



Universidade Estadual de Maringá

Centro de Ciências Exatas

Programa de pós-graduação em física

Investigação estrutural e magnética de perovskitas ABO_3 de alta entropia obtidas por síntese química.

Acadêmico: Enzo Caliali

Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos

Coorientador: Prof. Dr. Maurício Antonio Custódio de Melo

Maringá, 28 de abril de 2026

Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Programa de pós-graduação em física

Dissertação de mestrado

Investigação estrutural e magnética de
perovskitas ABO_3 de alta entropia obtidas por
síntese química.

Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de pós-graduação em Física da
Universidade Estadual de Maringá, sob ori-
entação do Prof. Dr. Ivair Aparecido dos
Santos, como parte dos requisitos para ob-
tenção do título de Mestre em Física.

Acadêmico: Enzo Caliali

Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos

Coorientador: Prof. Dr. Maurício Antonio Custódio de Melo

Maringá, 28 de abril de 2026

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central Maria Grazia Zolet - UEM, Maringá - PR, Brasil)

C153i

Caliali, Enzo

Investigação estrutural e magnética de perovskitas ABO₃ de alta entropia obtidas por síntese química / Enzo Caliali. -- Maringá, PR, 2026.
154 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos.

Coorientador: Prof. Dr. Maurício Antonio Custódio de Melo.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2026.

1. Física. 2. OAEs - Síntese e a caracterização . 3. Perovskitas. 4. Óxidos de Alta Entropia (OAEs). 5. Rietveld. I. Santos, Ivair Aparecido dos, orient. II. Melo, Maurício Antonio Custódio de, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

CDD 23.ed. 530.412

Marinalva Aparecida Spolon Almeida - 9/1094

ENZO CALIALI

**INVESTIGAÇÃO ESTRUTURAL E MAGNÉTICA DE PEROVSKITAS ABO_3
DE ALTA ENTROPIA OBTIDAS POR SÍNTESE QUÍMICA**

Dissertação apresentada à Universidade
Estadual de Maringá, como requisito parcial
para a obtenção do título de mestre.

Aprovado em: Maringá, 28 de abril de 2026.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 **IVAIR APARECIDO DOS SANTOS**
Data: 28/04/2026 19:34:16-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos – DFI/UEM
Orientador – Presidente

Documento assinado digitalmente
 **JOSE ANTONIO EIRAS**
Data: 28/04/2026 17:52:21-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. José Antônio Eiras – UFSCar
Membro Externo

Documento assinado digitalmente
 **ROBSON FERRARI MUNIZ**
Data: 28/04/2026 19:25:25-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Robson Ferrari Muniz – DFI/UEM
Membro Interno

Agradecimentos

Ao longo do curto período de mestrado, fui muito feliz em ter ajuda e por conviver com tantas pessoas que me fizeram bem. Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos por ter me orientado e acolhido sem hesitar mesmo não sendo parte do seu grupo de pesquisa. Ao Prof. Dr. Maurício Antonio Custódio de Melo, meu coorientador, por me ensinar grande parte do que precisei para a pesquisa e me acompanhar desde o início. Ao Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias pela disposição em ajudar a resolver os vários problemas pelo caminho. Ao prof. Dr. André Marino Gonçalves pelos conselhos valiosos e a meus colegas de laboratório, por me ensinarem a operar aparelhos, preparar amostras e realizar medidas, mas principalmente pelo bom humor e pela convivência, sinto-me muito contente por não ser capaz de nomear um único colega que tenha sido desagradável. Agradeço muito a meus pais por tudo que fizeram por mim ao longo da minha vida e especialmente à minha namorada Brizza Dionizio por me acompanhar, incentivar e ajudar tanto do primeiro ao último dia sem cessar.

Resumo

A ciência e física de materiais busca novos materiais cerâmicos que superem as limitações das composições estequiométricas tradicionais visando aplicações em energia sustentável e catálise. Neste cenário, os Óxidos de Alta Entropia (OAEs) surgem como uma solução estratégica, que explora a desordem configuracional para estabilizar estruturas complexas. Apesar do avanço em diversas simetrias, a síntese e as caracterizações magnéticas e estruturais de perovskitas multi-componentes contendo elementos terras raras representam um desafio científico relevante. Esta dissertação propõe a síntese e a caracterização de OAEs com estrutura perovskita, nas formulações $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ e $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$, empregando o método sol-gel modificado, utilizando nitratos hidratados e álcool polivinílico para garantir a homogeneidade catiônica em nível atômico. As amostras foram calcinadas entre 500 °C e 900 °C por uma hora para avaliar a evolução térmica da formação da fase. Os resultados de difratometria de raios X, analisados por refinamento estrutural Rietveld, confirmaram a formação de uma fase perovskita única ortorrômbica (grupo espacial $Pbnm$) em temperaturas tão baixas quanto 550 °C, evidência da eficácia da rota de síntese. As análises de microscopia eletrônica validaram a integridade da solução sólida, com mapas elementares demonstrando a distribuição uniforme dos cátions. Caracterizações magnéticas por magnetometria de amostra vibrante e espectroscopia Mössbauer revelaram um comportamento predominantemente antiferromagnético com variações nos campos coercivos e ordenamento magnético local. Conclui-se que a estratégia de alta entropia, aliada ao método sol-gel, permitiu a obtenção de perovskitas complexas multicomponentes com alta cristalinidade e estabilidade térmica. Esta dissertação demonstra que a manipulação da entropia configuracional é uma ferramenta poderosa para projetar novos óxidos funcionais com propriedades físicas ajustáveis para tecnologias futuras como na spintrônica, fotocatálise ou células aplicadas em combustível de óxido sólido (SOFCs).

Palavras-Chave: Óxidos de Alta Entropia; Perovskitas; Multiferroicos.

