ou vice-versa [1].

2.3 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

As primeiras observações do magnetismo ocorreram na região da Magnésia, na Grécia Antiga. Os pastores perceberam que uma rocha, hoje conhecida como magnetita

(Fe_3O_4), possuía a capacidade de atrair pedaços de ferro [32]. A existência dessa propriedade pode ser explicada da seguinte forma: quando um elétron encontra-se num átomo, essa partícula subatômica apresenta dois momentos de dipolo magnético. Um está associado ao movimento orbital dos elétrons e o outro ao *spin* eletrônico, que se somam vetorialmente. As propriedades magnéticas emergem da soma vetorial de todos esses momentos de dipolo magnético [26]. Seja \vec{m}_i um momento de dipolo magnético presente numa amostra de volume V , definimos a magnetização \vec{M} por:

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{m}_i, \quad (2.11)$$

que expressa a soma dos momentos de dipolo magnético no volume V dividido por esse volume [32].

As propriedades magnéticas podem ser classificadas em três tipos básicos: diamagnetismo, paramagnetismo e ferromagnetismo. Nos materiais diamagnéticos, o momento magnético total é zero (assim como o de cada átomo) quando não há campo magnético aplicado. Na presença de um campo magnético externo, entretanto, esses materiais apresentam um momento dipolar magnético com sentido oposto ao do campo aplicado, que desaparece quando há a remoção deste. Essa propriedade existe em todos os materiais, mas é tão fraca que não é observada caso haja uma das outras propriedades. Um material diamagnético, portanto, é aquele que apresenta apenas propriedades diamagnéticas [26].

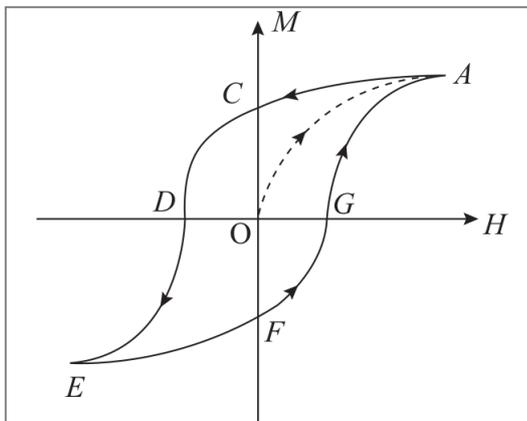
Nos materiais paramagnéticos, cada átomo possui um momento de dipolo magnético diferente de zero. Todavia, por causa da agitação térmica, há uma distribuição aleatória desses momentos, resultando num momento magnético total igual a zero. Esses materiais só apresentam uma magnetização resultante quando são submetidos a um campo magnético externo, que provoca um alinhamento parcial dos dipolos e surge um campo magnético adicional que se soma ao campo aplicado. Esse efeito, assim como no diamagnetismo, é fraco e temporário [33].

O ferromagnetismo é caracterizado pela presença de um momento magnético total diferente de zero, mesmo com a agitação térmica. Isso ocorre porque os *spins* dos elétrons de um átomo apresentam uma forte interação com os *spins* dos elétrons de átomos vizinhos, proporcionando um alinhamento dos momentos magnéticos. Nesses materiais, há um magnetismo permanente e a magnetização aumenta drasticamente quando um campo externo é aplicado [26].

A magnetização dos materiais paramagnéticos e a dos diamagnéticos varia linearmente com o campo aplicado, sendo a destes negativa e a daqueles positiva [27]. Nos materiais ferromagnéticos, além da magnetização ser positiva e várias ordens de grandeza maior, ela não apresenta uma relação linear com o campo aplicado. Isso está ilustrado na Fig. 2.3, que apresenta uma curva da magnetização \vec{M} em função do campo aplicado \vec{H}

denominada ciclo de histerese.

Figura 2.3 – Ciclo de histerese de um material ferromagnético.

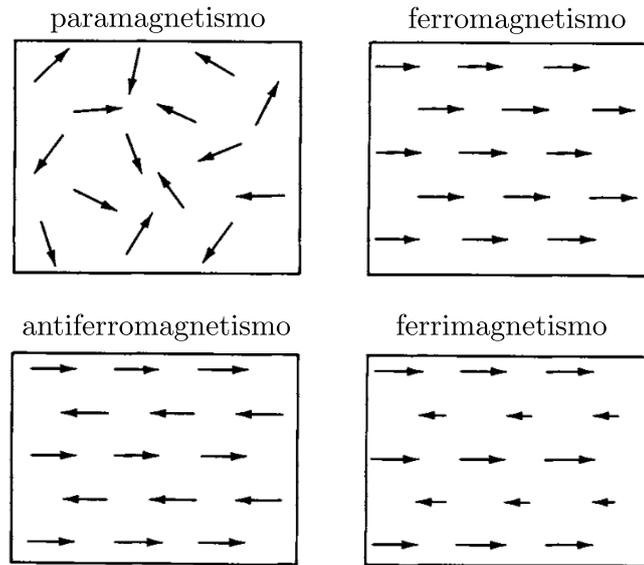


No ciclo de histerese da Fig. 2.3, o material está inicialmente desmagnetizado em O . Ao aumentar o campo, a magnetização cresce e atinge um patamar em A , permanecendo praticamente constante. Diminuindo \vec{H} a partir de A , \vec{M} não volta pelo mesmo caminho, alcançando C , onde o campo aplicado é zero mas a magnetização não. O valor de \vec{M} nesse ponto é denominado magnetização residual, fenômeno conhecido como remanência. Ao inverter o sentido de \vec{H} , \vec{M} se anula no ponto D , cujo valor do campo é chamado de coercividade do material. Aumentando o módulo de \vec{H} , a magnetização atinge um valor de saturação no ponto E . Diminuindo novamente o campo, haverá uma magnetização residual em F . Mudando o sentido do campo, a amostra apresentará coercividade e G e voltará ao ponto A , do qual o ciclo poderá ser reiniciado [29].

Nos materiais ferromagnéticos há um momento magnético espontâneo, mesmo na ausência de campos magnéticos externos. Isso ocorre porque eles possuem, internamente, uma interação que tende a alinhar paralelamente os momentos magnéticos do material. A agitação térmica, entretanto, tende a desalinhar-los. A magnetização espontânea desaparece acima de uma temperatura, representada por T_c , denominada temperatura de Curie. O valor de T_c separa a fase paramagnética da ferromagnética [34]. Também existem casos em que os momentos magnéticos tendem a se alinhar antiparalelamente. Se a magnitude desses momentos forem iguais, teremos o antiferromagnetismo e nenhuma magnetização macroscópica é observada; caso as magnitudes sejam diferentes, teremos o ferrimagnetismo, com uma magnetização diferente de zero [35]. A configuração dos momentos magnéticos dos diferentes tipos de comportamento magnético estão esquematizados na Fig. 2.4.

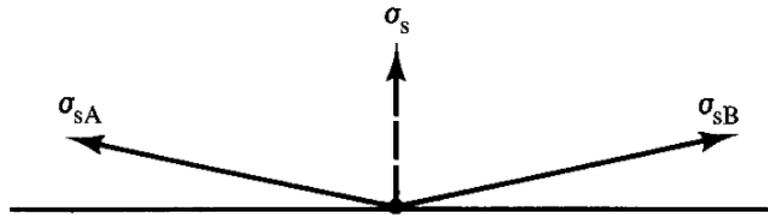
A maioria dos materiais antiferromagnéticos são compostos iônicos e possuem uma temperatura crítica denominada temperatura de Néel (T_N), acima da qual eles se comportam como paramagnéticos. Em muitos casos, T_N fica muito abaixo da temperatura ambiente. O comportamento antiferromagnético nem sempre é ideal: em alguns casos, existem duas subredes magnéticas nas quais os momentos magnéticos de *spin* sofrem

Figura 2.4 – Organização dos *spins* para diferentes tipos de ordem magnética.



Fonte: Nesbitt e Wernick [36].

Figura 2.5 – Desvio do comportamento antiferromagnético ideal.

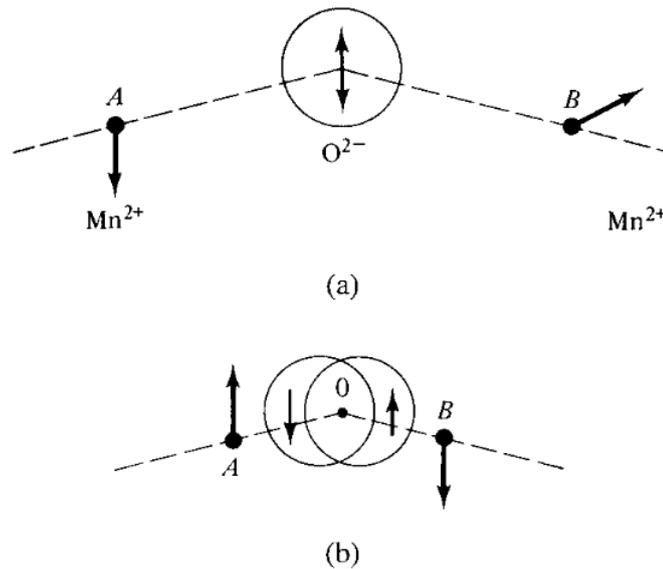


Fonte: Cullity [35].

pequenos desvios deixando de ser completamente antiparalelos, resultando numa magnetização diferente de zero. A Fig. 2.5, na qual σ_{sA} representa o momento magnético do sítio A , σ_{sB} representa o momento magnético do sítio B e σ_s representa o momento magnético resultante, ilustra esse comportamento. Substâncias com esse comportamento apresentam uma curva de histerese que não sofre saturação. Exemplos de materiais que apresentam esse comportamento à temperatura ambiente são α - Fe_2O_3 (hematita) e ortoferritas de terras raras, que possuem fórmula genérica RFeO_3 , na qual R é um elemento terra rara [35].

A origem do antiferromagnetismo nos sólidos iônicos pode ser explicada por um mecanismo denominado troca indireta, também conhecido como super troca, esquematizado na Fig. 2.6. Dois cátions Mn_{2+} , inicialmente longe, são aproximados de um ânion O_{2-} (Fig. 2.6a). Quando distantes, as direções dos momentos magnéticos de *spin* desses íons não estão relacionadas. O íon de oxigênio não possui momento magnético líquido porque possui suas camadas eletrônicas preenchidas. Imaginemos, entretanto, que os dois elétrons

Figura 2.6 – Esquema de uma interação de super troca.



Fonte: Cullity [35].

da camada mais externa são compostos por duas órbitas sobrepostas, uma com *spin* para cima e outra com *spin* para baixo, como ilustrado na Fig.2.6a. Quando um dos íons de manganês, com *spin* para cima, se aproxima do íon de oxigênio pela esquerda, os *spins* do íon oxigênio são deslocados como ilustrado na Fig. 2.6b, pois *spins* paralelos se repelem. Se o outro íon de manganês se aproximar pela direita, ele será forçado a ter um *spin* para baixo. Essa interação provoca um acomplamento antiparalelo entre *spins* de íons metálicos e é maior quando o ângulo é 180° [35].

2.4 SÍNTESE POR REAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO E MOAGEM EM ALTAS ENERGIAS

Existem diversas técnicas para produzir cerâmicas avançadas. Um método bastante utilizado é o de síntese por reação em estado sólido, que consiste em misturar mecanicamente os reagentes (que em geral são pós) e em seguida submetê-los a um tratamento térmico a fim de obter o material desejado. Esse método é muito utilizado para a produção de materiais cerâmicos, já que tem um custo reduzido e pode ser facilmente executado [37].

Pelo estudo da cinética química, sabemos que toda reação química requer uma energia de ativação. No caso das reações em estado sólido, alguns fatores são fundamentais. Um deles é a temperatura, pois ela tem influencia na quantidade de calor que será transferida para o sistema, o que disponibiliza mais energia para que a reação ocorra mais facilmente. Outro fator de extrema importância é o tamanho das partículas dos reagentes,

pois partículas menores reagem mais rapidamente. Também podemos citar a natureza e o número de pontos de contato das partículas que participam da reação. Como em reações em estado sólido as partículas estão fixas, a evolução do processo depende da extensão do contato inicial entre os reagentes e isso é extremamente dependente do processo de mistura na qual foram submetidos os componentes [10].

Como o tamanho e a quantidade de pontos de contato entre as partículas dos reagentes são determinantes para o sucesso da síntese, é desejável, antes do tratamento térmico, que a mistura formada pelos reagentes seja bem homogênea e com tamanho reduzido das partículas. Tal intento é obtido mediante um processo de moagem, que quando é bem executado, de modo que os materiais sejam misturados até níveis atômicos ou iônicos, pode fazer com que a síntese ocorra a temperaturas mais baixas [38]. Nesse contexto, a cinética de uma reação química pode ser alterada significativamente por uma técnica conhecida como moagem em altas energias. Os precursores são inicialmente misturados na proporção correta e posteriormente colocados junto com o meio de moagem [39].

Na moagem em altas energias, os precursores devem ser colocados em vasos de alta dureza junto com esferas que também devem possuir alta dureza. Em seguida, o sistema é submetido a um movimento vibratório ou rotativo. Nesse processo, as partículas passam por soldagem a frio, fratura, laminação e ressoldagem. Alguns fatores são relevantes. O primeiro deles é o tempo de moagem, que fornecerá os melhores resultados quando as partículas atingirem o tamanho de saturação. Outro parâmetro crucial é a razão entre massa de esferas e massa de amostra; razões muito baixas, reduzem a frequência das colisões, prolongando o tempo necessário para atingir a saturação [40].

2.5 ENTROPIA E TRANSFORMAÇÕES ESPONTÂNEAS

De acordo com a primeira lei da termodinâmica, a energia de um sistema pode ser modificada de duas formas: pelo trabalho realizado e pelas trocas de calor. Isso pode ser representado matematicamente pela Eq. 2.12:

$$\Delta U = q - w, \tag{2.12}$$

em que ΔU é a variação da energia interna do sistema, w o trabalho realizado pelo sistema³ e q o calor recebido ou cedido pelo sistema [41]. Por meio dessa equação, constatamos que

³ De acordo com essa definição, se o sistema realiza trabalho, w é positivo, se o sistema recebe trabalho, w é negativo.

durante uma transformação a energia sempre é conservada. De fato, nunca foi observada nenhuma exceção a essa regra. Como consequência, processos em que não há conservação de energia não podem ocorrer. Todavia, existem processos que, mesmo respeitando a conservação da energia, ocorrem espontaneamente em apenas um sentido, fato que não é explicado pela primeira lei da termodinâmica. Apesar da existência de um sentido favorável, podemos forçar um processo a acontecer no sentido oposto mediante o fornecimento de energia [42].

A existência de um sentido preferencial para os fenômenos foi percebida durante o desenvolvimento da termodinâmica, quando houve uma busca para aumentar o rendimento de máquinas térmicas. Percebeu-se que o calor sempre flui de um corpo mais quente para um corpo mais frio. Essa ideia levou Clausius a introduzir uma função de estado associada ao equilíbrio termodinâmico de um sistema, a qual ele denominou entropia, que é representada pela letra S [41]. Em diversos casos, a variação da entropia dS é a grandeza de interesse. Para defini-la, consideremos um caminho que liga dois estados de equilíbrio termodinâmico i e f , e dQ represente as trocas de calor a uma dada temperatura absoluta T , num processo reversível, que levam o sistema do estado inicial para o estado final. Definimos a variação da entropia dS pela Eq. 2.13:

$$dS = S_f - S_i = \frac{dQ}{T}, \quad (2.13)$$

que ilustra, de forma simples, como calcular a variação de entropia entre dois estados de um sistema, na qual os sinais de dQ e de dS são iguais [43].

Outra maneira de definir a entropia vem da ideia de que essa grandeza está relacionada à quantidade de microestados associados a um determinado estado macroscópico. Um microestado refere-se à configuração (ou estado) das partículas que compõem um sistema. Seja W , denominado probabilidade termodinâmica, o número de modos alternativos em que podemos arranjar as partículas que compõem um determinado estado, definimos a entropia S por meio da Eq. 2.14:

$$S = k \ln W, \quad (2.14)$$

em que k é a constante de Boltzmann. Quando o número de partículas é grande (da ordem do número de Avogadro) a distribuição mais provável é aquela na qual os componentes do sistema estão distribuídos de maneira uniforme e aleatória, tendo, portanto, maior entropia. Experimentalmente, foi constatado que em um sistema termicamente isolado a entropia nunca pode diminuir: ela não varia em processos reversíveis e aumenta durante processos irreversíveis. Essa é uma das formas de enunciar a segunda lei da termodinâmica [42].