Abstract

Materials science and physics seek new ceramic materials that overcome the limitations of traditional stoichiometric compositions aiming for applications in sustainable energy and catalysis. In this scenario, High-Entropy Oxides (HEOs) emerge as a strategic solution, exploring configurational disorder to stabilize complex structures. Despite the progress in various symmetries, the synthesis and structural and magnetic characterizations of multicomponent perovskites containing rare earth elements represent a relevant scientific challenge. This dissertation proposes the synthesis and characterization of HEOs with a perovskite structure, in the formulations $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0.2}FeO_3$ and $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0.2}FeO_3$, employing the modified sol-gel method, using hydrated nitrates and polyvinyl alcohol to ensure cationic homogeneity at the atomic level. The samples were calcined between 500 °C and 900 °C for one hour to evaluate the thermal evolution of phase formation. The X-ray diffractometry results, analyzed by Rietveld structural refinement, confirmed the formation of a single orthorhombic perovskite phase (space group $Pbnm$) at temperatures as low as 550 °C, evidence of the synthesis route's efficacy. Electron microscopy analyses validated the integrity of the solid solution, with elemental maps demonstrating the uniform distribution of cations. Magnetic characterizations by vibrating sample magnetometry and Mössbauer spectroscopy revealed a predominantly antiferromagnetic behavior with variations in coercive fields and local magnetic ordering. It is concluded that the high-entropy strategy, combined with the sol-gel method, allowed for the obtainment of complex multicomponent perovskites with high crystallinity and thermal stability. This dissertation demonstrates that the manipulation of configurational entropy is a powerful tool for designing new functional oxides with tunable physical properties for future technologies such as spintronics, photocatalysis, or solid oxide fuel cells (SOFCs).

Key-words: High Entropy Oxides; Perovskites; Multiferroics.

Lista de Figuras

2.1	Quantidade de publicações sobre Óxidos de Alta Entropia (OAE), Cerâmicas de Alta Entropia (CAE) e Óxidos de Alta Entropia de estrutura Perovskita (OAEP) de 2015 a 2025. Elaborado pelo autor.	28
3.1	Representação tridimensional (a) e bidimensional (b) da entropia configuracional (em K_B) calculada por meio da equação 3.17 para três íons distintos. Elaborado pelo Autor.	37
3.2	Representação ilustrativa dos principais efeitos associados à alta entropia. Adaptado de [18].	38
3.3	Representação esquemática da estrutura perovskita cúbica. Retirado de [27]. . .	46
3.4	Representação esquemática da estrutura perovskita e exemplos de alterações de simetria provocados por distorções na rede: Simetria cúbica (a), simetria tetragonal (b) e simetria ortorrômbica (c). Adaptado de [25].	46
3.5	Representação bidimensional da estrutura perovskita em planos horizontais, com seus íons justapostos. Elaborado pelo autor.	47
3.6	Elementos frequentemente utilizados para síntese de perovskitas de alta entropia, organizados por cor e altura de coluna. Cores vermelho, amarelo, verde e cinza indicam substituições nos sítios A e B, somente A, somente B e nenhum deles, respectivamente. A altura da coluna representa a frequência. Retirado de [13]. .	51
4.1	Representação de planos cristalinos paralelos sobre os quais feixes de raios X incidentes A e B são refletidos, evidenciando a forma como se somam via interferência construtiva.	54
4.2	Diagrama de funcionamento de um difratômetro de raios X, retirado de [32]. . .	55

4.3	Difratômetro Shimadzu XRD 7000, utilizado na obtenção dos difratogramas desse trabalho.	56
4.4	Número de publicações anuais citando o método de Rietveld, até 2025. Elaborado pelo autor.	57
4.5	Ilustração do diagrama do magnetômetro de amostra vibrante proposto por Simon Foner, exibindo diversos componentes instrumentais e estruturais, como transdutor eletro-mecânico (A), haste de suporte (B), ímã de referência (C), bobinas de referência (D), dentre outros. Retirado de [35].	62
4.6	Magnetômetro de amostra vibrante utilizado para as caracterizações realizadas nesse trabalho.	63
4.7	Ilustração da diferença de energia entre camadas eletrônicas no processo de estabilização pós excitação provocada pelo feixe de elétrons. Adaptado de [39]. . .	66
4.8	Microscópio eletrônico de alta resolução FEI - SCIOS, utilizado para as análises de microscopia eletrônica de varredura (modo IES) e espectroscopia de raios X por dispersão de energia.	67
4.9	Analizador termogravimétrico TGA Q50 utilizado nas análises dessa dissertação.	71
5.1	Gráfico de valores de massa absoluta medida em ensaios de termogravimetria para nitratos hidratados de Fe, Ca, Y, La, Nd, Pr e Bi.	77
5.2	Gráfico ampliado de valores de massa absoluta medida em ensaios de termogravimetria para nitratos hidratados de Fe, Ca, Y, La, Nd, Pr e Bi.	78
5.3	Gráfico de valores percentuais remanescentes medidos em ensaios de termogravimetria para nitratos hidratados de Fe, Ca, Y, La, Nd, Pr e Bi.	78
5.4	Gráfico ampliado de valores percentuais remanescentes medidos em ensaios de termogravimetria para nitratos hidratados de Fe, Ca, Y, La, Nd, Pr e Bi.	79
6.1	Comparação entre os padrões de difração do sistema $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinado a entre 500 °C e 900 °C por uma hora, no intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$	86
6.2	Comparação entre os padrões de difração do sistema $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinado a entre 500 °C e 900 °C por uma hora, no intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$	86

6.3	Refinamento estrutural Rietveld da amostra $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 900 °C por uma hora. A curva em vermelho representa os dados experimentais, a curva em preto representa o modelo obtido no refinamento, a curva em azul é a diferença absoluta entre o modelo e o espectro real, os pontos marcados em verde representam os ângulos de difração de Bragg.	90
6.4	Refinamento estrutural Rietveld da amostra $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 800 °C por uma hora. A curva em vermelho representa os dados experimentais, a curva em preto representa o modelo obtido no refinamento, a curva em azul é a diferença absoluta entre o modelo e o espectro real, os pontos marcados em verde representam os ângulos de difração de Bragg.	91
6.5	Comparação entre os padrões de difração das amostras de composição $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinadas a diferentes temperaturas por uma hora, no intervalo de $31,5^\circ \leq 2\theta \leq 38^\circ$	96
6.6	Comparação entre os padrões de difração das amostras de composição $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinadas a diferentes temperaturas por uma hora, no intervalo de $31,5^\circ \leq 2\theta \leq 36^\circ$	97
6.7	Tamanhos de cristalito das amostras $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ e $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ como função da temperatura de calcinação, calculados a partir da equação 4.3.	98
6.8	Comparação entre as curvas de histerese magnética obtidas via magnetometria de amostra vibrante para as amostras $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinadas a diferentes temperaturas por uma hora, no intervalo de $-15.000 \text{ Oe} \leq H \leq 15.000 \text{ Oe}$	100
6.9	Comparação entre as curvas de histerese magnética obtidas via magnetometria de amostra vibrante para as amostras $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinadas a diferentes temperaturas por uma hora, no intervalo de $-15.000 \text{ Oe} \leq H \leq 15.000 \text{ Oe}$	100
6.10	Ajuste da curva de M vs H usando o modelo de Langevin (linhas tracejadas) das curvas de magnetização das amostras do sistema $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ (linhas contínuas) calcinadas a diferentes temperaturas por uma hora no intervalo de $0 \text{ Oe} \leq H \leq 15000 \text{ Oe}$	103

6.11	Ajuste da curva de M vs H usando o modelo de Langevin (linhas tracejadas) das curvas de magnetização das amostras do sistema $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ (linhas contínuas) calcinadas a diferentes temperaturas por uma hora no intervalo de $0 \text{ Oe} \leq H \leq 15000 \text{ Oe}$	104
6.12	Micrografia eletrônica de varredura, com ampliação de 60.000 vezes, de uma região da amostra do sistema $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ por uma hora.	106
6.13	Micrografia eletrônica de varredura, com ampliação de 60.000 vezes, de uma região da amostra do sistema $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ por uma hora.	107
6.14	Micrografia eletrônica de varredura, com ampliação de 60.000 vezes, de uma região da amostra do sistema $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ por uma hora.	107
6.15	Micrografia eletrônica de varredura, com ampliação de 90.000 vezes, de uma região da amostra do sistema $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ por uma hora.	108
6.16	Micrografia eletrônica de varredura, com ampliação de 60.000 vezes, de uma região da amostra do sistema $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ por uma hora.	108
6.17	Micrografia eletrônica de varredura, com ampliação de 60.000 vezes, de uma região da amostra do sistema $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ por uma hora.	109
6.18	Micrografia eletrônica de varredura, com ampliação de 60.000 vezes, de uma região da amostra do sistema $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ por uma hora.	109
6.19	Micrografia eletrônica de varredura, com ampliação de 60.000 vezes, de uma região da amostra do sistema $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ por uma hora.	110

6.20	Micrografia eletrônica de varredura, com ampliação de 90.000 vezes, aproximada de uma região da amostra do sistema $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 900 °C por uma hora.	111
6.21	Micrografia eletrônica de varredura, com ampliação de 60.000 vezes, aproximada de uma região da amostra do sistema $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 900 °C por uma hora.	112
6.22	Sobreposição, com ampliação de 60.000 vezes, de mapas elementares de distribuição dos cátions presentes na série $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 600 °C por uma hora.	113
6.23	Sobreposição, com ampliação de 60.000 vezes, de mapas elementares de distribuição dos cátions presentes na série $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 700 °C por uma hora.	114
6.24	Sobreposição, com ampliação de 60.000 vezes, de mapas elementares de distribuição dos cátions presentes na série $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 800 °C por uma hora.	114
6.25	Sobreposição, com ampliação de 90.000 vezes, de mapas elementares de distribuição dos cátions presentes na série $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 900 °C por uma hora.	115
6.26	Sobreposição, com ampliação de 60.000 vezes, de mapas elementares de distribuição dos cátions presentes na série $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 600 °C por uma hora.	115
6.27	Sobreposição, com ampliação de 60.000 vezes, de mapas elementares de distribuição dos cátions presentes na série $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 700 °C por uma hora.	116
6.28	Sobreposição, com ampliação de 60.000 vezes, de mapas elementares de distribuição dos cátions presentes na série $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 800 °C por uma hora.	116
6.29	Sobreposição, com ampliação de 60.000 vezes, de mapas elementares de distribuição dos cátions presentes na série $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 900 °C por uma hora.	117

6.30	Espectro Mössbauer (conjunto de pontos) e ajuste numérico (linha contínua) obtidos para a amostra $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ no intervalo de -13mm/s a 13mm/s.	119
6.31	Espectro Mössbauer (conjunto de pontos) e ajuste numérico (linha contínua) obtidos para a amostra $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ no intervalo de -13mm/s a 13mm/s.	120
A.1	Padrão de difração da amostra $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 600 °C por uma hora, no intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$	129
A.2	Padrão de difração da amostra $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 650 °C por uma hora, no intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$	130
A.3	Padrão de difração da amostra $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 700 °C por uma hora, no intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$	130
A.4	Padrão de difração da amostra $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 750 °C por uma hora, no intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$	131
A.5	Padrão de difração da amostra $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 800 °C por uma hora, no intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$	131
A.6	Padrão de difração da amostra $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 850 °C por uma hora, no intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$	132
A.7	Padrão de difração da amostra $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 900 °C por uma hora, no intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$	132
A.8	Padrão de difração da amostra $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 600 °C por uma hora, no intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$	133
A.9	Padrão de difração da amostra $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 650 °C por uma hora, no intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$	133
A.10	Padrão de difração da amostra $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 700 °C por uma hora, no intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$	134
A.11	Padrão de difração da amostra $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 750 °C por uma hora, no intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$	134
A.12	Padrão de difração da amostra $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 800 °C por uma hora, no intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$	135

A.13 Padrão de difração da amostra $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 850 °C por uma hora, no intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$	135
A.14 Padrão de difração da amostra $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 900 °C por uma hora, no intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$	136
A.15 Refinamento Rietveld da amostra $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 550 °C por uma hora.	136
A.16 Refinamento Rietveld da amostra $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 600 °C por uma hora.	137
A.17 Refinamento Rietveld da amostra $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 650 °C por uma hora.	137
A.18 Refinamento Rietveld da amostra $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 700 °C por uma hora.	137
A.19 Refinamento Rietveld da amostra $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 750 °C por uma hora.	138
A.20 Refinamento Rietveld da amostra $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 800 °C por uma hora.	138
A.21 Refinamento Rietveld da amostra $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 850 °C por uma hora.	138
A.22 Refinamento Rietveld da amostra $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 900 °C por uma hora.	139
A.23 Refinamento Rietveld da amostra $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 600 °C por uma hora.	139
A.24 Refinamento Rietveld da amostra $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 650 °C por uma hora.	139
A.25 Refinamento Rietveld da amostra $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 700 °C por uma hora.	140
A.26 Refinamento Rietveld da amostra $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 750 °C por uma hora.	140
A.27 Refinamento Rietveld da amostra $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 800 °C por uma hora.	140