Analisando a Eq. 2.14 percebemos que, quando o sistema sofre uma transformação que aumente o número de microestados, teremos também um aumento da entropia. Esse aumento pode ser provocado pelo aumento da temperatura, do volume ou número de partículas. Se tivermos um aumento de volume, as partículas terão mais posições para ocupar. Com o aumento da temperatura, a distribuição das energias cinéticas das partículas se amplia. Por fim, aumentar o número de partículas acrescentará mais maneiras de organizá-las para compor o sistema. Todos esses processos provocam um incremento no número de microestados e, conseqüentemente, da entropia [22].

Se olharmos para os fenômenos naturais (incluindo as transformações químicas), notamos que vários deles tendem a perder energia para sua vizinhança, buscando um estado de menor energia. Essa fato levou Marcellin Berthelot, na década de 1870, a sugerir que as reações espontâneas em sistemas químicos e físicos podem ser determinadas pela perda de energia; segundo essa ideia, todas as variações físicas e químicas espontâneas são exotérmicas. Porém, essa perda nem sempre é suficiente e existem sistemas que absorvem energia, indicando que há outro fator para determinar a direção natural dos processos [22].

Analisando mais de perto os processos espontâneos endotérmicos verificamos que a probabilidade do sistema alcançar estados mais desordenados predomina sobre a tendência de ir para um estado de menor energia. Nesse contexto, a segunda lei da termodinâmica permite identificar o sentido em que ocorrem os processos naturais e determinar a espontaneidade deles por meio do aumento da entropia. Algumas vezes, porém, é difícil usar isso diretamente. Essa dificuldade é contornada por uma função de estado proposta pelo matemático J. Willard Gibbs (1839-1903). Essa função, definida pela Eq. 2.15, é chamada de energia livre de Gibbs G , ou simplesmente, energia livre:

$$G = H - TS, \quad (2.15)$$

em que H é a entalpia, T é a temperatura absoluta e S é a entropia. A entalpia é definida matematicamente pela expressão $H = U + pV$, na qual U é a energia interna, p é a pressão e V é o volume [22].

A energia livre de Gibbs, assim como a entropia, depende apenas do estado do sistema. Para uma mudança de um estado 1 para um estado 2, teremos:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = (H_2 - H_1) - (T_2 S_2 - T_1 S_1) = \Delta H - \Delta(TS). \quad (2.16)$$

Caso a transformação ocorra à temperatura constante, a Eq. 2.16 fica:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S, \quad (2.17)$$

na qual ΔG , ΔH e ΔS são relativos ao sistema. Podemos usar a Eq. 2.17 para estabelecer um critério para prever se uma transformação é espontânea: quando um processo ocorre à temperatura e pressão constantes, a energia livre de Gibbs diminui. Essa equação estabelece dois fatores que determinarão se um processo será espontâneo: a tendência a um estado de menor energia (ΔH negativo) ou a um estado de maior desordem (ΔS positivo). A Tab. 2.3 apresenta a relação entre a variação da energia livre de Gibbs e as transformações espontâneas e na Tab. 2.4 temos a relação entre os sinais de ΔH , ΔS , ΔG e as transformações espontâneas.

Tabela 2.3 – Relação entre a variação da energia livre de Gibbs e as transformações.

$\Delta G(\mathbf{T, P \text{ constantes}})$	Transformação
< 0	Espontânea
$= 0$	Nenhuma transformação líquida, o sistema está em equilíbrio
> 0	Não-espontânea; a transformação inversa é, portanto, a transformação espontânea

Tabela 2.4 – Relação entre os sinais de ΔH , ΔS , ΔG e a espontaneidade das transformações.

ΔH	ΔS	ΔG	Transformação
–	+	–	Espontânea
+	–	+	Não-espontânea
–	–	–, a T baixa	Espontânea
		+, a T alta	Não-espontânea
+	+	+, a T baixa	Não-espontânea
		–, a T alta	Espontânea

Os sinais da variação da entropia e da variação da entalpia, portanto, determinam quando um processo será espontâneo ou não. Se ambas tiverem o mesmo sinal, o sentido natural será aquele no qual há uma perda de energia e um aumento de entropia. Se tiverem sinais contrários, a temperatura determinará qual dessas grandezas será predominante [42].

3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

Este capítulo trata de algumas técnicas utilizadas para investigar propriedades dos materiais. A primeira delas é a difração de raios X, empregada para determinar a estrutura cristalina, permitindo identificar a disposição dos átomos em redes cristalinas e os parâmetros de rede, além de auxiliar na verificação da presença de fases espúrias. Outra técnica é a magnetometria de amostra vibrante (VSM), utilizada para investigar propriedades magnéticas. Ela permite medir magnetização, suscetibilidade magnética e outros parâmetros que fornecem informações sobre o comportamento magnético do material, como histerese, magnetização de saturação e coercividade. Trataremos também da espectroscopia de impedância, que é voltada para caracterizações dielétricas. Ela é usada para investigar propriedades elétricas como permissividade e condutividade, ajudando a compreender a dinâmica dos portadores de carga e os mecanismos de relaxação dielétrica. Por fim, será abordada a microscopia eletrônica de varredura (MEV), que junto com a espectroscopia por dispersão de energia (EDS), fornece informações sobre morfologia e topografia mediante imagens em alta resolução, além de permitir a investigação da composição química dos materiais.

3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X E DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA

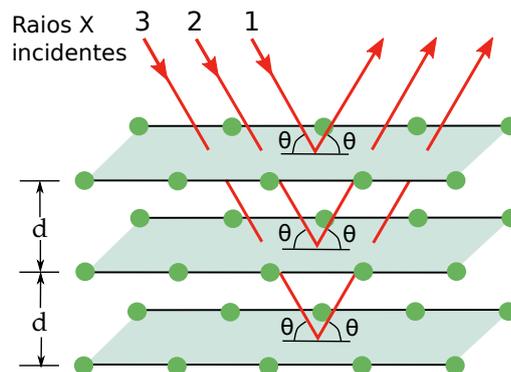
Os raios X, nomeados assim pelo fato de seu descobridor desconhecer sua natureza, foram descobertos em 1895 pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923) quando fazia experimentos com raios catódicos. Röntgen percebeu que os raios X foram produzidos quando elétrons com altas velocidades eram desacelerados ao colidir com as paredes do tubo evacuado que era usado em seus experimentos. Ele observou que esses raios se propagavam em linha reta e tinham um grande poder de penetração [44].

Atualmente, sabe-se que a produção dos raios X ocorre quando elétrons que possuem alta energia são freados ao atingir um alvo. A desaceleração dessas partículas causa a emissão de um espectro contínuo de radiação eletromagnética [45]. A produção de raios X também ocorre quando a colisão causa um deslocamento de elétrons das camadas L e K do alvo; como neste caso o espectro depende do material de que é feito o alvo, ele é chamado de característico. Uma das aplicações mais comuns dessa radiação baseia-se no fato dela conseguir atravessar os corpos, mas não com a mesma facilidade para todos eles (alguns são mais transparentes), como no caso das aplicações em radiografia [46].

Os raios X são radiações eletromagnéticas com comprimentos de onda similares ao espaçamento interatômico (2 a 0,005 Å). Por causa disso, podemos utilizá-los para determinar o arranjo dos átomos numa rede cristalina; quando uma radiação que possui comprimento de onda da mesma ordem do espaçamento entre os átomos incide em um cristal, forma-se um conjunto de feixes bem definido, denominado padrão de difração [47]. Esse padrão pode ser verificado colocando uma chapa no sentido de propagação dos raios que emergem de um material cristalino. As distâncias interatômicas e a distribuição espacial dos átomos podem ser determinadas utilizando esse tipo de radiação [21].

A difração de raios X de pó (Powder XRD) é uma técnica muito utilizada para determinar a estrutura de materiais cristalinos. Ela consiste em expor uma pequena quantidade de pó do material a um feixe de raios X monocromático. O pó é composto por um grande número de cristais orientados aleatoriamente, de modo que todos os conjuntos de planos cristalográficos possíveis estarão disponíveis para a difração [1]. A Fig. 3.1, na qual são representados três planos paralelos de um material cristalino cujo espaçamento entre eles é d , ilustra de forma simplificada o que acontece quando um feixe de raios X incide sobre um cristal. O raio 1 é refletido no primeiro plano, o raio 2 no segundo e o raio 3 no terceiro plano. Ao emergirem do cristal, eles sofrem interferência, que poderá ser construtiva ou destrutiva, dependendo da diferença de caminho óptico entre cada raio. O processo de difração de raios X por um cristal é muito complexo, entretanto, a reflexão por planos imaginários é usada para facilitar a análise do processo [48].

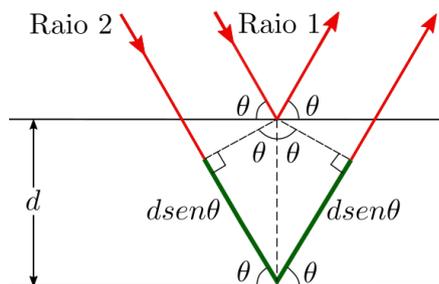
Figura 3.1 – Reflexão de raios X por planos cristalinos.



A técnica de observação usando difração de raios X foi introduzida por Willian Henry Bragg e seu filho William Lawrence Bragg. Ao variar o ângulo de incidência e considerar que a interação entre a radiação X e a rede cristalina pode ser entendida como uma reflexão especular, eles demonstraram que é formada uma figura de difração que pode ser interpretada por meio interferência de raios refletidos por alguns planos paralelos. A Fig. 3.2, ilustra esse processo.

Como ilustra a Fig. 3.2, o raio 2 percorre uma distância maior do que o raio 1. Essa distância adicional, denominada diferença de caminho óptico, que chamaremos de

Figura 3.2 – Diferença de caminho óptico entre dois raios que incidem em planos paralelos.



ΔL , pode ser obtida em função da distância interplanar d , e do ângulo de incidência θ . Essas grandezas estão relacionadas pela Eq. 3.1. Para que haja interferência construtiva, a diferença de caminho óptico entre os dois raios deve ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda, λ , da radiação incidente. Caso ΔL seja múltiplo da metade do comprimento de onda, a interferência será destrutiva. Esse resultado é expresso pela equação 3.2, conhecida como lei de Bragg.

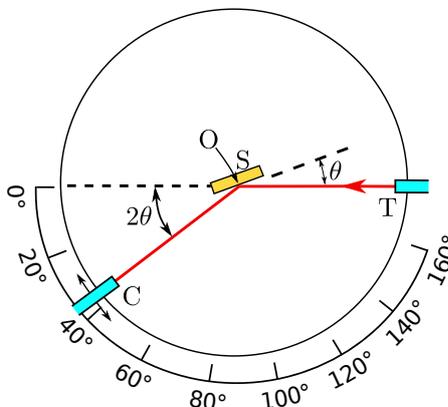
$$\Delta L = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (3.1)$$

$$m\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (3.2)$$

Em análises por difração de raios X, os ângulos para os quais ocorre a interferência construtiva podem ser obtidos com o auxílio de um difratômetro, esquematizado na Fig. 3.3. A amostra S é posicionada de forma que são possíveis rotações em torno do eixo O , perpendicular ao plano da página. Um feixe monocromático de raios X é gerado no ponto T e as intensidades dos feixes difratados são detectadas com o contador C . A amostra, a fonte e o contador, situado numa plataforma móvel que pode girar em torno do eixo O , estão todos no mesmo plano. A posição angular 2θ está marcada sobre uma escala graduada. A rotação da amostra por um ângulo θ é acompanhada pela rotação do contador por um ângulo 2θ ; os ângulos de incidência e de reflexão devem ser iguais. Utiliza-se um filtro e um colimador para tornar o feixe monocromático, bem focado e definido. O contador se move com velocidade constante e um registrador plota um gráfico, denominado difratograma, da intensidade do feixe difratado em função de 2θ (ângulo de difração). Os picos com mais alta intensidade ocorrem quando as condições de interferência construtiva são satisfeitas por algum conjunto de planos cristalográficos [1].

Um padrão de raios X é formado por uma série de cones (picos) cujo as posições e intensidades são registradas ao longo de uma faixa estreita. A posição de cada pico depende apenas do espaçamento entre os planos atômicos e do comprimento de onda dos raios X, ou seja, a posição dos picos registrados no difratograma depende somente das dimensões da célula unitária. A intensidade, por sua vez, depende de fatores como o ângulo do feixe difratado, o fator de espalhamento dos átomos presentes, arranjo atômico e vibração

Figura 3.3 – Esquema de um difratômetro, no qual S representa a amostra, O é um eixo de rotação perpendicular ao plano da página, T é a fonte de raios X, C é o contador que detecta os feixes difratados e θ é o ângulo de rotação da amostra



térmica dos átomos. Um padrão de raios X, formado por um conjunto de picos e suas intensidades, é como uma impressão digital, já que ele pode ser considerado único para cada fase. De fato, uma mistura de duas fases, mesmo que possuam estruturas semelhantes, pode fornecer informações sobre a quantidade de cada material presente na mistura [47].

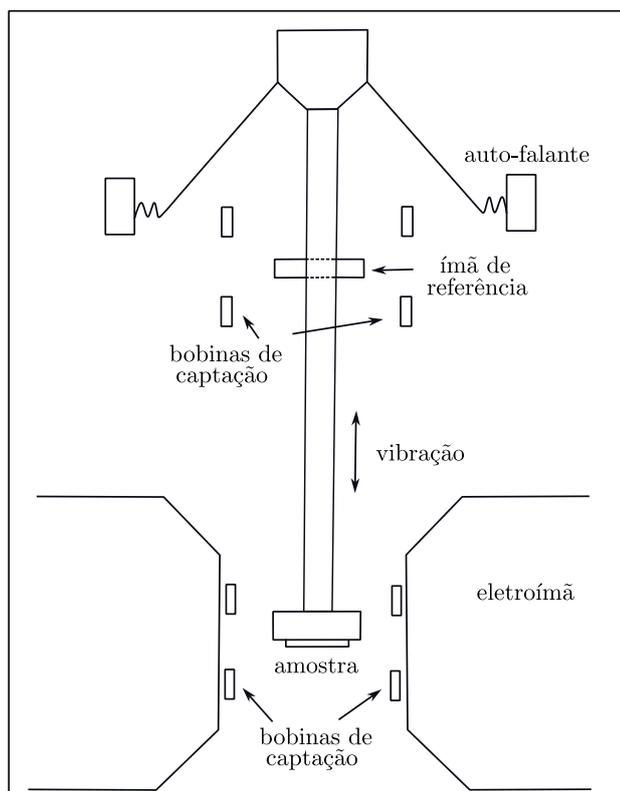
3.2 MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE (VSM)

A Magnetometria de Amostra Vibrante, do inglês *Vibrating Sample Magnetometry* (VSM), é uma técnica experimental utilizada para realizar medidas de magnetização. O instrumento usado nessa técnica teve seu desenvolvimento creditado a Simon Foner. A técnica baseia-se na indução de uma força eletromotriz mediante a vibração de uma amostra magnetizada. A Fig 3.4 apresenta um dos esquemas de montagem de um magnetômetro de amostra vibrante [35].

De acordo com o esquema, a amostra é fixada em uma haste não magnética conectada a um sistema vibratório, que pode ser composto por um cone de alto-falante ou um motor linear. Por causa do movimento oscilante da amostra, é induzida nas bobinas de detecção uma força eletromotriz (fem) alternada proporcional ao momento magnético da amostra. A fem alternada é amplificada por um amplificador lock-in, que utiliza um sinal de referência na mesma frequência da vibração para aumentar a sensibilidade. A calibração do equipamento é feita usando uma amostra padrão de momento magnético conhecido, com tamanho, forma e permeabilidade semelhantes à amostra medida [35].

Usando VSM, é possível determinar curvas de magnetização, ciclos de histerese e magnetização de saturação. Pode-se medir amostras fracas ou fortemente magnéticas. O

Figura 3.4 – Esquema de um magnetômetro de amostra vibrante.



Fonte: Cullity, 2011 [35]

equipamento pode ser adaptado a condições de alta e baixa temperatura, pois apenas a amostra e a haste precisam ser aquecidas ou resfriadas [35].