A.28 Refinamento Rietveld da amostra $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 850 °C por uma hora.	141
A.29 Refinamento Rietveld da amostra $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 900 °C por uma hora.	141
B.1 Curva de histerese obtida via magnetometria de amostra vibrante da amostra $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 600 °C por uma hora, no intervalo de $-15.000 \text{ Oe} \leq H \leq 15.000 \text{ Oe}$	142
B.2 Curva de histerese obtida via magnetometria de amostra vibrante da amostra $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 700 °C por uma hora, no intervalo de $-15.000 \text{ Oe} \leq H \leq 15.000 \text{ Oe}$	143
B.3 Curva de histerese obtida via magnetometria de amostra vibrante da amostra $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 800 °C por uma hora, no intervalo de $-15.000 \text{ Oe} \leq H \leq 15.000 \text{ Oe}$	143
B.4 Curva de histerese obtida via magnetometria de amostra vibrante da amostra $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 900 °C por uma hora, no intervalo de $-15.000 \text{ Oe} \leq H \leq 15.000 \text{ Oe}$	144
B.5 Curva de histerese obtida via magnetometria de amostra vibrante da amostra $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 600 °C por uma hora, no intervalo de $-15.000 \text{ Oe} \leq H \leq 15.000 \text{ Oe}$	144
B.6 Curva de histerese obtida via magnetometria de amostra vibrante da amostra $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 700 °C por uma hora, no intervalo de $-15.000 \text{ Oe} \leq H \leq 15.000 \text{ Oe}$	145
B.7 Curva de histerese obtida via magnetometria de amostra vibrante da amostra $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 800 °C por uma hora, no intervalo de $-15.000 \text{ Oe} \leq H \leq 15.000 \text{ Oe}$	145
B.8 Curva de histerese obtida via magnetometria de amostra vibrante da amostra $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 900 °C por uma hora, no intervalo de $-15.000 \text{ Oe} \leq H \leq 15.000 \text{ Oe}$	146

C.1	Mapas de distribuição elementares, com ampliação de 60.000 vezes, dos cátions Fe, Ca, Y, La, Nd e Pr avaliados na amostra do sistema $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 600 °C por uma hora.	148
C.2	Mapas de distribuição elementares, com ampliação de 60.000 vezes, dos cátions Fe, Ca, Y, La, Nd e Pr avaliados na amostra do sistema $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 700 °C por uma hora.	149
C.3	Mapas de distribuição elementares, com ampliação de 60.000 vezes, dos cátions Fe, Ca, Y, La, Nd e Pr avaliados na amostra do sistema $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 800 °C por uma hora.	150
C.4	Mapas de distribuição elementares, com ampliação de 90.000 vezes, dos cátions Fe, Ca, Y, La, Nd e Pr avaliados na amostra do sistema $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 900 °C por uma hora.	151
C.5	Mapas de distribuição elementares, com ampliação de 60.000 vezes, dos cátions Fe, Ca, Y, La, Nd e Pr avaliados na amostra do sistema $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 600 °C por uma hora.	152
C.6	Mapas de distribuição elementares, com ampliação de 60.000 vezes, dos cátions Fe, Ca, Y, La, Nd e Pr avaliados na amostra do sistema $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 700 °C por uma hora.	153
C.7	Mapas de distribuição elementares, com ampliação de 60.000 vezes, dos cátions Fe, Ca, Y, La, Nd e Pr avaliados na amostra do sistema $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 800 °C por uma hora.	154
C.8	Mapas de distribuição elementares, com ampliação de 60.000 vezes, dos cátions Fe, Ca, Y, La, Nd e Pr avaliados na amostra do sistema $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 900 °C por uma hora.	155

Lista de Tabelas

3.1	Raios iônicos dos lantanídeos (estado de oxidação 3+, coordenação VIII) evidenciando a contração lantanídica. Valores retirados de [30].	50
4.1	Relações Geométricas entre os ângulos e tamanhos dos vetores dos sete sistemas cristalinos.	54
5.1	Raios iônicos envolvidos nas estruturas propostas. Retirado de [30].	73
5.2	Comparação dos desvios quadráticos e parâmetros de desajuste δ para os sistemas com Cálcio e Bismuto ($x_i = 0,2$).	75
5.3	Evolução do termo entrópico em função da temperatura (T) no intervalo $500\text{ }^{\circ}\text{C} \leq t \leq 900\text{ }^{\circ}\text{C}$	76
5.4	Percentual de massa remanescente (%) em função da temperatura para os nitratos precursores.	79
5.5	Comparação entre a fração de massa nominal de água nos nitratos e a perda de massa experimental por aquecimento.	81
5.6	Propriedades físico-químicas dos nitratos hidratados utilizados como precursores.	82
5.7	Massas dos nitratos hidratados e do agente polimerizante (PVA) adicionadas na a síntese das amostras de $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ e $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$.	83
6.1	Parâmetros de erro (χ^2 e R_{wp}) para os refinamentos de Rietveld dos sistemas $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ e $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinados a diferentes temperaturas.	91
6.2	Parâmetros de rede, volumes e espaçamentos interplanares de referência para as fases ortorrômbricas $BiFeO_3$ ([52]) e $LaFeO_3$ ([53]).	92

6.3	Parâmetros de rede (a ; b ; c) e volume da célula unitária (V) para as amostras de composição $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ em função da temperatura de calcinação, com duração de uma hora.	93
6.4	Parâmetros de rede (a ; b ; c) e volume da célula unitária (V) para a amostra $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ em função da temperatura de calcinação, com duração de uma hora.	94
6.5	Tamanho de cristalito (D), calculado via equação de Scherrer (4.3) para as séries $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ (plano (112)) e $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ (plano (200)).	97
6.6	Parâmetros magnéticos obtidos via magnetometria de amostra vibrante para as amostras $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ e $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinadas em diferentes temperaturas: Magnetização máxima ($M_{m\acute{a}x}$), Magnetização remanente (M_r), Campo coercivo (H_c) e perda por histerese (erg/g).	102
6.7	Parâmetros magnéticos obtidos com ajuste das curvas de M vs H com o modelo de Langevin para os sistemas $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ e $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$, calcinados a diferentes temperaturas.	104
6.8	Densidades teóricas, magnetizações volumétricas e tamanhos de domínio magnético para os sistemas $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ e $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$, calcinados a diferentes temperaturas.	105
6.9	Parâmetros hiperfinos obtidos dos espectros Mössbauer medidos a 25 °C para os sistemas $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ e $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ e valores de referência para ortoferritas similares e mais simples, a saber: $YFeO_3$ ([57]), $PrFeO_3$ ([58]), $LaFeO_3$ ([59]), $NdFeO_3$ ([60]) e $BiFeO_3$ ([61]). B_{hf} representa o campo hiperfino, IS o deslocamento isomérico e w a largura de linha. Observação: os valores com "*" foram fixos para toda a distribuição.	120