3.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

A resistência é um parâmetro que usualmente se atribui aos resistores. Essa ideia, entretanto, precisa ser estendida quando o circuito de corrente contínua (DC) é substituído pelo de corrente alternada (AC). A justificativa para isso reside no fato de capacitores e indutores oferecerem resistência à passagem de corrente alternada. Essa propriedade é chamada de resistência reativa ou reatância. Uma das diferenças entre resistência e reatância é que na primeira a energia é dissipada unicamente na forma de calor e na segunda, armazenada periodicamente em campos elétricos e magnéticos sem que haja perdas de calor. Nesse contexto, definimos a impedância por meio da ação conjunta de resistores, indutores e capacitores [49].

Diferente da corrente contínua, na corrente alternada a diferença de potencial (também chamada tensão ou voltagem) e a corrente não são constantes, mudam periodicamente de sentido. Logo, elas podem ser representadas por meio de funções senoidais

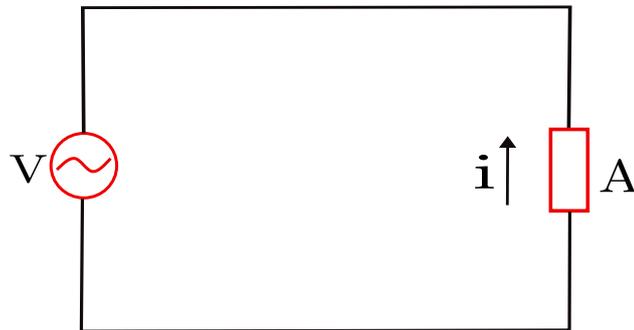
como as ilustradas pela Eq. 3.3a e pela Eq. 3.3b, nas quais i e v (letras minúsculas) são, respectivamente, a corrente e a diferença de potencial instantâneas, I e V (letras maiúsculas) são as amplitudes da corrente e da diferença de potencial, ω é a frequência angular e t é o tempo ¹ [33].

$$i = I \cos \omega t, \quad (3.3a)$$

$$v = Ri = RI \cos \omega t. \quad (3.3b)$$

Para entender a impedância vamos analisar o circuito representado na Figura 3.5, no qual temos uma fonte de corrente alternada V e um dispositivo A , que pode ser um resistor, um capacitor ou um indutor. Além disso, vamos supor que o circuito é percorrido por uma corrente i no sentido anti-horário. Partindo da relação $V = Ri$, se A é um resistor, a diferença de potencial instantânea v_R entre seus terminais será dada pela Eq. 3.4a, caso seja um capacitor, pela Eq. 3.4b e para um indutor, pela Eq. 3.4c.

Figura 3.5 – Circuito com uma fonte de corrente alternada V e um componente genérico A percorrido por uma corrente elétrica i .



Fonte: elaboração própria

$$v_R = RI \cos \omega t, \quad (3.4a)$$

$$v_C = \frac{I}{\omega C} \text{sen} \omega t, \quad (3.4b)$$

$$v_L = -L\omega I \text{sen} \omega t, \quad (3.4c)$$

nas quais foram usadas as relações $i = dq/dt$, $v_C = q/C$ e $V_L = Ldi/dt$, sendo C a capacitância e L a indutância. Definindo a reatância capacitiva X_C como $i/\omega C$ e usando a identidade $\text{sen}(B) = \cos(B - \pi/2)$, a reatância indutiva X_L como ωL e usando a identidade $-\text{sen}B = \cos(B + \pi/2)$, teremos:

¹ Esse padrão será adotado em todas as equações a partir deste ponto.

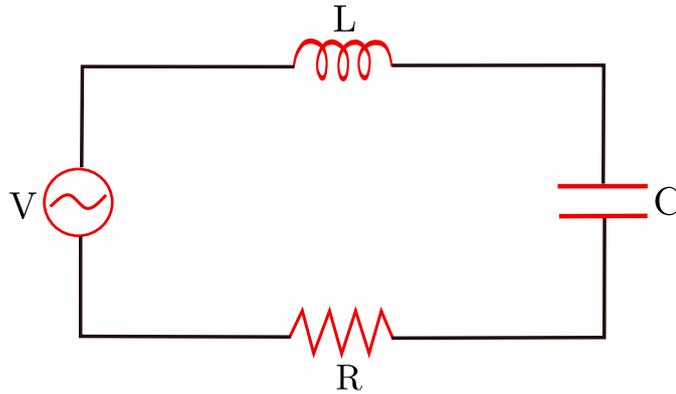
$$V_R = RI_R = R \cos \omega t, \quad (3.5a)$$

$$V_C = X_C I_C = X_C \cos \left(\omega t - \frac{\pi}{2} \right), \quad (3.5b)$$

$$V_L = X_L I_L = X_L \cos \left(\omega t + \frac{\pi}{2} \right). \quad (3.5c)$$

As Eqs. 3.5 são análogas à lei de Ohm para circuitos de corrente alternada. Notamos que a ddp do resistor está em fase, a do capacitor está atrasada 90° e a do indutor está adiantada 90° com relação a corrente (Eq. 3.3a). No Sistema Internacional de Unidades, as reatâncias possuem a mesma unidade de resistência, o ohm [33]. Analisemos agora o circuito da Fig. 3.6, no qual temos, além da fonte de corrente alternada, um resistor R , um indutor L e um capacitor C conectados em série.

Figura 3.6 – Circuito RLC em série.



Fonte: elaboração própria

A diferença de potencial do conjunto será dada pela soma $v_R + v_C + v_L$, da queda de tensão em cada um dos componentes. Usando as Eqs. 3.4, a diferença de potencial v é expressa por:

$$v = RI \cos \omega t + \left(\frac{1}{\omega C} - \omega L \right) \text{sen}(\omega t) = RI \cos \omega t + (X_C - X_L) \text{sen} \omega t. \quad (3.6)$$

Uma relação trigonométrica da forma $a \cos x + b \text{sen} x$ pode ser escrita na forma $A \cos(x + \phi)$, na qual $A = \sqrt{a^2 + b^2}$ e $\tan \phi = -b/a$. Logo, podemos reescrever a Eq. 3.6 como:

$$v = V \cos(\omega t + \phi), \quad (3.7)$$

sendo

$$V = I \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2} = IZ \quad (3.8)$$

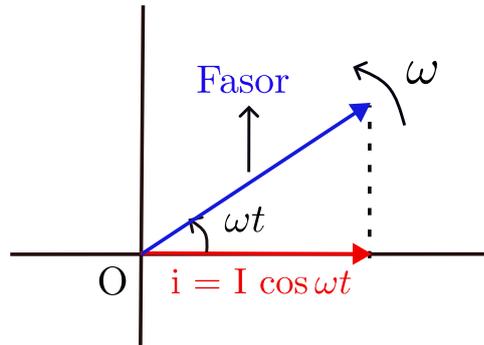
e

$$\phi = \arctan \frac{X_L - X_C}{R}. \quad (3.9)$$

O radical da Eq. 3.8, que foi representado pela letra Z , é a impedância dos três elementos em série. Nota-se que essa expressão é idêntica à lei de Ohm com a impedância exercendo o mesmo papel da resistência equivalente em um circuito de corrente contínua. O valor de Z da Eq. 3.8 só é válido para elementos em série, entretanto, a impedância de circuitos mais complexos pode ser definida como a razão entre tensão total e corrente máximas [49].

Podemos representar correntes e diferenças de potencial senoidais geometricamente usando fasores, que são diagramas vetoriais. A Fig. 3.7 ilustra um diagrama fasorial de uma corrente senoidal. O fasor representa a amplitude da corrente e gira no sentido anti-horário em torno da origem com velocidade angular ω ; a projeção sobre o eixo horizontal indica a corrente instantânea. É importante frisar que um fasor não é uma grandeza vetorial real com direção e sentido, mas uma grandeza geométrica escalar usada para representar grandezas físicas que variam senoidalmente [33].

Figura 3.7 – Diagrama fasorial de uma corrente senoidal.



Fonte: elaboração própria

O diagrama fasorial da Fig. 3.7 é análogo à representação geométrica de um número complexo. Usando a relação de Euler, $e^{j\omega t} = \cos \omega t + j \operatorname{sen} \omega t$, na qual $j = \sqrt{-1}$ é um número imaginário puro, podemos substituir funções seno ou cosseno por funções exponenciais complexas, tomando, ao final do cálculo e conforme a conveniência, somente a parte real ou a parte imaginária [49].

Se usarmos a notação complexa uma corrente senoidal será expressa por $i = Ie^{j\omega t}$ e a tensão total na qual são submetidos os elementos do circuito RLC em série, como na Fig. 3.6, será:

$$v = RIe^{j\omega t} + \frac{Ie^{j\omega t}}{j\omega C} + jL\omega Ie^{j\omega t}, \quad (3.10)$$

na qual considerou-se a carga como a integral de idt , para o capacitor, e a derivada da corrente em relação ao tempo para obter a tensão o indutor. Podemos reescrever esse Equação como:

$$v = \left(R + \frac{X_C}{j} + jX_L \right) I e^{j\omega t} = (R + j(X_L - X_C)) I e^{j\omega t} = Z^* i, \quad (3.11)$$

em que Z^* é a impedância complexa. Por meio da Eq. 3.11 podemos obter a expressão:

$$Z^* = R + j(X_L - X_C) = Z e^{j\phi}, \quad (3.12)$$

na qual $Z = I \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2}$ e $\phi = \arctan \frac{X_L - X_C}{R}$. Esses resultados são os mesmos obtidos anteriormente, mostrando que podemos obter a impedância de um circuito usando a notação complexa [49].

Podemos usar a impedância para analisar propriedades elétricas e dielétricas de materiais com o auxílio da espectroscopia de impedância. Com essa técnica, é possível investigar a mobilidade de cargas em regiões de grão ou contornos de grão em qualquer gênero de materiais sólidos ou líquidos: compostos iônicos, semicondutores e até mesmo dielétricos podem ser estudados por meio dessa técnica. As medidas normalmente são feitas estimulando eletricamente células que possuem dois eletrodos idênticos (podendo ser cilíndricos ou retangulares), que são aplicados nas faces da amostra [50].

A aplicação de um estímulo elétrico, que pode ser uma corrente ou uma diferença de potencial conhecida, proporciona uma resposta do sistema por meio da qual podemos obter o espectro de impedância. Quando uma célula que contém uma amostra é estimulada eletricamente acontecem diversos processos microscópicos fundamentais a partir dos quais podemos verificar uma resposta elétrica completa. Isso inclui o transporte de elétrons através de condutores eletrônicos, a transferência de elétrons entre espécies atômicas carregadas ou descarregadas e também o fluxo de átomos carregados ou aglomerados de átomos entre os defeitos do material [50].

O procedimento padrão para análises de espectroscopia de impedância consiste em aplicar uma corrente ou voltagem senoidal e medir as partes real e imaginária da impedância para uma dada frequência. O espectro de impedância formado pelo dispositivo que contém a amostra e os dois eletrodos pode ser visualizado por meio dos gráficos da parte real e da parte imaginária da impedância em função da frequência. Os parâmetros obtidos podem ser pertinentes à interface entre o material e o eletrodo ou ao material em si: condutividade, constante dielétrica e a mobilidade de cargas são algumas informações obtidas sobre o material [49].

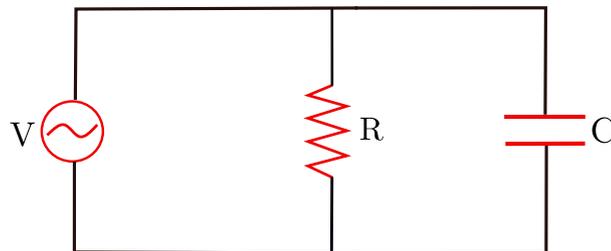
A análise e a interpretação dos dados é realizada com o auxílio de modelos. Alguns deles tratam os dados do ponto de vista macroscópico, outros descrevem as propriedades

e comportamentos observados por meio de mecanismos microscópicos que ocorrem no interior da amostra. Entre os modelos mais utilizados temos os de circuitos equivalentes, nos quais a amostra do material estudado pode ser substituída por um circuito composto por resistores e capacitores ideais. Quando o armazenamento de energia na forma de campos magnéticos é relevante, também utiliza-se indutores [50].

Na análise usando circuitos equivalentes a resistência representa a parte condutiva do material e um dado resistor está associado à condutividade do grão ou a algum processo químico do eletrodo. A capacitância e a indutância, por sua vez, geralmente estão associadas a regiões de polarização de cargas espaciais e também absorções específicas e processos de eletrocristalização no eletrodo. Um circuito muito utilizado para analisar o espectro de impedância de diversos materiais, cujo espectro aparece em quase todas as medidas, é o RC paralelo [50].

A Fig. 3.8 ilustra uma associação em paralelo entre um resistor de resistência R e capacitor de capacitância C alimentada por uma fonte de tensão senoidal. A impedância do circuito pode ser determinada usando a Eq. 3.13, na qual o asterisco foi usado para enfatizar a natureza complexa da impedância.

Figura 3.8 – Circuito RC em paralelo.



$$\frac{1}{Z^*} = \frac{1}{Z_1^*} + \frac{1}{Z_2^*} + \dots + \frac{1}{Z_n^*} \quad (3.13)$$

Substituindo Z_1^* por R e Z_2^* por $1/j\omega C$ e fazendo algumas manipulações algébricas, obtemos:

$$Z^* = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} j, \quad (3.14)$$

que, em geral, depende da frequência e pode ser representada de forma compacta por:

$$Z(\omega) = Z' + jZ'', \quad (3.15)$$

com

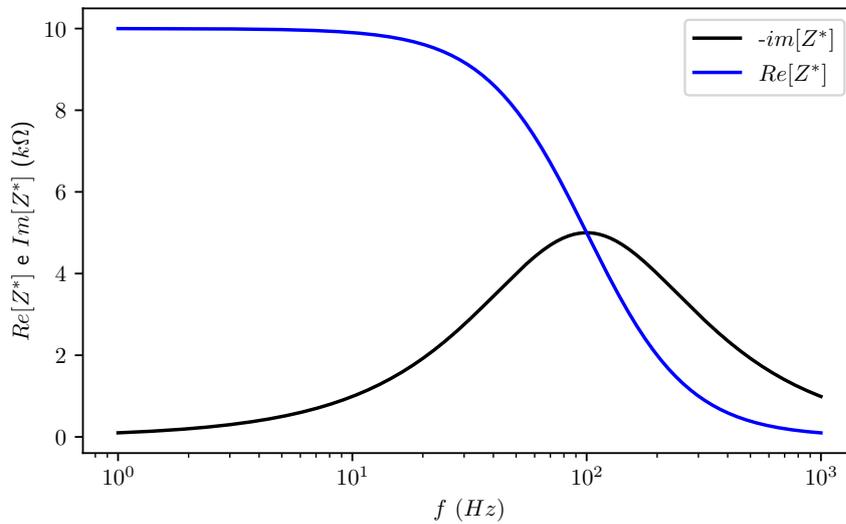
$$Z' = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \quad (3.16)$$

e

$$Z'' = -\frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \quad (3.17)$$

em que Z' e Z'' são, as partes real e imaginária da impedância, respectivamente, ω é a frequência angular, R é a resistência e C é a capacitância. A Fig. 3.9 apresenta os gráficos de Z' e de Z'' em função da frequência f ($\omega/2\pi$) para um circuito RC paralelo com $R = 10 \text{ k}\Omega$ e $C = 1 \mu\text{F}$.

Figura 3.9 – Curvas de Z' e Z'' em função da frequência para um circuito RC paralelo com $R = 10 \text{ k}\Omega$ e $C = 1 \mu\text{F}$.



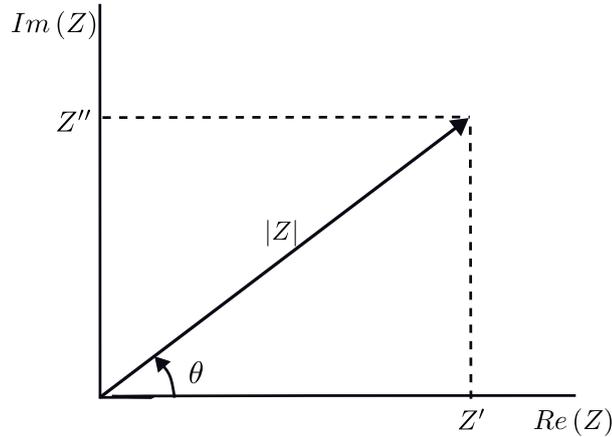
Inspecionando as Eqs. 3.16 e 3.17, e a Fig. 3.9 podemos fazer as seguintes observações: se $\omega = 0$, $Z' = R$ e $Z'' = 0$ e se $\omega \rightarrow \infty$, $Z' \rightarrow 0$ e $Z'' \rightarrow 0$. Derivando a parte imaginária da impedância com relação à frequência, obtemos:

$$\frac{dZ''}{d\omega} = 0 \implies \omega = \frac{1}{RC}, \quad (3.18)$$

que expressa a frequência do pico que aparece no gráfico de Z'' versus f , em que o valor de Z' e de Z'' são iguais a $R/2$ [51]. Outra forma de representar a impedância é no plano complexo, como ilustrado na Fig. 3.10, na qual $|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}$ é o módulo da impedância e $\theta = \arctan(Z''/Z')$ é o ângulo de fase.