Conteúdo

Agradecimentos	i
Resumo	ii
Abstract	iii
1 Introdução	22
2 Revisão bibliográfica.	25
3 Fundamentação	31
3.1 Óxidos de Alta Entropia	31
3.1.1 Termodinâmica dos Óxidos de Alta Entropia	31
3.1.2 A conexão entre a alta entropia e a estatística	34
3.1.3 Os efeitos da alta entropia	38
3.2 Magnetismo	40
3.2.1 Organização dos materiais magnéticos	42
3.2.2 A aproximação de Langevin	43
3.2.3 Temperaturas críticas	44
3.3 A estrutura perovskita	45
3.3.1 Distorções e critérios de acomodação	46
3.3.2 Fator octaédrico	48
3.3.3 Substituição por elementos terras raras	49
3.3.4 Efeitos da dopagem com terras raras	51
4 Técnicas experimentais	53

4.1	Difração de raios X	53
4.1.1	Refinamento estrutural Rietveld	56
4.2	Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM)	60
4.3	Microscopia eletrônica de varredura	64
4.3.1	Espectroscopia de raios X por dispersão de energia	65
4.4	Espectroscopia Mössbauer	67
4.5	Termogravimetria	70
5	Síntese de amostras	72
5.1	Compatibilidade e estabilidade estrutural	72
5.1.1	Estabilidade termodinâmica	75
5.2	Termogravimetria (TGA)	77
5.3	Síntese de amostras	81
5.3.1	Tratamentos térmicos	84
6	Resultados e discussão	85
6.1	Difratometria de raios X	85
6.1.1	Identificação da fase formada	87
6.1.2	Refinamento estrutural Rietveld.	88
6.2	Magnetometria de amostra vibrante (VSM).	99
6.2.1	Aproximação de Langevin	102
6.3	Microscopia eletrônica de varredura	106
6.3.1	Espectroscopia de raios X por dispersão de energia	112
6.4	Espectroscopia Mössbauer	118
7	Conclusões	122
8	Perspectivas	123
	Referências Bibliográficas	128
A	Difratometria de raios X	129
A.1	Refinamentos de Rietveld.	136

B	Magnetometria de amostra vibrante	142
C	Espectroscopia de raios X por dispersão de energia	147

Capítulo 1

Introdução

A ciência de materiais contemporânea atravessa uma mudança de paradigma impulsionada pela necessidade de soluções para a crise climática e a transição para matrizes energéticas sustentáveis [1]. Tradicionalmente, a busca por novos materiais cerâmicos limitava-se a composições estequiométricas ideais, mas o surgimento dos Óxidos de Alta Entropia (OAE) introduziu a desordem configuracional como uma ferramenta estratégica de projeto [2].

No ano de 2004, Yeh et al. [3] introduziram à ciência dos materiais as ligas metálicas de alta entropia, uma inovação baseada na possibilidade de produzir materiais com estabilidade, resistência ao cisalhamento, tensões, variações de temperatura e outros e, além disso, propôs a possibilidade de a estabilização estar ligada à entropia. Explorando essa ideia, Rost et al. [2] relataram a síntese de um OAE $(Mg, Ni, Cu, Co, Zn)_{0,2}O$, descrevendo, como fator decisivo para sua estabilidade, a alta entropia do composto. Desde então, OAE têm sido sintetizados com sucesso em diversas estruturas cristalinas, incluindo fluoritas, perovskitas e espinélios.

Conforme discutido por [4], ao elevar a entropia de configuração de um cristal por meio da mistura de múltiplos cátions, torna-se possível estabilizar fases únicas que oferecem resiliência e capacidades termodinâmicas sem precedentes. Essa estabilidade é o que permite o desenvolvimento de dispositivos de conversão de energia mais duradouros, nas mais variadas aplicações tecnológicas, como em eletrocatalisadores para a produção de hidrogênio verde, onde a durabilidade química e a atividade superficial são simultaneamente exigidas.

A relevância dos OAE no cenário da energia sustentável é evidenciada pela sua aplicação em processos críticos de descarbonização, como a hidrogenação fotocatalítica de CO_2 . De acordo com Tatar et al. [5], a complexidade catiônica dos OAE baseados em elementos terras raras

cria um campo quimicamente rico, onde a distribuição contínua de sítios ativos permite a conversão eficiente de gases de efeito estufa em combustíveis e precursores petroquímicos sob luz ultravioleta. Essa "fronteira fotocatalítica" demonstra que a desordem não é apenas um conceito estrutural, mas um motor para a catálise seletiva, essencial para complementar o ciclo do carbono e promover uma economia circular de energia.

No domínio das células de combustível e eletrólise, os OAE têm demonstrado avanços significativos na redução de sobrepotenciais, ou seja, da energia envolvida em processos químicos e físicos relacionados à produção de energia sustentável e na melhoria da eficiência de transporte iônico. O trabalho de XU et al. [6] destaca que OAE com estrutura tipo espinélio podem ser utilizados com sucesso como cátodos em células de combustível de óxido sólido de condução protônica, ou H-SOFCs (*Proton-conducting Solid Oxide Fuel Cells*), apresentando boa eficiência em temperaturas intermediárias, isto é, entre 400 °C e 600 °C, e energias de adsorção de oxigênio mais baixas do que os seus componentes individuais.

Para as perovskitas sintetizadas e estudadas nesta dissertação, $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ e $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$, a manipulação da desordem no sítio A da perovskita visa, justamente, otimizar a estabilidade estrutural frente a condições de operação de alta temperatura, essencial para aplicações em energia fotovoltaica, e a facilitação da transferência de cargas promovida pelas características magnéticas dos sistemas, ideal para minimizar a energia necessária para reações de catálise envolvendo esses materiais. A escolha das composições $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ e $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ foca na investigação de como a substituição heterovalente e o efeito da dopagem com elementos terras raras impactam a estabilidade, morfologia e a resposta magnética da fase perovskita. Segundo Šarić et al. [7], a integração de terras raras em sistemas de alta entropia não só estabiliza a rede, mas também introduz funcionalidades óticas e magnéticas que podem ser exploradas em sensores e dispositivos de energia fotovoltaica mais sofisticados. A presença do Bismuto, com seu par de elétrons isolados, adiciona uma camada extra de complexidade química que pode induzir distorções locais favoráveis à polarização elétrica e à ação como catalisadores, conceitos fundamentais para materiais que operam na fronteira da física da matéria condensada aplicada à sustentabilidade.

Em suma, esta dissertação propõe-se a complementar o entendimento da síntese e caracterização de óxidos complexos, correlacionando a entropia com o desempenho em futuras soluções

em tecnologias para a produção de energia limpa e uso racional de energia. Ao fundamentar o estudo em descritores como os fatores de tolerância de Goldschmidt e octaédrico, ambos usados para prever a estabilidade da fase, e a entropia configuracional, este trabalho não só valida a formação de novas soluções sólidas, como também as insere no esforço global de desenvolvimento de materiais resilientes para uma infraestrutura energética sustentável.

Neste contexto, a possibilidade de alterar as propriedades desses materiais torna-se interessante do ponto de vista comercial e científico por sua incrível versatilidade e flexibilidade de composição, podendo ser empregados como agentes catalisadores devido à existência de múltiplos sítios ativos e, em simultâneo, como matéria-prima de componentes em sensores uma vez que suas propriedades podem ser ajustadas para melhorar sua precisão ou como material de fabricação de baterias e dispositivos geradores de energia, especialmente no âmbito da energia renovável na forma de painéis solares [1].

Capítulo 2

Revisão bibliográfica.

O surgimento e a rápida disseminação do estudo de OAE representam, inegavelmente, um avanço significativo para a ciência de materiais ao alcançar os limites da solubilidade e estabilidade dos óxidos comumente encontrados no contexto industrial, como o óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de ferro III (Fe_2O_3) ou óxido de zinco (ZnO). Tais materiais exploram, como nenhum outro, a desordem configuracional como ferramenta de engenharia composicional e apresentam grande potencial como materiais multifuncionais [8]. Para tanto, é necessário aplicar diversas técnicas de caracterização para correlacionar a heterogeneidade atômica com o desempenho macroscópico.

Em 2015, Rost et al. abriram caminho inaugurando o campo dos OAE com a síntese bem sucedida de $(\text{Mg},\text{Co},\text{Ni},\text{Cu},\text{Zn})\text{O}$, de estrutura sal-gema. Os autores buscaram transpor o conceito de estabilização por entropia, à época, já consolidado em ligas metálicas, para o domínio dos óxidos cerâmicos [2]. Motivados pela hipótese de que a desordem configuracional extrema poderia superar a tendência natural de segregação de fases, os pesquisadores sintetizaram uma mistura equimolar de cinco óxidos binários (MgO , NiO , CoO , CuO e ZnO), que foi obtida com êxito, e demonstraram, por meio de difração de raios X e calorimetria, uma transição de fase sólida reversível e endotérmica acima de 850 °C, isto é, a solução sintetizada alterou sua organização cristalina sob aquecimento e retornou ao estado anterior, quando cessado o aquecimento.

Uma caracterização detalhada por técnicas de estrutura fina de absorção de raios X estendida (EXAFS) e microscopia eletrônica de varredura por transmissão (STEM) confirmou que os cinco cátions do sistema de Rost et al. [2] distribuem-se de forma homogênea ao longo da rede

cristalina, uma arquitetura atômica desordenada que, segundo os autores, abre janelas para a engenharia de propriedades físicas, como a redução drástica da condutividade térmica e a modulação de propriedades dielétricas. Considerado o marco inicial das investigações em OAE, o estudo de Valentina Rost [2] estabeleceu um novo paradigma no qual a desordem é utilizada como uma ferramenta estratégica para a engenharia de óxidos funcionais avançados.

A inserção do conceito de alta entropia para sistemas de óxidos de diferentes estruturas cristalinas foi consolidada pela equipe de Jiang et al. [9]. Os autores investigaram a viabilidade de alojar cinco cátions distintos em uma rede do tipo perovskita e demonstraram que a estabilidade nesses sistemas depende da relação entre a entropia de mistura e a deformação da rede¹. Diferentemente do sistema pioneiro de Rost et al. [2], em que a entropia determinou exclusivamente a formação da fase, o êxito de Jiang e colaboradores dependeu criticamente do fator de tolerância geométrico de Goldschmidt (Discutido na seção 3.3.1), evidenciando que a geometria da estrutura atua como um filtro rigoroso. Comprovando a eficácia da abordagem, as seis seguintes novas composições monofásicas foram obtidas por meio de reações em estado sólido a temperaturas de até 1500°C, resultando em materiais homogêneos com simetria cúbica, a saber:

- $(Zr, Sn, Ti, Hf, Mn)_{0,2}SrO_3$
- $(Zr, Sn, Ti, Hf, Nb)_{0,2}SrO_3$
- $(Zr, Sn, Ti, Hf, Ce)_{0,2}BaO_3$
- $(Zr, Sn, Ti, Hf, Y)_{0,2}BaO_{3-x}$
- $(Zr, Sn, Ti, Hf, Nb)_{0,2}BaO_3$
- $(Zr, Sn, Ti, Hf, Nb)_{0,2}(Sr, Ba)_{0,5}O_3$

Jiang e colaboradores observaram ainda que essas perovskitas de alta entropia exibem uma estabilidade térmica superior e são menos sensíveis às taxas de resfriamento quando comparadas ao sistema de [2], de modo a estabelecer a estrutura perovskita como consideravelmente tolerante à desordem química, desde que o fator de tolerância seja obedecido.

¹Alteração temporária na forma ou tamanho da rede, que ocorre quando uma tensão é aplicada.

Paralelamente, Qiu et al., em 2019, conduziram um estudo [10] que explorou a utilidade prática da estrutura sal-gema obtida por Rost et al. [2] como um material para ânodo em baterias de íon-lítio e afirmam que os efeitos da alta entropia observados podem atuar como uma possível solução para os problemas crônicos de degradação em materiais de conversão, resultantes da exposição a condições operacionais agressivas e uso intenso. Nesse caso, os múltiplos cátions externos impediriam o colapso da rede durante os ciclos de carga e descarga.