Quando temos um dielétrico ideal o gráfico de Z'' em função de Z' é um semicírculo com centro em $R/2$ e representa um circuito RC com um tempo de relaxação característico. Do ponto de vista experimental, porém, é difícil obter um semicírculo perfeito. Há uma distribuição de tempos de relaxação que se sobrepõem causando uma distorção no arco [50]. Na análise de materiais cerâmicos, por exemplo, deve-se usar mais de um circuito RC paralelo com o intuito de representar a contribuição do grão e a do contorno de grão para

Figura 3.10 – Representação da impedância no plano complexo.



o espectro [51]. A Tab. 3.1 apresenta a relação entre grandezas denominadas imitâncias que estão relacionadas à impedância.

Tabela 3.1 – Relação entre as imitâncias.

	M	Z	Y	ϵ
M	M	μZ	μY^{-1}	ϵ^{-1}
Z	$\mu^{-1} M$	Z	Y^{-1}	$\mu^{-1} \epsilon^{-1}$
Y	μM^{-1}	Z^{-1}	Y	$\mu \epsilon$
ϵ	M^{-1}	$\mu^{-1} Z^{-1}$	$\mu^{-1} Y$	ϵ

Nas relações da Tab. 3.1, $\mu \equiv j\omega C_C$, na qual $C_C \equiv \epsilon_0 A_C / l$ é a capacitância da célula vazia cuja área das placas é dada por A_C e a distância entre elas é l . A quantidade $\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ é a permissividade dielétrica do vácuo [50].

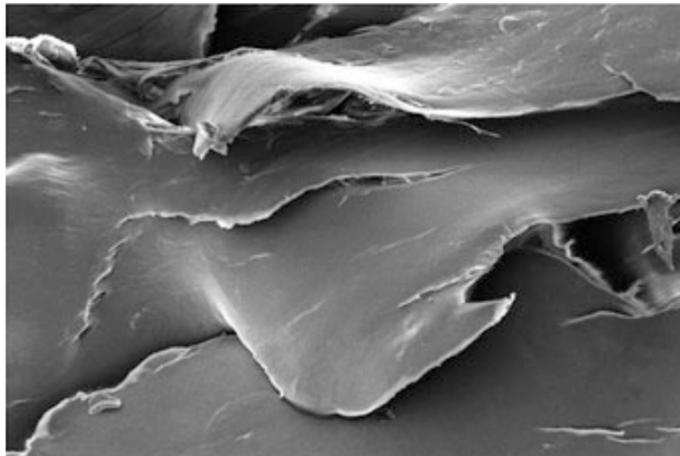
3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA

Durante o desenvolvimento de novos materiais, é imprescindível a obtenção de informações detalhadas sobre características microestruturais, o que pode ser alcançado por meio da microscopia eletrônica de varredura [52]. Essa técnica é utilizada para analisar materiais por meio de imagens nítidas com uma ampliação que pode chegar a um milhão de vezes. A análise é feita utilizando feixe de elétrons de alta energia, na faixa de 100 a 30000 elétron-Volts [53].

O funcionamento do microscópio eletrônico de varredura (MEV) baseia-se na interação de elétrons com a superfície da amostra, que provoca a emissão de elétrons secundários, elétrons retroespalhados, fótons e raios X característicos. Captando as radiações emitidas,

pode-se obter informações sobre a topografia da superfície e a composição química. Os principais sinais usados para a formação da imagem são de elétrons secundários e retroespalhados. No momento em que os elétrons primários varrem uma amostra, há modificações dos sinais que dependem das variações da superfície. Os elétrons secundários contribuem para o fornecimento da imagem da superfície e auxiliam na obtenção de imagens de alta resolução. Os elétrons retroespalhados proporcionam imagens que dependem da variação da composição [52]. A Fig. 3.11 apresenta a imagem da superfície de um polímero obtida usando a microscopia eletrônica de varredura.

Figura 3.11 – Imagem da superfície de um polímero obtida por meio da microscopia eletrônica de varredura



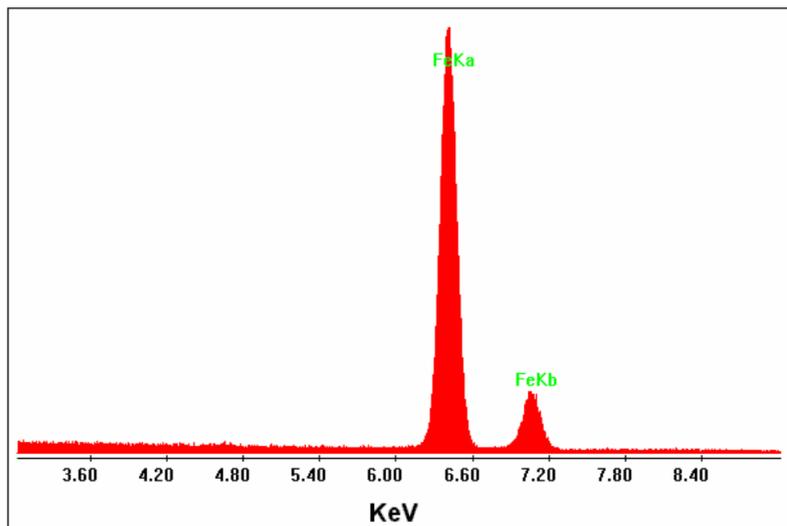
Fonte: Ul-Hamid, 2018.

Um recurso adicional é obtido por meio da emissão de raios X característicos provocada pela interação do feixe de elétrons com a amostra. A energia transportada por essas radiações pode ser detectada acoplando um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) ao MEV. Na Fig. 3.12 temos um espectro de energia dispersiva que mostra um pico de radiação $K\alpha$ e outro de radiação $K\beta$ do ferro. Os espectro de EDS, que é um espectro de raios X característicos, apresenta energias de transições eletrônicas, o que permite fazer uma análise semi-quantitativa comparando qual elemento possui tal transição e confirmar a presença dele na amostra [52].

Outra possibilidade de análise proporcionada pelo EDS é a visualização da distribuição dos elementos que compõem a amostra. Isso é feito usando mapas de raios X, que podem ser obtidos varrendo uma área de interesse com um feixe de elétrons. Mapas individuais, como os apresentados na Fig. 3.13, podem ser obtidos para um elemento específico, possibilitando verificar a dispersão dele na amostra. Esse procedimento é eficaz para elementos maiores, mas tem uma limitação para elementos pequenos devido à resolução e os limites de detecção da técnica [54].

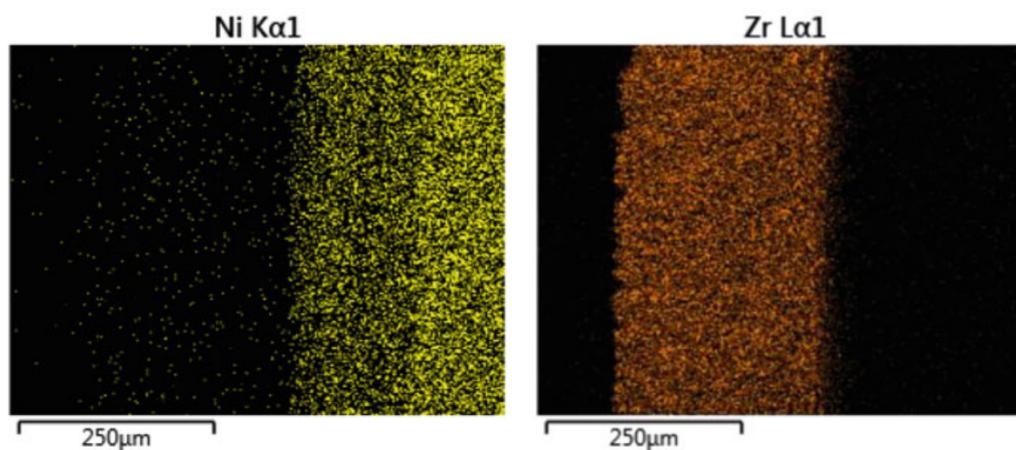
Além de identificar os elementos mediante análise qualitativa, o EDS possibilita

Figura 3.12 – Espectro de energia dispersiva mostrando os picos da radiação $K\alpha$ e da radiação $K\beta$ do ferro.



Fonte: Maliska, 2024.

Figura 3.13 – Mapas de distribuição elemental dos elementos Ni e Zr, obtidos por espectroscopia de dispersão de energia (EDS). As imagens representam a distribuição espacial desses elementos na amostra.



Fonte: Ul-Hamid, 2018.

determinar a concentração de cada um deles. Essa análise quantitativa envolve uma medição precisa da intensidade dos raios X característicos, que é proporcional à concentração de cada elemento. O limite inferior de detecção é em torno de 0,2% em peso e, quanto maior a concentração de um elemento em uma amostra, maior é a precisão da sua quantificação [54].

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre os materiais de alta entropia, uma classe de materiais que tem despertado grande interesse na comunidade científica devido às suas propriedades únicas e promissoras. Ela baseia-se no aumento da entropia configuracional devido à presença de vários elementos ocupando o mesmo sítio cristalográfico. Inicialmente, são explorados os conceitos fundamentais que definem esses materiais, incluindo sua composição com vários componentes, geralmente formada por cinco ou mais elementos em proporções quase equimolares, e o impacto dessa configuração na formação de soluções sólidas estáveis. Em seguida, são discutidas as propriedades observadas nesses materiais. Entre os aspectos destacados estão sua elevada resistência mecânica, excelente estabilidade térmica, boa resistência à corrosão e oxidação. Por fim, trata-se do uso dessa abordagem para o desenvolvimento de perovskitas. Essa família de materiais possui dois sítios cristalográficos que podem ser utilizados para proporcionar o aumento da entropia configuracional, possibilitando a obtenção de propriedades fascinantes e fornecendo novas perspectivas no desenvolvimento de materiais avançados.

4.1 MATERIAIS DE ALTA ENTROPIA

Os metais são usados desde épocas remotas e os elementos metálicos mais usados inicialmente eram cobre, prata e ouro. Posteriormente, passou-se a utilizar os que podem ser reduzidos com bastante facilidade, como é o caso do estanho, do chumbo e do ferro. Elementos metálicos podem ser usados na sua forma monofásica (apenas um componente) ou na forma de ligas, que consistem na adição de um segundo componente com o intuito de modificar as propriedades. Se tivermos a adição intencional de pequenas quantidades de átomos de impurezas a elementos metálicos teremos uma liga, que pode, por exemplo, proporcionar o aumento da resistência mecânica e da resistência à corrosão [5]. Dependendo das proporções dos componentes e da temperatura da liga, pode-se ter uma solução sólida¹ ou a formação de uma segunda fase [1].

Por muito tempo, as ligas metálicas foram baseadas no uso de um elemento principal como matriz e na adição de pequenas quantidades de elementos secundários [4]. Entretanto, por volta 1993, uma nova abordagem de ligas metálicas usando múltiplos componentes começou a ganhar força. Um dos primeiros usos de tais ligas baseou-se no fato de ter sido observada uma tendência a formar materiais amorfos, o que possibilitou a produção

¹ Assim como nos líquidos, nas ligas o solvente representa o elemento ou composto que está em maior quantidade e o soluto é o elemento que está em menor concentração

de vidros metálicos com taxas de resfriamento mais baixas do que a usual. Os melhores resultados eram obtidos ao misturar mais de três elementos metálicos e levando em consideração o raio atômico [55].

Nas ligas com vários componentes, entretanto, a estrutura amorfa não é a única possível. Nesse contexto, a entropia têm um papel fundamental. Analisemos isso da seguinte forma: para uma solução sólida formada por n elementos com frações equimolares ou quase equimolares, a variação de entropia configuracional pode ser calculada pela Eq. 4.1, como segue:

$$\Delta S_{conf} = -k \ln w = -R \left(\frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \dots + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} \right) = R \ln n, \quad (4.1)$$

em que k é a constante de Boltzmann, w é o número de microestados do sistema e R é a constante dos gases. Os valores de ΔS_{conf} para ligas equimolares com 3, 5, 6, 9 e 13 elementos são, respectivamente, 1,10R, 1,61R, 1,79R, 2,20R e 2,57R. Esses valores superam a variação de entropia da maioria dos metais submetidos à fusão, cujo valor é empiricamente igual a R . As ligas compostas por vários elementos metálicos principais (5 ou mais) são denominadas ligas de alta entropia [4].

A adição de componentes a uma liga metálica pode aumentar a entropia configuracional em uma quantidade suficiente para superar a entalpia de formação de outras fases, impedindo o surgimento de compostos intermetálicos indesejados. Incrementar a entropia do sistema faz com que a energia livre de Gibbs tenha uma maior tendência a um estado mais desordenado em detrimento de um estado de menor energia (Eq. 2.17), podendo estabilizar soluções sólidas, justificativa para o termo alta entropia [56]. Entre as propriedades observadas nessas ligas estão a excelente resistência ao amolecimento por recozimento, alta resistência à compressão, manutenção da resistência e ductilidade em temperaturas elevadas, alta plasticidade e resistência à oxidação. Essas características tornam esses materiais adequados para aplicações em ferramentas, moldes, peças metálicas, peças de fornos que exigem resistência elevada e anticorrosivos de alta resistência [4].

O estudo dos materiais de alta entropia teve início com ligas metálicas, mas o aumento da desordem configuracional também pode ser empregada em sistemas não metálicos. *Rost et al*[2] mostraram que existe uma nova classe de óxidos que contém uma alta entropia configuracional e podem ser estabilizados por entropia. Com base nisso, foi sugerido que essa estabilização é eficaz em compostos com caráter iônico. Após testes com uma mistura de MgO, CoO, NiO, CuO e ZnO, foi mostrado que a composição equimolar é a que apresenta os melhores resultados [2]. Essa abordagem pode ser estendida para carbetos e boretos. Um dos intuitos do estudo dos materiais de alta entropia é compreender as propriedades que surgem ao estabelecer uma profunda desordem, proporcionada pela presença de múltiplos elementos compartilhando um único sítio na rede. Desordem e defei-

tos, mesmo em baixas concentrações, podem tanto gerar quanto suprimir as propriedades funcionais dos materiais. Nos materiais de alta entropia, a desordem deixa de ser uma perturbação fraca e passa a ser uma das principais escalas de energia [3].

Não há consenso sobre o que constitui um material de alta entropia; no entanto, há algumas características amplamente aceitas. A primeira é que os materiais de alta entropia são cristalinos, o que significa que os átomos ocupam uma rede cristalina com simetria bem definida. Logo, a entropia não está primariamente relacionada à desordem posicional, como nos materiais amorfos. Além disso, eles devem possuir uma fase única ao invés de uma mistura de fases. Por fim, um material de alta entropia deve ter desordem configuracional significativa devido a múltiplos elementos que habitam o mesmo sítio cristalográfico, que devem ser distribuídos aleatoriamente em todas as escalas de comprimento, até a escala atômica [3].

4.1.1 Perovskitas de Alta Entropia

Materiais com estrutura perovskita (fórmula genérica ABX_3), apresentam inúmeras possibilidades de formar compostos de alta entropia por causa dos dois sítios da sub-rede catiônica (A e B). A variação da entropia configuracional (ΔS_{config}) de uma perovskita ABO_3 pode ser calculada com o auxílio da Eq. 4.2:

$$\Delta S_{config} = -R \left(\sum_{i=1}^N A_i \ln A_i + \sum_{j=1}^M B_j \ln B_j + \sum_{q=1}^P O_q \ln O_q \right), \quad (4.2)$$

na qual R é a constante dos gases, e N , M e P é o número de íons nos sítios A , B e O , respectivamente; A_i , B_j e O_q são as frações molares dos íons i -ésimo, j -ésimo e q -ésimo, respectivamente [57].