Os autores reportaram uma capacidade reversível de 920 mAh g^{-1} após 300 ciclos, superando largamente o desempenho de óxidos metálicos binários tradicionais, a saber: TiO_2 e NiO , cujas capacidades reversíveis relatadas alcançam, tipicamente, cerca de 275 e 800 mAh g^{-1} . A motivação central de Qiu et al. [10] foi mitigar a expansão volumétrica e a agregação de nanopartículas, fenômenos que normalmente limitam a vida útil dos ânodos de conversão convencionais. Por meio de análises de espectroscopia de impedância eletroquímica e microscopia eletrônica de varredura, o grupo evidenciou que esta retenção excepcional se deve, primeiramente, à matriz de MgO inativa, formada após a primeira descarga, que atua como um "efeito espectador" para manter a integridade estrutural e prevenir a aglomeração, e ao efeito de difusão lenta (discutido na seção 3.1) dos OAE, que restringe a aglomeração das partículas secundárias e impede a formação de rachaduras penetrantes no eletrodo.

Em 2020, Wang et al. investigaram a viabilidade de síntese de esferas mesoporosas de alta entropia, fundamentando-se no mecanismo de automontagem direcionada por agentes surfactantes [11]. Tal abordagem resultou em um óxido com estrutura cristalográfica do tipo espinélio, contendo Ni, Co, Cr, Fe e Mn, que preservou a homogeneidade química e a desordem configuracional característica, mesmo em escalas nanométricas e morfologias de elevada complexidade. Com o objetivo de reduzir as limitações da baixa área superficial, os autores desenvolveram nanoestruturas esféricas de aproximadamente 55 nm. Essas estruturas apresentaram porosidade controlável, atingindo áreas superficiais de até $143 \text{ m}^2/\text{g}$, viabilizando a transposição das propriedades físico-químicas da alta entropia para aplicações no domínio biomédico, por exemplo. Segundo Wang et al., as esferas atuam como nanossondas fluorescentes de elevada sensibilidade para a detecção de oligonucleótidos e polinucleotídeos como o ácido desoxirribonucleico (DNA) [11].

O foco de Dąbrowa et al. recaiu sobre a síntese e caracterização microestrutural do sistema

$(Co, Cr, Fe, Mn, Ni)_3O_4$, visando demonstrar a aplicabilidade do conceito de alta entropia à estrutura espinélio (grupo espacial $Fd-3m$), de complexidade estrutural consideravelmente superior devido à coexistência de sítios catiônicos tetraédricos e octaédricos [12]. Uma fase única foi alcançada via sinterização à 1050 °C, evidenciando homogeneidade elementar por meio de técnicas de difratometria de raios X e espectroscopia de dispersão de energia. Em contraste com sistemas que apresentam rigidez geométrica limitante, o espinélio de alta entropia desenvolvido por Dąbrowa et al. revelou uma robustez termodinâmica singular [12]. Embora as amostras tenham sido submetidas a um resfriamento brusco para preservação da fase alcançada em altas temperaturas, os resultados sugerem que a multiplicidade de componentes favorece a formação de soluções sólidas estáveis por meio dos efeitos da entropia. Diferentemente da dopagem convencional, essa abordagem permitiu a coexistência de metais com diferentes afinidades estruturais em proporções equimolares dentro de uma rede cristalina única. A caracterização foi suplementada pela espectroscopia Raman, que confirmou a integridade da fase espinélio e a ausência de fases secundárias segregadas, consolidando este método como uma ferramenta diagnóstica válida para a classe dos OAE.

No decorrer dos últimos anos, o assunto obteve grande visibilidade no âmbito acadêmico, conforme evidenciado por Ma et al. [13]. O crescente interesse nas possibilidades voltadas à engenharia de materiais conduziu os olhares da academia aos OAE, Cerâmicas de Alta Entropia (CAE) e Óxidos de Alta Entropia de estrutura Perovskita (OAEP), conforme a figura 2.1:

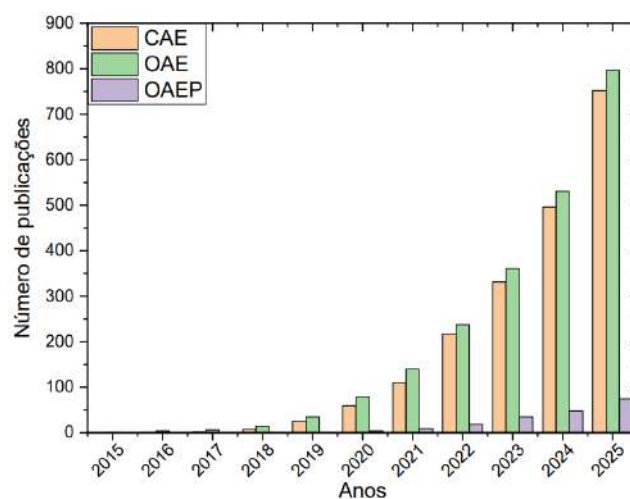


Figura 2.1: Quantidade de publicações sobre Óxidos de Alta Entropia (OAE), Cerâmicas de Alta Entropia (CAE) e Óxidos de Alta Entropia de estrutura Perovskita (OAEP) de 2015 a 2025. Elaborado pelo autor.

As propriedades funcionais resultantes da desordem nos OAE têm implicações profundas em numerosas aplicações. No campo dielétrico, Bérardan et al. [14] reportaram o fenômeno da Constante Dielétrica Colossal (CDC) em um OAE dopado com lítio. O composto em questão, o $(Mg, Ni, Co, Cu, Zn)_{0.95}Li_{0.05}O$, apresentou uma constante dielétrica relativa próxima de 2×10^5 , mantendo valores superiores a 1000 até frequências da ordem de MHz. A conclusão principal dos autores foi que o mecanismo de compensação de carga, advindo da oxidação do cobalto de Co^{2+} para Co^{3+} (confirmado por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X), é a chave para ajustar o comportamento dielétrico e a resistência intrínseca do material.