Como existem poucos relatos de perovskitas de alta entropia que dependem da rede de oxigênio para que haja uma alta entropia configuracional, pode-se desconsiderar a contribuição da rede aniônica. Logo, existirão duas rotas básicas para projetar esses materiais: a primeira consiste em ocupar múltiplos cátions no sítio A ou B , enquanto a segunda envolve a ocupação simultânea dos dois sítios com vários componentes. A Eq. 4.2, portanto, pode ser abreviada por:

$$\Delta S_{config} = -R \sum_{i=1}^N x_i \ln x_i, \quad (4.3)$$

em que x_i representa a fração molar do i -ésimo íon no sítio considerado. Caso a substituição seja equimolar, podemos deixar a fórmula ainda mais simples:

$$\Delta S_{config} = R \ln N, \quad (4.4)$$

na qual N é o número de elementos na sub-rede [57]. Do ponto de vista termodinâmico, os materiais podem ser classificados em três categorias: materiais de baixa, média e alta entropia. Quando $\Delta S_{config} < 1R$, na faixa de $1R < \Delta S_{config} < 1,6R$, o sistema é de média entropia. Caso $\Delta S_{config} > 1,6R$, o sistema será de alta entropia [58].

Examinando 13 composições de perovskitas de alta entropia, Jiang *et al*[59] conseguiram formar compostos monofásicos em 6 delas. Nesse trabalho, os autores constataram que o fator de tolerância de Goldschmidt (α da Eq. 1.1) está associado à formação e à estabilidade térmica das fases de soluções sólidas de alta entropia com estrutura de perovskita. Nas amostras com fase secundária, eles verificaram que a quantidade dessas fases diminuiu à medida que a temperatura de calcinação aumentou.

Zhou *et al* [18] relataram seis tipos de óxidos de alta entropia baseados em perovskitas. Levando em conta o raio iônico médio dos componentes ocupando o sítio B , eles perceberam que o valor crítico do fator de Goldschmidt [6] foi de 1,03 para 5 elementos. Acima desse valor, ou quando foi removido um dos componentes, resultou na formação de uma segunda fase para amostras calcinadas na mesma temperatura. De acordo com os autores, a alta entropia configuracional proporcionou propriedades dielétricas peculiares, como a baixa perda dielétrica de 20 Hz a 2MHz e a grande resistência elétrica. Na estrutura perovskita, o fator de tolerância pode ser modificado em uma ampla faixa ($0,77 \sim 1,10$), o que permite que tanto o sítio A quanto o sítio B sejam substituídos por outros íons [60].

Outra perovskita de alta entropia, a $\text{Sr}(\text{Cr}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_3$, sintetizada com o método de coprecipitação e calcinada a 1450 °C, exibiu uma estrutura cúbica monofásica e excelente desempenho de absorção de ondas eletromagnéticas [61]. Amostras com composição $\text{Bi}_{0,2}\text{La}_{0,2}\text{Y}_{0,2}\text{Dy}_{0,2}\text{Tb}_{0,2}\text{FeO}_3$ apresentaram um aumento da polarização espontânea. Isso ocorreu porque o aumento da entropia configuracional introduziu uma desordem atômica e aumentou a inclinação do octaedro BO_6 , aumentando a ferroeletricidade, se comparado com amostras de LaFeO_3 , YFeO_3 , DyFeO_3 e TbFeO_3 , com um elemento no sítio A , sintetizados nas mesmas condições. Além disso, o óxido com alta entropia teve a temperatura de síntese menor que a dos demais [19].

Comparando o composto de baixa entropia, SrRuO_3 , com o de alta entropia, $\text{Sr}(\text{Ti-Zr-Hf-Sn-Ru})\text{O}_3$, para o uso como catalisadores na produção de nitrato (NO_3^-), Zheng *et al* [62] demonstraram que o composto de alta entropia apresentou um rendimento melhor. Produzindo uma série de compostos com seis elementos no sítio B , ambos com $\Delta S_{config} = 1,79R$, Oh *et al* [63], desenvolveram novos eletrólitos condutores de prótons.

5 METODOLOGIA

Primeiramente, foi realizado o preparo das amostras. Nesse processo, os reagentes foram pesados numa balança Marte A UW220D (Fig. 5.1) de acordo com a estequiometria; em seguida, realizou-se uma moagem em altas energias usando um moinho de bolas planetário da marca Retsch, modelo PM 100 (Fig. 5.2). Para realizar a moagem, os pós precursores foram colocados num vaso de moagem de aço endurecido e moídos por uma hora, a 200 rpm. Junto com a amostra, foram colocadas esferas de aço cromo de 7,93 mm de diâmetro (5/16 polegadas) na proporção de 15:1 (15 gramas de esferas para cada grama de amostra). A Tab. 5.1 apresenta a fórmula molecular, a marca e a pureza dos reagentes utilizados.

Figura 5.1 – Balança analítica Marte, modelo AUW220D.



Figura 5.2 – Moinho planetário Retsch, modelo PM100.



Tabela 5.1 – relação dos reagentes usados para a síntese, bem como a marca e a pureza da cada um.

Fórmula molecular	Marca	Pureza
Bi_2O_3	Alfa Aesar	99,9%
Fe_2O_3	Alfa Aesar	99,945%
Dy_2O_3	Sigma Aldrich	99,9%
Er_2O_3	Sigma Aldrich	99,9%
Gd_2O_3	Sigma Aldrich	99,9%
La_2O_3	Alfa Aesar	99,9%

As amostras produzidas basearam-se na fórmula genérica ABO_3 , com B sendo Fe e A frações equimolares de 4 ou 5 elementos. Usou-se Bi_2O_3 , Dy_2O_3 , Er_2O_3 , La_2O_3 e Fe_2O_3 para produzir amostras de $\text{Bi}_{0,25}\text{Dy}_{0,25}\text{Er}_{0,25}\text{La}_{0,25}\text{FeO}_3$, com 4 elementos no sítio A , que será chamada de 4E. Amostras com 5 elementos, de fórmula $\text{Bi}_{0,20}\text{Dy}_{0,20}\text{Er}_{0,20}\text{Gd}_{0,20}\text{La}_{0,20}\text{FeO}_3$ (5E), foram obtidas adicionando Gd_2O_3 aos reagentes. Finalizada a moagem, a mistura

foi prensada em discos com 6 milímetros de diâmetro, colocada numa navícula de alumina e levada ao forno para tratamento térmico.

As calcinações se sucederam em navículas abertas, para as quais foram usados os seguintes procedimentos: partindo da temperatura ambiente (aproximadamente 28 °C), as amostras foram aquecidas a uma taxa de 5 °C por minuto e permaneceram no patamar durante 3 horas. A temperaturas de calcinação das amostras 4E foram 1000 °C, 1200 °C e 1250 °C. Para a amostras 5E, usou-se 1100 °C, 1150 °C e 1200 °C. Após cada tratamento térmico, obteve-se o padrão de raios X de pó usando o difratômetro Shimadzu, modelo XRD 7000 (Fig. 5.3), composto por alvo de cobre com $K\alpha_1 \approx 1,5406\text{Å}$ e $K\alpha_2 \approx 1,5444\text{Å}$. Nesse procedimento, as amostras foram maceradas com o intuito de deixar o pó bem fino para evitar diferença de altura e direção preferencial. O intervalo angular das medidas de difração de raios X foi de 15° a 80° com passo de 1° por minuto.

Figura 5.3 – Difratômetro Shimadzu, modelo XRD-7000.



A amostra 5E, calcinada a 1200 °C em navícula aberta, foi analisada na Universidade Federal do Paraná - campus Curitiba, usando o microscópio eletrônico de varredura TESCAN VEGA3 LMU com um sistema de análise química tipo EDS acoplado. Após o resultado dessa análise, realizou-se uma nova síntese com uma mudança no tratamento térmico: mantendo os mesmos parâmetros (com patamar de 1200 °C), a amostra, que será chamada de 5EC, foi colocada numa placa de alumina coberta por uma navícula também de alumina. A amostra 5EC foi analisada por magnetometria de amostra vibrante e por espectroscopia de impedância, pois a síntese dela teve o melhor resultado no que diz respeito à quantidade de fases espúrias. Na análise de magnetometria de amostra vibrante,

realizada à temperatura ambiente com campo magnético variando de -1,4 kOe a 1,4 kOe, e frequência de vibração de 45 Hz, utilizou-se 98,09 mg da amostra.

Para a análise por espectroscopia de impedância, a amostra 5EC foi prensada em discos de 6 mm de diâmetro, colocada numa prensa uniaxial isostática por 20 minutos e submetida a uma pressão de 587,1 kgf/cm² (\approx 58 MPa). Em seguida, realizou-se uma sinterização por 3 horas numa placa de alumina coberta por uma navícula também de alumina. A taxa de aquecimento usada foi de 5°C por minuto e o patamar de 1200°C. Finalizada a sinterização, os discos, com diâmetro de 5,88 mm e espessura de 0,59 mm, tiveram suas faces pintadas com tinta prata condutora com o intuito de formar um capacitor de placas paralelas. As medidas de impedância foram realizadas num intervalo de 20 Hz a 2 MHz com o analisador de impedância Agilent E4980A, à temperatura ambiente.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta e analisa os resultados obtidos ao longo do trabalho, fornecendo uma visão das propriedades de interesse do material. Inicialmente, são discutidos os resultados da caracterização estrutural por difração de raios X (DRX), uma técnica indispensável para monitorar a evolução da síntese e a organização cristalina do material. O intuito dessa análise estrutural foi a identificação das fases presentes nas amostras preparadas. Na sequência, os resultados provenientes da microscopia eletrônica de varredura (MEV), em conjunto com a espectroscopia por dispersão de energia (EDS), são apresentados. Essas técnicas complementares foram utilizadas para explorar a morfologia superficial, identificar a composição química e avaliar a distribuição elementar ao longo da amostra, fornecendo informações essenciais sobre a homogeneidade do material e potenciais anomalias locais. Também são discutidos os dados obtidos por espectroscopia de impedância, destacando o comportamento dielétrico da amostra. Essa técnica foi fundamental para investigar as propriedades elétricas em diferentes faixas de frequência, permitindo uma compreensão dos mecanismos de condução, perda e armazenamento de energia elétrica no material. Por fim, são apresentados os resultados da magnetometria de amostra vibrante (VSM), que fornecem informações sobre a natureza magnética do material, sendo fundamentais para a compreensão de seu comportamento magnético à temperatura ambiente.

6.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Com o auxílio da Eq. 1.1, podemos calcular o fator de tolerância de Goldschmidt (parâmetro α) para prever a estabilidade de estruturas do tipo perovskita e avaliar se os íons envolvidos possuem tamanhos apropriados. A Tab. 6.1 apresenta os raios iônicos (em Å) considerados para íons metálicos na coordenação 12.

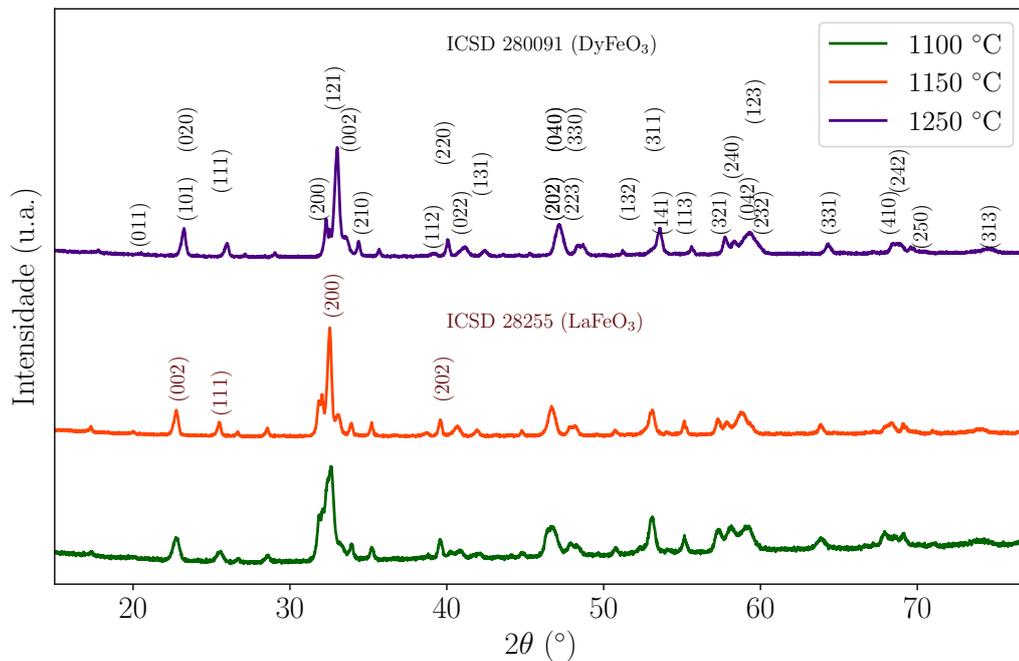
Tabela 6.1 – Raios iônicos dos elementos utilizados na síntese das amostras. Foram considerados os valores correspondentes à coordenação 12 em íons metálicos.

Elemento	Raio Iônico
Bi	1,70
Dy	1,77
Er	1,76
Gd	1,80
La	1,88
Fe	1,27
O	1,40

No caso das perovskitas que possuem vários elementos no sítio *A* é conveniente usar a média dos raios dos íons presentes. Para a amostra com Bi, Dy, Er e La no sítio *A* (4E), e para a amostra obtida com a inclusão de Gd (5E), obteremos, aproximadamente, o mesmo valor do raio médio e do fator de tolerância: $\approx 1,78 \text{ \AA}$ e $\approx 0,84$, respectivamente, valores próximos aos que seriam obtidos se considerássemos somente o íon disprósio, já que o raio dele, $1,77 \text{ \AA}$ é muito próximo ao valor médio utilizado. Conforme reportado na literatura, a estrutura cristalina muda conforme α aumenta de 0,75 a 1,1. O valor de 0,84 está dentro do intervalo para a formação de uma estrutura ortorrômbica ($0,75 \leq \alpha \leq 0,96$)[60].

A Fig. 6.1 ilustra a evolução da síntese da amostra 4E com o aumento da temperatura de calcinação. Usando a Eq. 4.4, obtemos $\Delta S_{config} \approx 1,39$ para essa amostra. Segundo Moshwan *et al* [58], esse sistema é classificado como de média entropia. Na amostra calcinada a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, o padrão de difração de raios X revelou a presença de múltiplas fases. A amostra calcinada a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ também apresentou múltiplas fases, mas ela apresentou uma tendência à formação de uma fase ortorrômbica com alguns picos da perovskita LaFeO_3 (ICSD 28255), de grupo espacial *Pnma*. Após a calcinação à $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ houve uma diminuição das fases espúrias e os picos se deslocaram para ângulos maiores, sugerindo uma diminuição do volume da célula unitária. Isso foi comprovado pela presença de vários picos característicos da perovskita DyFeO_3 (ICSD 280091), que tem o mesmo grupo espacial e a estrutura cristalina da LaFeO_3 , porém com célula unitária de menor volume.

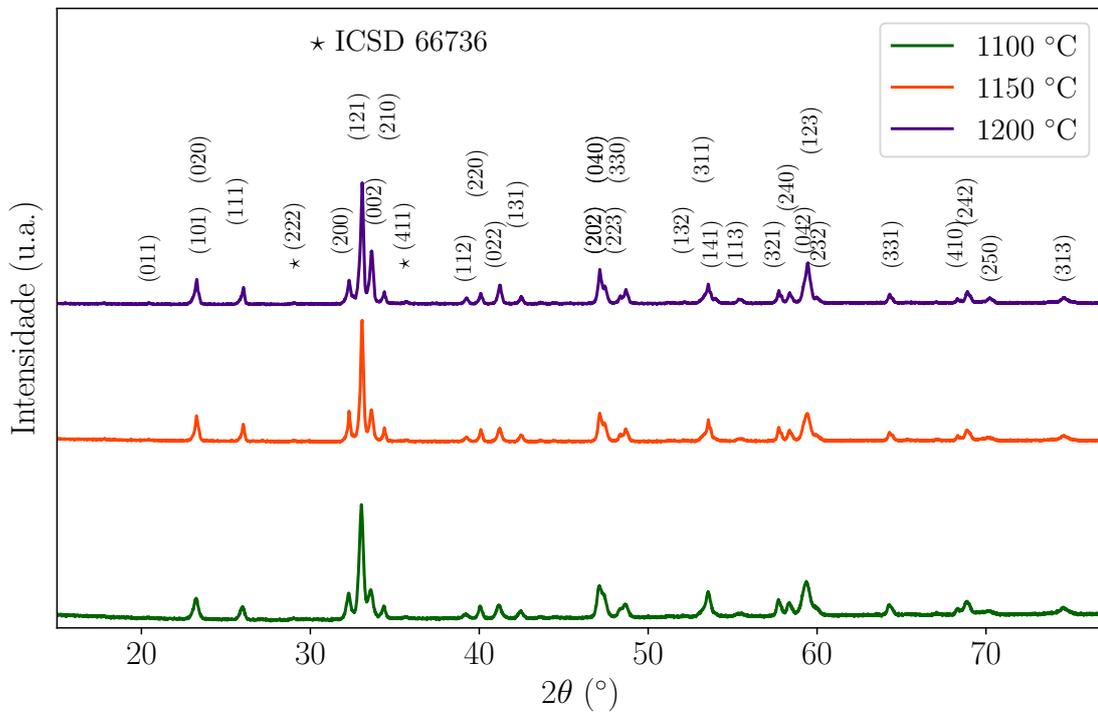
Figura 6.1 – Difratomogramas da amostra 4E calcinada no ar a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ e $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas.



As Figs. 6.2 e 6.3 apresentam, respectivamente, os padrões de difração de raios X

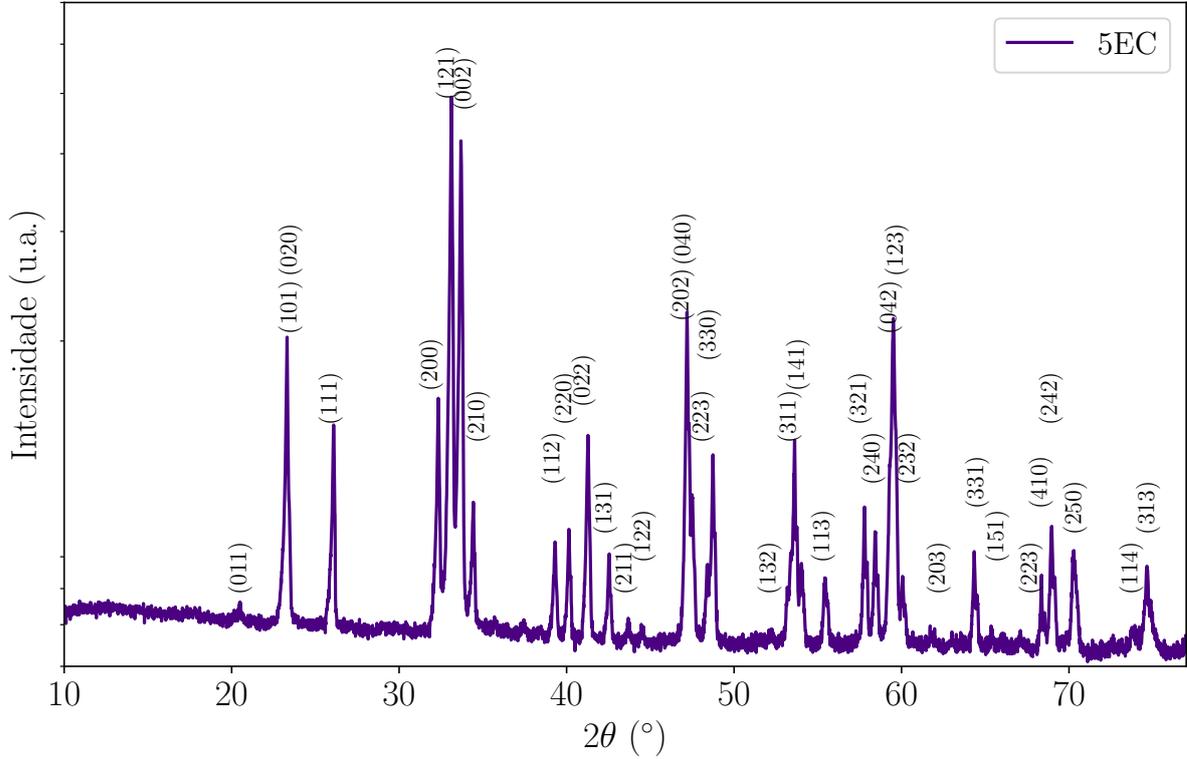
da amostra 5E e 5EC, cujo $\Delta S_{config} \approx 1,61$, sendo o sistema classificado como de alta entropia [58]. Observa-se uma redução significativa das fases espúrias em comparação com a amostra 4E. O padrão de difração de raios X da amostra 5E é similar do padrão ICSD número 28091 (perovskita $DyFeO_3$), uma fase ortorrômbica de grupo espacial $Pnma$. Embora sejam detectados picos de uma fase cúbica de grupo espacial $Ia-3d$ identificados no gráfico por asteriscos, eles apresentam baixa intensidade, evidenciando que a adição de mais um componente favoreceu a formação da fase principal. Essa mudança aconteceu por causa do aumento da entropia configuracional, que resultou da adição de mais um elemento ao sítio A . Esses resultados estão, de fato, de acordo com os reportados na literatura [2, 19, 59].

Figura 6.2 – Difratoograma das amostras 5E, calcinadas no ar a 1100 °C, 1150 °C e 1200 °C por 3 horas.



A Fig. 6.3 apresenta o difratograma, em escala logarítmica no eixo das intensidades, da amostra 5EC, que foi calcinada a 1200 °C com a amostra coberta com um cadinho de alumina. Observa-se uma melhora em relação a amostra 5E, pois os picos da segunda fase desapareceram (ou tiveram a intensidade muito reduzida). Isso pode ter ocorrido porque, como o Bi_2O_3 pode volatilizar em temperaturas acima de 900 °C [10], seu “vapor” deve cobrir a amostra durante a calcinação, diminuindo a perda de Bi_2O_3 e aumentando sua incorporação na matriz cristalina. Usando os dados de difração de raios X, podemos calcular os parâmetros de rede da amostra 5EC. A distância interplanar (d_{hkl}), para um plano, que é identificado pelos índices de Miller, pode ser calculada com o auxílio da Eq. 3.2. Para um sistema ortorrômbico, d_{hkl} está relacionado aos parâmetros de rede pela equação:

Figura 6.3 – Difratoograma da amostra 5EC, calcinada a 1200 C° com a amostra coberta com um cadinho de alumina.



$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (6.1)$$

em que a , b e c são os parâmetros de rede da célula unitária. Usando os valores de 2θ iguais a $32,329^\circ$, $33,672^\circ$ e $40,127^\circ$, cujos planos de reflexão são (200), (002) e (220), respectivamente, obtivemos $a = 5,533(8) \text{ \AA}$, $b = 7,685(1) \text{ \AA}$, $c = 5,319(1) \text{ \AA}$ e $V = 226,20(5) \text{ \AA}^3$. Esses valores são bem próximos ao volume e aos parâmetros de rede da DyFeO_3 (ICSD 28091), que tem $a = 5,5957(8) \text{ \AA}$, $b = 7,6290(1) \text{ \AA}$, $c = 5,3009(1) \text{ \AA}$ e $V = 226,293 \text{ \AA}^3$.

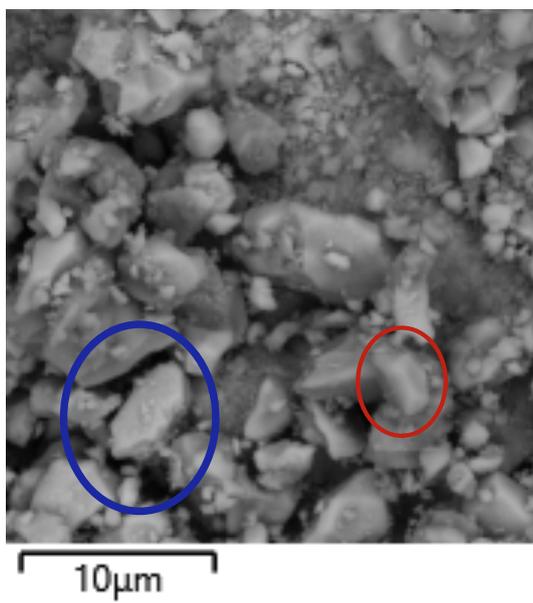
Nota-se, portanto, que a caracterização estrutural evidenciou o papel determinante da entropia configuracional na síntese de amostras com vários componentes no mesmo sítio cristalográfico, o que está de acordo com o reportado na literatura [3]. Apesar de o fator de Goldschmidt ser aproximadamente o mesmo para ambas as amostras, na amostra 5E, calcinada a 1100°C , alcançou-se um resultado bem melhor quando comparado à amostra 4E, mesmo calcinada numa temperatura relativamente mais alta (1250°C). Isso representa um ganho significativo do ponto de vista energético quanto à síntese desses óxidos de alta entropia. Por outro lado, a estrutura cristalina foi similar ao da perovskita DyFeO_3 . Para os elementos presentes no sítio A , o raio médio está mais próximo do raio iônico do disprósio, o que pode explicar o fato da amostra 5E ter assumido a simetria e o grupo espacial do DyFeO_3 . Esses resultados sugerem que o raio iônico pode ser um parâmetro útil para fazer previsões a respeito da síntese de perovskitas de alta entropia,

como observado por Zhou *et al* [18].

6.2 ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA

A caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em conjunto com a Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) teve o intuito de analisar a topografia da superfície da amostra, a dispersão elementar e ter uma ideia da composição química quantitativa da amostra 5E. Essa análise fornece informações cruciais para validar a homogeneidade do material e é amplamente empregada para avaliar a efetividade do processo de síntese de óxidos de alta entropia [59, 61, 64]. A Fig. 6.4 apresenta uma imagem da topografia da amostra obtida pela captação de elétrons secundários no microscópio eletrônico de varredura. Nota-se a presença de partículas com morfologia irregular, superfícies lisas e algumas regiões achatadas (como a destacada pelo círculo azul), resultante da moagem em altas energias. Na região destacada em vermelho, temos uma partícula de morfologia comum em estruturas ortorrômbicas, como observado na literatura [65, 66], o que é compatível com os resultados de difração de raios X. Além disso, as partículas apresentam tamanhos variados, similar ao obtido por Qin [64] para outra perovskita de alta entropia com vários terras raras no sítio *A* e *Mn* no sítio *B*.

Figura 6.4 – Imagem de topografia da amostra de 5E calcinada a 1200 °C por 3 horas obtida pela detecção de elétrons secundários no microscópio eletrônico de varredura.



A Fig. 6.5 apresenta os mapas de distribuição elemental de ferro, disprosio, oxigênio, bismuto, gadolínio, lantânio e érbio obtidos EDS. Os mapas revelam que a distribuição dos elementos ocorre de forma aparentemente homogênea em todo o material, indicando uma boa mistura e integração dos componentes na matriz durante o processo de síntese. Esses resultados são similares aos reportados na literatura para outras perovskitas de alta entropia [18, 20, 61] e atestam a efetividade do método de síntese empregado neste trabalho pra obter óxidos de alta entropia com estrutura perovskita utilizando moagem em altas energias. A Tabela 6.2 apresenta as porcentagens em massa e atômica dos elementos ferro, lantânio, gadolínio, disprosio, érbio e bismuto.

Figura 6.5 – Mapeamento obtido por espectroscopia de dispersão de energia da amostra de 5E, calcinada a 1200 °C no ar.

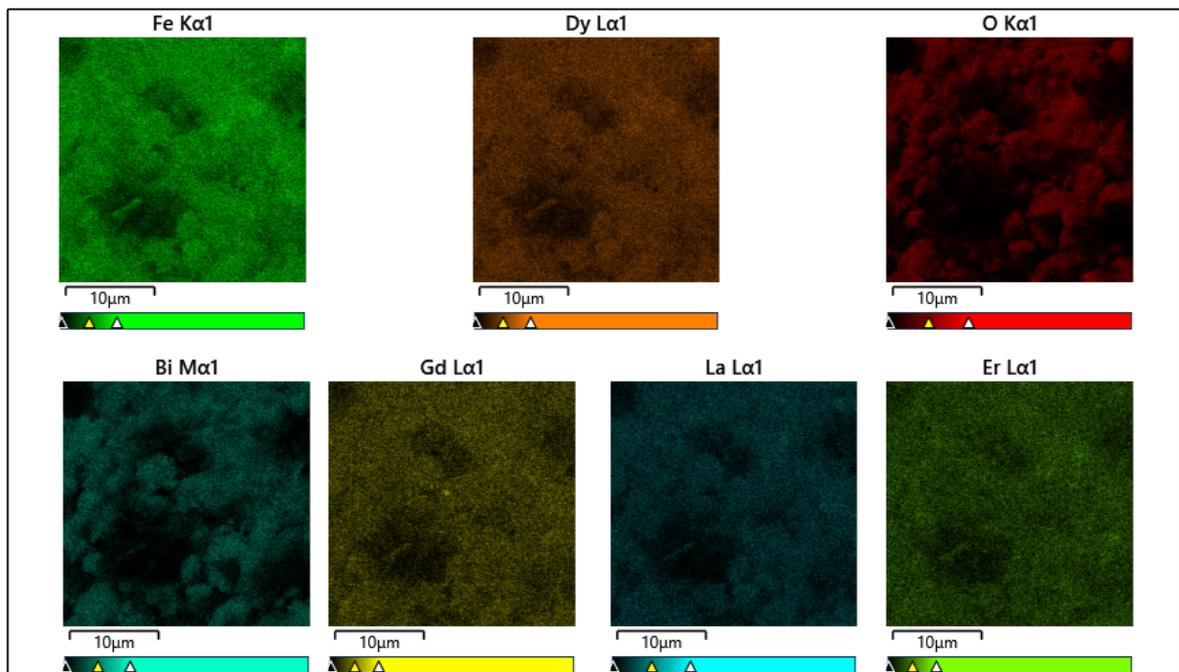


Tabela 6.2 – Porcentagem de ferro, lantânio, gadolínio, disprosio, érbio e bismuto na amostra 5E.

Elemento	Peso %	Sigma de Peso %	% do número atômico
Fe	27.66	0.19	52.78
La	13.27	0.15	10.17
Gd	15.61	0.22	10.58
Dy	15.75	0.29	10.31
Er	16.01	0.26	10.20
Bi	11.70	0.18	5.96
Total	100.00		100.00

A análise quantitativa indica que o ferro (Fe) é o elemento majoritário em termos de porcentagem de massa (27,66%) e número atômico (52,78%), refletindo sua função

estrutural principal na matriz. Em contraste, os elementos terras raras (La, Gd, Dy, Er) apresentam concentrações similares em massa (13,27% a 16,01%) e contribuições atômicas em torno de 10%, evidenciando uma distribuição equimolar esperada no sítio A. Por outro lado, o bismuto (Bi) apresenta uma proporção em massa de 11,70% e contribui com 5,96% do número atômico. Essa discrepância pode ser explicada pela volatilidade do Bi durante a calcinação em altas temperaturas, como observado em Cabreton [10]. Ajustes na temperatura ou no controle da atmosfera poderiam mitigar essa perda, aumentando sua incorporação.

A ausência de aglomerados ou regiões pobres em elementos específicos nos mapas EDS reforça a hipótese de que o material apresenta boa homogeneidade química. Entretanto, limitações da técnica como a menor precisão na quantificação de oxigênio e possíveis sobreposições espectrais, devem ser consideradas. Por outro lado, a diminuição da quantidade de bismuto sugere o aumento do número de vacâncias de oxigênio para manter a neutralidade de carga, fenômeno muito comum em perovskitas [67, 68, 69].

6.3 MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPE- DÂNCIA

As medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas, à temperatura ambiente, apenas na amostra 5EC, sinterizada à 1200 °C por 3 horas. A Fig. 6.6a apresenta o Parte real da impedância em função da frequência. Nota-se que o valor de Z' diminui com o aumento da frequência, indicando uma redução da resistência com o aumento da frequência. Este comportamento é característico de sistemas onde o transporte de carga é influenciado por mecanismos de condução dependentes da frequência [70]. A Fig. 6.6b apresenta o Parte imaginária da impedância (Z'') em função da frequência. Nota-se que Z'' inicia em um valor elevado e diminui com o aumento da frequência, o que pode indicar a presença de um processo de relaxação dielétrica cujo pico está fora da faixa de frequências analisada [50].

A Fig. 6.7(a) apresenta o comportamento de ϵ' em função da frequência. A parte real da constante dielétrica (ϵ') representa a parte da polarização que está em fase com o campo aplicado e está associada ao armazenamento de energia [70]. Observa-se que ela apresenta um valor elevado no regime de baixa frequência que pode ser explicado pela polarização de cargas espaciais. Esse efeito é atribuído ao acúmulo de cargas nos contornos de grão, que contribuem significativamente para a constante dielétrica em baixas frequências. À medida que a frequência aumenta, os dipolos e as cargas espaciais não conseguem acompanhar a rápida variação do campo elétrico aplicado, resultando em uma diminuição de (ϵ') [71].

Figura 6.6 – (a) Parte real e (b) Parte imaginária da impedância em função da frequência da amostra 5EC.

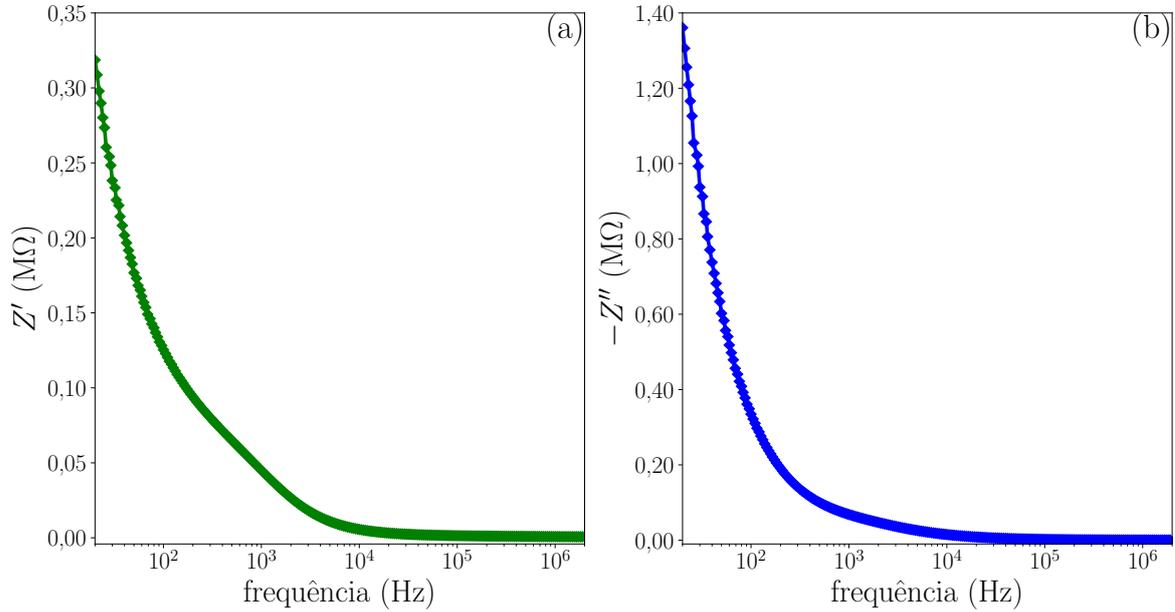
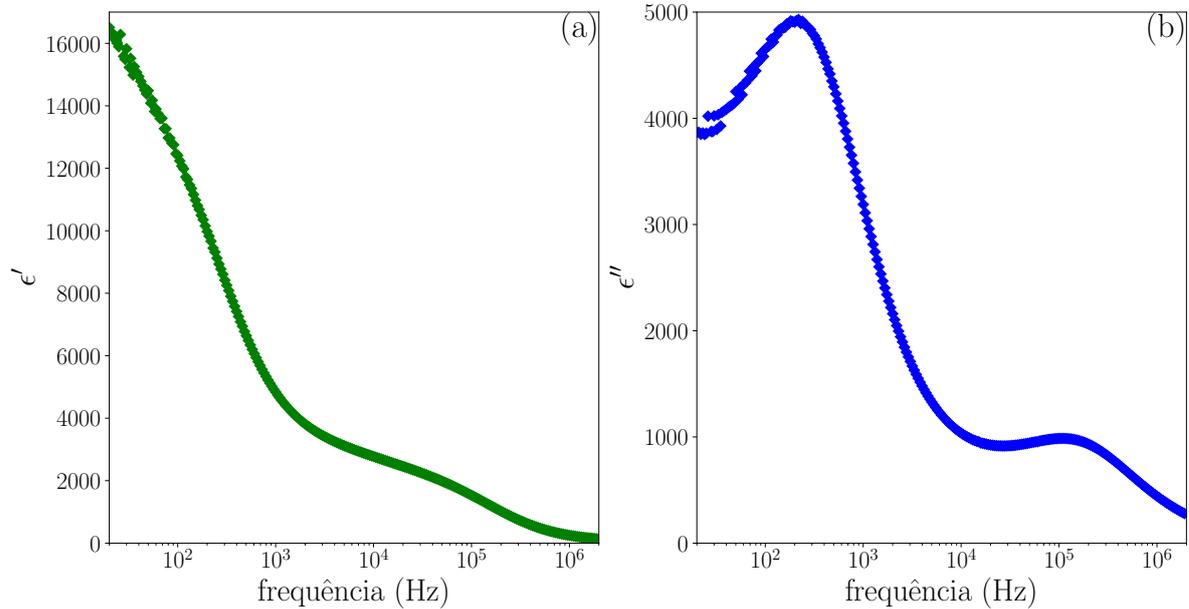


Figura 6.7 – (a) Parte real e (b) Parte imaginária da constante dielétrica em função da frequência da amostra 5EC.



A Fig. 6.7(b) apresenta o Parte imaginária da constante dielétrica ϵ'' em função da frequência. Observam-se dois picos distintos, que estão associados a mecanismos de relaxação dielétrica. Esses picos relacionam-se à dissipação de energia devido ao movimento dos dipolos, íons ou portadores de carga em resposta ao campo elétrico aplicado. Eles surgem quando a frequência é similar a de algum processo dielétrico presente no material. A dissipação de energia acontece porque a polarização não consegue acompanhar totalmente o campo oscilante [50, 70].

Figura 6.8 – Gráfico da condutividade AC em função da frequência para a amostra 5EC à temperatura ambiente.

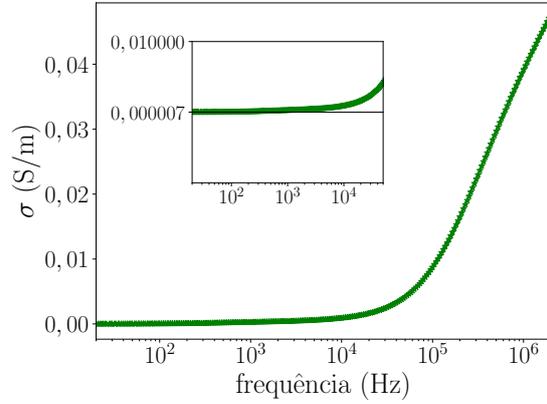


Figura 6.9 – Gráfico da tangente de perda dielétrica $tg(\delta)$ da amostra 5EC em função da frequência.

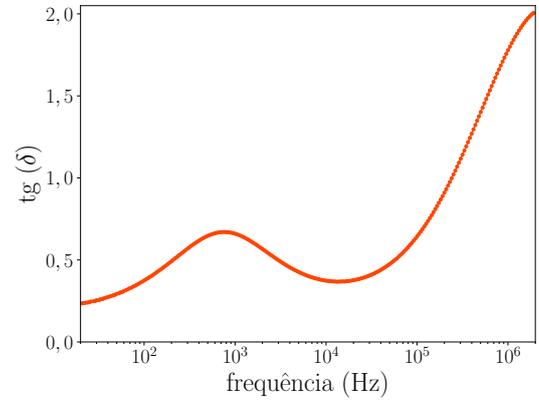
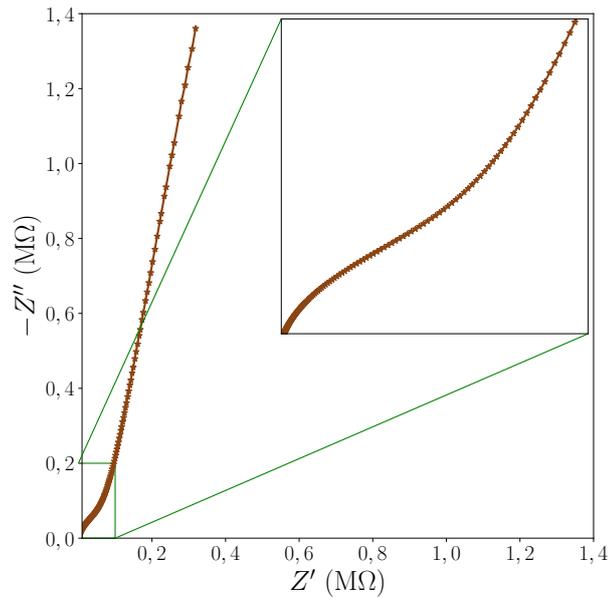


Figura 6.10 – Parte imaginária da impedância (Z'') em função da parte real (Z') para a amostra 5EC, à temperatura ambiente.



Para uma melhor compreensão da condutividade da amostra 5EC, podemos utilizar a equação $\sigma_{AC}(\omega) = \omega\epsilon_0\epsilon''$, na qual ω é a frequência angular e ϵ_0 é a permissividade do vácuo [72]. A Fig. 6.9 apresenta o gráfico de σ_{AC} em função da frequência. A partir do *inset*, que apresenta a região de baixa frequência, observamos que a condutividade é praticamente constante, o que caracteriza uma condutividade DC, cujo valor é aproximadamente 7×10^{-6} S/m, valor correspondente aos semicondutores [1]. Com o aumento da frequência, também há um aumento da condutividade, que é proporcionado pelo salto de elétrons e vacâncias de oxigênio entre os defeitos do material.

Na Fig. 6.8 apresentamos o gráfico da tangente de perda dielétrica $tg(\delta)$, razão entre ϵ'' e ϵ' , em função da frequência, à temperatura ambiente. Nesse gráfico, que ilustra a

relação entre a dissipação e o armazenamento de energia, notamos dois picos. O primeiro, que ocorre em torno de 1000 Hz, pode ser atribuído à polarização de cargas espaciais [60], pois, como observado na Fig. 6.9, a condutividade é constante nessa faixa de frequência. O segundo pico, que aparece na região de altas frequências, está associado a processos de condução, já que o gráfico da condutividade apresentou um aumento nessa faixa de frequência. Isso ocorre porque, em frequências mais altas, os portadores de carga possuem uma maior contribuição para o aumento da dissipação de energia.

O gráfico de Z'' em função de Z' , conhecido como diagrama de Argand da impedância, é apresentado na Fig. 6.10. Nota-se a presença de dois semicírculos ¹ (relacionados à resistência), indicando que há contribuição tanto do grão quanto do contorno de grão para a impedância. O semicírculo menor, presente na região de alta frequência, representa a contribuição do grão e o semicírculo o maior, em baixa frequência, representa a contribuição do contorno de grão [66], indicando que este tem uma resistência bem maior do que aquele [67]. Os altos valores de impedância real e imaginária, da ordem de $M\Omega$, indicam que a amostra apresenta uma baixa condutividade. Este comportamento é típico de materiais dielétricos e pode ser modelado considerando um circuito equivalente contendo resistores R em paralelo com capacitores C ou elementos de fase constante (CPE) [50]. A frequência no ponto de inflexão dos arcos é consistente com frequência do pico de perda em aproximadamente 1000 Hz. Logo, podemos concluir que a polarização de baixa frequência ocorre devido à polarização interfacial entre o grão e o contorno de grão, provocada pelo movimento de vacâncias de oxigênio nessa região [67].

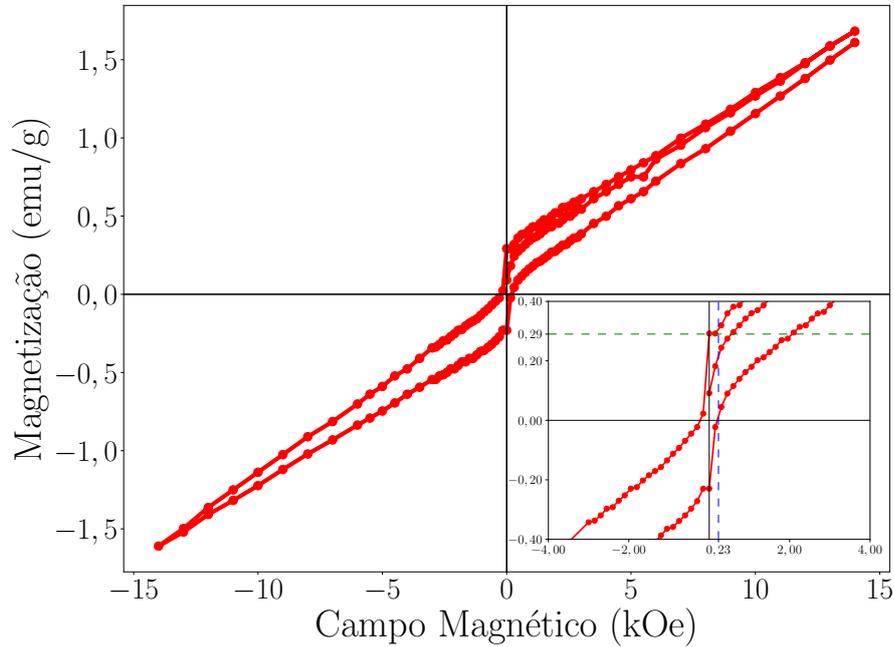
6.4 MEDIDAS DE MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE

A Fig. 6.11 ilustra o comportamento magnético da amostra 5EC à temperatura ambiente (28 °C). Observa-se um ciclo de histerese no qual a magnetização de saturação não foi alcançada, sendo necessário, teoricamente, a aplicação de um campo magnético mais intenso para que isso aconteça. Analisando o gráfico, constata-se que a magnetização remanescente foi de aproximadamente 0,29 emu/g e o campo coercitivo de aproximadamente 0,23 kOe. O *inset* corresponde à região de baixo campo magnético, no qual os valores da magnetização remanescente e do campo coercitivo foram identificados pelas linhas tracejadas.

Por meio da análise do ciclo de histerese magnética da amostra 5EC, observam-se características típicas de um comportamento que pode ser antiferromagnético ou

¹ Devido à elevada impedância da amostra, a reta inclinada observada em baixas frequências é atribuída à contribuição dos contornos de grão, caracterizados por uma alta resistência causada pelas barreiras à condução nos limites entre os grãos [66].

Figura 6.11 – Magnetização em função do campo magnético externo aplicado para a amostra 5EC à temperatura ambiente.



ferrimagnético. Contudo, a distinção entre essas propriedades magnéticas requer uma compreensão do mecanismo que rege o comportamento magnético do material [1], que pode ser feito por uma análise de magnetometria de amostra vibrante com variação de temperatura [35]. Nas perovskitas, entretanto, surge um antiferromagnetismo fraco quando há uma baixa simetria na sub-rede de ferro [13, 73, 74]. Além disso, perovskitas de alta entropia, como observado por Witte *et al*, podem ter um comportamento antiferromagnético combinado com uma pequena contribuição ferromagnética [75]. Logo, uma explicação para o ciclo de histerese observado na Fig. 6.11 pode ser a alta distorção da rede da amostra 5EC, provocada pelos múltiplos elementos ocupando o mesmo sítio cristalográfico.

7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

No presente trabalho, alcançamos o objetivo principal, que era produzir uma perovskita de alta entropia, comprovando que a entropia configuracional favoreceu a formação da fase desejada. A amostra com 4 elementos no mesmo sítio cristalográfico apresentou uma mistura de fases para os parâmetros de síntese utilizados. No entanto, a obtenção de uma composição monofásica ainda é possível mediante a otimização dos parâmetros de moagem e calcinação. A adição de mais um componente ao sítio cristalográfico demonstrou ser uma abordagem eficaz, contribuindo para a diminuição da temperatura de síntese e para a redução de fases espúrias, como observado nas amostras 5E e 5EC. Esses resultados validam a hipótese inicial de que a alta entropia pode facilitar a síntese de materiais complexos. Além disso, a fase encontrada teve simetria e estrutura similar ao da perovskita cujo elemento no sítio *A* possui a média dos raios iônicos dos elementos utilizados. Assim, constatamos que a moagem em altas energias é um método de processamento adequado para a síntese de óxidos de alta entropia e o raio iônico pode ser usado como parâmetro de seleção para a obtenção da fase desejada.

Com relação ao comportamento elétrico da amostra 5EC, observamos que ela tem uma alta impedância, indicando que há poucos portadores de carga livres para a condução. O material apresenta dois mecanismos de perda dielétrica. O da região de baixas frequências é de natureza dipolar, devido à baixa condutividade da amostra. O de alta frequência está associado a processos de condução. A magnetometria de amostra vibrante revelou um comportamento magnético "anômalo", que necessita de uma análise mais aprofundada em trabalhos futuros para que sua origem seja adequadamente revelada, especialmente no contexto de perovskitas de alta entropia, que possuem um comportamento complexo. Além disso, podem ser realizadas investigações adicionais para compreender de que forma a composição e a estrutura do material influenciam suas propriedades magnéticas. Esses resultados podem ter implicações para o desenvolvimento de materiais magnéticos avançados, nos quais as propriedades podem ser moduladas mediante mudanças na composição química e na estrutura.

Como perspectivas futuras, propõe-se a realização de medidas magnéticas e dielétricas em uma ampla faixa de temperatura, a fim de obter uma melhor compreensão sobre o comportamento da condutividade e da magnetização com a temperatura. Além disso, a síntese de novos materiais com diferentes combinações de elementos nos sítios *A*, *B* e em ambos poderá ser explorada para otimizar as propriedades e descobrir novas características. Essa abordagem pode abrir caminho para o desenvolvimento de perovskitas com aplicações tecnológicas avançadas, destacando o potencial dos materiais de alta entropia para atender demandas inovadoras.

REFERÊNCIAS

- 1 CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Ciência e engenharia dos Materiais: uma introdução*. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- 2 ROST, C. M. et al. Entropy-stabilized oxides. *Nature Communications*, Springer Science and Business Media LLC, v. 6, n. 1, set. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/ncomms9485>>.
- 3 AAMLID, S. S. et al. Understanding the role of entropy in high entropy oxides. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society (ACS), v. 145, n. 11, p. 5991–6006, mar. 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jacs.2c11608>>.
- 4 YEH, J.-W. et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*, Wiley, v. 6, n. 5, p. 299–303, maio 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/adem.200300567>>.
- 5 VLACK, L. H. V. *Princípios de ciências dos materiais*. São Paulo: Edgard Blücher, 1970.
- 6 GOLDSCHMIDT, V. M. Die gesetze der krystallochemie. *Naturwissenschaften*, Springer, v. 14, n. 21, p. 477–485, 1926.
- 7 PAN, W. et al. Defect engineering toward the structures and dielectric behaviors of (Nb, Zn) co-doped SrTiO₃ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, Elsevier BV, v. 40, n. 1, p. 49–55, jan. 2020. ISSN 0955-2219. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.09.027>>.
- 8 KIMURA, T. Magnetoelectric hexaferrites. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, Annual Reviews, v. 3, n. 1, p. 93–110, mar. 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-020911-125101>>.
- 9 BIBES, M.; BARTHÉLÉMY, A. Towards a magnetoelectric memory. *Nature Materials*, Springer Science and Business Media LLC, v. 7, n. 6, p. 425–426, jun. 2008. ISSN 1476-4660. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nmat2189>>.
- 10 CABRELON, M. D.; ZAUBERAS, R. T.; BOSCHI, A. O. Influência da temperatura e do método de mistura na formação do ZrSiO₄ via reação em estado sólido. *Cerâmica*, FapUNIFESP (SciELO), v. 53, n. 325, p. 83–88, mar. 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/s0366-69132007000100013>>.
- 11 DAWA, T.; SAJJADI, B. Exploring the potential of perovskite structures for chemical looping technology: A state-of-the-art review. *Fuel Processing Technology*, Elsevier BV, v. 253, p. 108022, jan. 2024. ISSN 0378-3820. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2023.108022>>.
- 12 MOHAN, M.; SHETTI, N. P.; AMINABHAVI, T. M. Perovskites: A new generation electrode materials for storage applications. *Journal of Power Sources*, Elsevier BV, v. 574, p. 233166, ago. 2023. ISSN 0378-7753. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233166>>.

- 13 CATALAN, G.; SCOTT, J. F. Physics and applications of bismuth ferrite. *Advanced materials*, Wiley Online Library, v. 21, n. 24, p. 2463–2485, 2009.
- 14 MINH, N. Q. Ceramic fuel cells. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley, v. 76, n. 3, p. 563–588, mar. 1993. ISSN 1551-2916. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb03645.x>>.
- 15 KREUER, K. Proton-conducting oxides. *Annual Review of Materials Research*, Annual Reviews, v. 33, n. 1, p. 333–359, ago. 2003. ISSN 1545-4118. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1146/annurev.matsci.33.022802.091825>>.
- 16 WANG, N. et al. Structural and dielectric behavior of giant permittivity $\text{SrNb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ ceramics sintered in nitrogen atmosphere. *Ceramics International*, Elsevier BV, v. 42, n. 12, p. 13593–13600, set. 2016. ISSN 0272-8842. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.153>>.
- 17 WANG, K.; LIU, J.-M.; REN, Z. Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders. *Advances in Physics*, Informa UK Limited, v. 58, n. 4, p. 321–448, jul. 2009. ISSN 1460-6976. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/00018730902920554>>.
- 18 ZHOU, S. et al. Microstructure and dielectric properties of high entropy $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Me}_{0.2})\text{O}_3$ perovskite oxides. *Ceramics International*, Elsevier BV, v. 46, n. 6, p. 7430–7437, abr. 2019. ISSN 0272-8842. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.239>>.
- 19 NI, B. et al. High-entropy enhanced room-temperature ferroelectricity in rare-earth orthoferrites. *Journal of Advanced Ceramics*, v. 12, n. 4, p. 724–733, 2023. Disponível em: <<https://www.sciopen.com/article/10.26599/JAC.2023.9220715>>.
- 20 LI, Z. et al. Fabrication and performance investigation of high entropy perovskite $(\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2})\text{FeO}_3$ IT-SOFC cathode material. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier BV, v. 989, p. 174357, jun. 2024. ISSN 0925-8388. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.174357>>.
- 21 GULHÁEV, A. Metais e suas ligas—. *Moscou: Mir Moscovo*, 1981.
- 22 BROWN, T. L. e. a. *Química: a ciência central*. 13. ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2016. Volume II.
- 23 ATKINS, P.; JONES, L. *Princípios de Química-: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente*. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.
- 24 SIMÊNCIO, C. A. *Ciência dos materiais*. Londrina: Editora e Distribuidora Educacional S.A., 2016.
- 25 GRIFFITHS, D. J. *Eletrodinâmica*. 3. ed. São Paulo: Pearson Addison Wesley, 2011.
- 26 HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. *Fundamentos de Física: Eletromagnetismo. Vol. 3*. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.
- 27 SHACKELFORD, J. F. *Introdução à ciência dos materiais para engenheiros*. 6. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008.

- 28 MACHADO, K. D. *Teoria do Eletromagnetismo, Volume 1*. Ponta Grossa: Editora UEPG, 2000.
- 29 NUSSENZVEIG, H. M. *Curso de física básica, 3: eletromagnetismo*. 2. ed. São Paulo: Blucher, 2015.
- 30 KAO, K. C. Electric polarization and relaxation. *Dielectric phenomena in solids*, Elsevier, p. 41–114, 2004.
- 31 XU, Y. *Ferroelectric materials and their applications*. Amsterdam: Elsevier, 1991.
- 32 MACHADO, K. D. *Teoria do Eletromagnetismo*. Ponta Grossa: Editora UEPG, 2002.
- 33 YOUNG, H. D.; FREEDMAN, R. A. *Física III: eletromagnetismo*. Rio de Janeiro: São Paulo: Person Education do Brasil, 2009.
- 34 KITTEL, C. *Introdução à Física do Estado Sólido*. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.
- 35 CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. *Introduction to magnetic materials*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2011.
- 36 NESBITT, E. A.; WERNICK, J. H. *Rare Earth Permanent Magnets*. New Jersey: Academic Press, 1973.
- 37 PASSOS, R. H. D. d. *Síntese e caracterização de pós $Ba_xSr_{1-x}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$ através do método de coprecipitação via oxalato*. Tese (Doutorado) — Departamento de engenharia química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2012.
- 38 PULLAR, R. C. Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics. *Progress in Materials Science*, Elsevier BV, v. 57, n. 7, p. 1191–1334, set. 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.04.001>>.
- 39 SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, v. 46, n. 1, p. 1–184, 2001. ISSN 0079-6425. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642599000109>>.
- 40 DIAS, G. Mecanossíntese e caracterização de cerâmicas de $Bi(1-x)La_xFeO_3$ obtidas por diferentes rotas de sinterização. *Universidade Estadual de Maringá. Dissertação de Mestrado*, 2010.
- 41 NUSSENZVEIG, H. M. *Curso de Física Básica: fluidos, oscilações e ondas, calor*. [S.l.]: Editora Blucher, 2014. v. 2.
- 42 RUSSELL, J. B. *Química Geral*. São Paulo: Pearson Makron Books, 1994. Volume II.
- 43 TIPLER, P. *Física para cientistas e engenheiros, Volume 1*. [S.l.]: LTC—Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, 2000.
- 44 NUSSENZVEIG, H. M. *Curso de física básica: Ótica, relatividade, física quântica (vol. 4)*. 2. ed. São Paulo: Editora Blucher, 2014.
- 45 EISBERG, R.; RESNICK, R. *Física Quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*. Rio de Janeiro: Elsevier, 1979.
- 46 GARCIA, E. A. C. *Biofísica*. São Paulo: SARVIER, 2015.

- 47 TILLEY, R. J. D. *Cristalografia: cristais e estruturas cristalinas*. São Paulo: Oficina de textos, 2014.
- 48 HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, R. *Fundamentos de física, volume 4: óptica e física moderna*. Rio de Janeiro: LTC, 2016.
- 49 CHINAGLIA, D. et al. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, FapUNIFESP (SciELO), v. 30, n. 4, p. 4504.1–4504.9, dez. 2008. ISSN 1806-1117. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S1806-11172008000400013>>.
- 50 EVGENIJ, B.; MACDONALD, J. R. *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications. 2005, Hoboken*. New Jersey: Wiley-Interscience, 2005.
- 51 JÚNIOR, F. M. S. *Fônons em hexaferritas $Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$ ($Me = Co, Mg$ e Zn) e $BaFe_{12}O_{19}$* . Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Maranhão, 2016.
- 52 MALISKA, A. M. *Microscopia Eletrônica de Varredura*. 2024. Disponível em: <https://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf> . Acesso em: 15 de novembro de 2024.
- 53 MOHAMMED, A.; ABDULLAH, A. Scanning electron microscopy (sem): A review. In: *Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania*. [S.l.: s.n.], 2018. v. 2018, p. 7–9.
- 54 UL-HAMID, A. *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy*. Dhahran: Springer International Publishing, 2018. ISBN 9783319984827. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-98482-7>>.
- 55 GREER, A. L. Confusion by design. *Nature*, Springer Science and Business Media LLC, v. 366, n. 6453, p. 303–304, dez. 1993. ISSN 1476-4687. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/366303a0>>.
- 56 GEORGE, E. P.; RAABE, D.; RITCHIE, R. O. High-entropy alloys. *Nature Reviews Materials*, Springer Science and Business Media LLC, v. 4, n. 8, p. 515–534, jun. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41578-019-0121-4>>.
- 57 MA, J. et al. High-entropy perovskite oxides for energy materials: A review. *Journal of Energy Storage*, Elsevier BV, v. 90, p. 111890, jun. 2024. ISSN 2352-152X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.est.2024.111890>>.
- 58 MOSHWAN, R. et al. Entropy engineering: An innovative strategy for designing high-performance thermoelectric materials and devices. *Nano Today*, Elsevier BV, v. 58, p. 102475, out. 2024. ISSN 1748-0132. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.nantod.2024.102475>>.
- 59 JIANG, S. et al. A new class of high-entropy perovskite oxides. *Scripta Materialia*, Elsevier BV, v. 142, p. 116–120, jan. 2018. ISSN 1359-6462. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.08.040>>.
- 60 LI, W. et al. Preparation and magnetic properties of high-entropy perovskite oxide ($La_{0.2}Y_{0.2}Pr_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}$) CrO_3 . *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, Springer Science and Business Media LLC, v. 36, n. 5, p. 1413–1419, maio 2023. ISSN 1557-1947. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10948-023-06587-4>>.

- 61 LI, M. et al. Sr(Cr_{0.2}Mn_{0.2}Fe_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2})O₃: A novel high-entropy perovskite oxide with enhanced electromagnetic wave absorption properties. *Journal of Materiomics*, Elsevier BV, v. 10, n. 6, p. 1176–1185, nov. 2023. ISSN 2352-8478. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmat.2023.11.019>>.
- 62 ZHENG, H. et al. High-entropy perovskite oxides as a family of electrocatalysts for efficient and selective nitrogen oxidation. *ACS Nano*, American Chemical Society (ACS), v. 18, n. 27, p. 17642–17650, jun. 2024. ISSN 1936-086X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.4c02231>>.
- 63 OH, S. et al. A novel high-entropy perovskite electrolyte with improved proton conductivity and stability for reversible protonic ceramic electrochemical cells. *Advanced Functional Materials*, Wiley, v. 34, n. 17, nov. 2023. ISSN 1616-3028. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/adfm.202311426>>.
- 64 QIN, J. et al. Microstructure and magnetic properties of novel high-entropy perovskite ceramics (Gd_{0.2}La_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Y_{0.2})MnO₃. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier BV, v. 597, p. 172010, maio 2024. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2024.172010>>.
- 65 VIDYA, Y. S.; LAKSHMINARASAPPA, B. N. Preparation, characterization, and luminescence properties of orthorhombic sodium sulphate. *Physics Research International*, Hindawi Limited, v. 2013, p. 1–7, dez. 2013. ISSN 2090-2239. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1155/2013/641631>>.
- 66 LI, G. et al. Dielectric properties and relaxation behaviors of ba doped Sr_{0.97}Sm_{0.02}TiO₃ ceramics in different sintering atmospheres. *Ceramics International*, Elsevier BV, v. 42, n. 15, p. 16782–16788, nov. 2016. ISSN 0272-8842. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.165>>.
- 67 ZHANG, J. et al. Oxygen-vacancy-related dielectric relaxations and electrical properties in [lix(basrcamg)(1x)/4]tio3 high-entropy perovskite ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer Science and Business Media LLC, v. 33, n. 13, p. 9918–9929, abr. 2022. ISSN 1573-482X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10854-022-07982-8>>.
- 68 ZHOU, J. et al. Effect of configurational entropy on dielectric properties of high-entropy perovskite oxides (Ce_{0.5}, K_{0.5})x[(Bi_{0.5}, Na_{0.5})_{0.25}Ba_{0.25}Sr_{0.25}Ca_{0.25}]_{1-x}TiO₃. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer Science and Business Media LLC, v. 33, n. 26, p. 20721–20730, ago. 2022. ISSN 1573-482X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10854-022-08882-7>>.
- 69 VILLAS-BOAS, L. A.; GOULART, C. A.; SOUZA, D. P. F. d. Desenvolvimento microestrutural e mobilidade de íons oxigênio em perovskitas do tipo laalo3 dopadas com sr, ba e ca. *Matéria (Rio de Janeiro)*, FapUNIFESP (SciELO), v. 25, n. 3, 2020. ISSN 1517-7076. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S1517-707620200003.1101>>.
- 70 JONSCHER, A. K. The ‘universal’ dielectric response. *Nature*, Springer Science and Business Media LLC, v. 267, n. 5613, p. 673–679, jun. 1977. ISSN 1476-4687. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/267673a0>>.

- 71 RAYSSI, C. et al. Frequency and temperature-dependence of dielectric permittivity and electric modulus studies of the solid solution $\text{Ca}_{0.85}\text{Er}_{0.1}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_{4x/3}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.1$). *Rsc Advances, Royal Society of Chemistry*, v. 8, n. 31, p.17139 – –17150, 2018.
- 72 BEHERA, P.; RAVI, S. Impedance spectroscopy and magnetic properties of mg doped y-type barium hexaferrite. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer Science and Business Media LLC, v. 29, n. 23, p. 20206–20215, out. 2018. ISSN 1573-482X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10854-018-0153-3>>.
- 73 VERMA, P.; SINGH, P.; ROY, P. Influence on properties of $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{FeO}_3$ multiferroic system with mg substitution at fe-site. *Journal of Solid State Chemistry*, Elsevier BV, v. 302, p. 122432, out. 2021. ISSN 0022-4596. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122432>>.
- 74 JIANG, L. et al. Rapid synthesis of DyFeO_3 nanopowders by auto-combustion of carboxylate-based gels. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Springer Science and Business Media LLC, v. 61, n. 3, p. 527–533, dez. 2011. ISSN 1573-4846. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10971-011-2655-9>>.
- 75 WITTE, R. et al. High-entropy oxides: An emerging prospect for magnetic rare-earth transition metal perovskites. *Physical Review Materials*, American Physical Society (APS), v. 3, n. 3, mar. 2019. ISSN 2475-9953. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.034406>>.