Em síntese, a evolução dos OAE propiciou a superação de patamares de desempenho que desafiam os limites intrínsecos dos materiais cerâmicos convencionais, notadamente no que tange à estabilidade termodinâmica e à cinética eletroquímica. Conforme pormenorizado por Tomboc et al., a aplicação de OAE como ânodos em sistemas de armazenamento de íons de lítio revelou altas capacidades de retenção específica [4]. Tal resiliência estrutural contrasta com a degradação precoce observada em óxidos binários, sendo atribuída ao efeito de estabilização entrópica, no qual a rede cristalina complexa acomoda as variações volumétricas de intercalação de forma mais eficiente, preservando a integridade da fase única sob severas tensões mecânicas.

De acordo com Ma et al. [13], OAE com formulações estequiometricamente otimizadas, isto é, com cátions em proporções iguais, atingiram densidades de potência superiores a $1,0 \text{ W/cm}^2$ em regimes de temperatura reduzida (aproximadamente $600 \text{ }^\circ\text{C}$). Adicionalmente, em aplicações dielétricas, esses sistemas exibem constantes dielétricas elevadas, com perdas dielétricas inferiores a 0,01, qualificando-os como candidatos promissores para capacitores de alta densidade energética. A fronteira da catálise heterogênea também registrou progressos quantitativos substanciais, particularmente na reação de evolução de oxigênio. Evidências apresentadas por Tomboc et al. [4] e Ma et al. [13] indicam que eletrocatalisadores de alta entropia apresentam sobrepotenciais na ordem de 200 mV ou 300 mV para atingir densidades de corrente de 10 mA/cm^2 , desempenho comparável ou superior ao de metais nobres como o irídio. Esse desempenho é fundamentado na multiplicidade de sítios ativos superficiais, que otimiza a energia livre de adsorção de intermediários ($\Delta G_{adsorção}$), fenômeno que Barber et al. [15] e Rost et al. [2] correlacionam à heterogeneidade estrutural local e às distorções da sub-rede de oxigênio induzidas pela desordem configuracional.

Na classe dos OAE à base de elementos terras raras, as propriedades ópticas e térmicas alcançaram novos regimes de desempenho. Šarić et al. [7] documentam condutividades térmicas extremamente baixas, com valores inferiores a $1,5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ em altas temperaturas, superando os padrões industriais da zircônia estabilizada com ítria (YSZ) em revestimentos de barreira térmica (TBC). Paralelamente, a eficiência quântica de luminescência em OAE contendo elementos terras raras exibe incrementos significativos, permitindo a atuação como materiais capazes de converter energia absorvida em radiação eletromagnética em ambientes quimicamente agressivos. Além disso, a possibilidade da escalabilidade da produção de tais óxidos está intrinsicamente ligada ao refinamento dos métodos de síntese.

Enquanto os protocolos pioneiros de Rost et al. [2] demandavam tratamentos térmicos prolongados a temperaturas superiores à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, técnicas contemporâneas de sinterização e rotas químicas permitem a obtenção de fases puras com domínios nanométricos inferiores 50 nm . Como salientado por Šarić et al. [7] e Barber et al. [15], o paradigma futuro reside na triagem computacional de alto rendimento para a identificação de composições que aliem propriedades interessantes ao contexto da geração de energia renovável e à viabilidade econômica, consolidando os OAE como pilares de uma infraestrutura energética sustentável.

Capítulo 3

Fundamentação

3.1 Óxidos de Alta Entropia

A classe dos óxidos de composicionalmente complexos (OCC) abarca todos aqueles cuja composição inclui mais elementos que a soma dos constituintes dos óxidos que os formam. Assim, os OCC abrangem também os OAE, que não apenas mantêm a versatilidade dos óxidos tradicionais, mas apresentam um vasto leque de possibilidades de aplicações práticas [15]. Ao condensar numa única estrutura cristalina vários íons com diferentes raios iônicos, ela tende a sofrer distorções, ou seja, quando um mesmo sítio é ocupado por íons com tamanhos e/ou valências diferentes, a quantidade de arranjos nos quais eles podem se organizar cresce e a entropia configuracional é justamente a medida da aleatoriedade na distribuição dos íons presentes.

3.1.1 Termodinâmica dos Óxidos de Alta Entropia

Para sistemas de alta complexidade, como os OAE, a energia livre de Gibbs (G) deve ser interpretada como um funcional de estado que determina a trajetória evolutiva desses sistemas termodinâmicos sob restrições ambientais específicas de pressão e temperatura. No âmbito da físico-química de sólidos, esse potencial atua como o descritor que define se a configuração de equilíbrio corresponde a uma solução sólida monofásica ou se o sistema convergirá para um estado de segregação de fases [4].

Para um sistema isolado, o critério de equilíbrio é a maximização da entropia total, S_{total} , consequência direta da desigualdade de Clausius para qualquer processo espontâneo: $\Delta S_{total} \geq 0$. Entretanto, em condições laboratoriais e industriais típicas, os experimentos são realizados à

temperatura e pressão constantes, com possibilidade de trocas de calor e trabalho de expansão com as vizinhanças. Dessa forma, a entropia total, ΔS_{total} , é a soma da variação da entropia do sistema, $\Delta S_{sistema}$, e da variação da entropia das vizinhanças, $\Delta S_{vizinhança}$.

A caracterização da energia interna (U) como uma função fundamental dependente das variáveis extensivas entropia (S), volume (V) e número de partículas (N_i) estabelece o ponto de partida para o formalismo termodinâmico de sistemas condensados. Para processos reversíveis, a primeira lei da termodinâmica é expressa como:

$$U = TS - PV + \mu N \quad (3.1)$$

Ou em sua forma diferencial:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i \quad (3.2)$$

Nessa representação, as variáveis intensivas são, naturalmente, as derivadas parciais de U em relação às suas quantidades associadas:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_i}; \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_i}; \quad \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_j} \quad (3.3)$$

Entretanto, a manipulação experimental direta da entropia e do volume apresenta desafios técnicos significativos, de maneira que, para contornar essas limitações, pode-se fazer uso das transformações de Legendre, que permitem representar a energia total em termos de variáveis mais facilmente controláveis em laboratório, substituindo variáveis extensíveis por suas respectivas intensivas, sem que haja perda de informação termodinâmica, viabilizando o tratamento do sistema por meio de potenciais mais acessíveis, como a energia livre de Helmholtz ou, como é mais apropriado para o caso dos OAE, a energia livre de Gibbs.

Para tanto, pode-se partir da definição da energia livre de Gibbs (equação 3.4) função da entalpia, temperatura e entropia. Na sequência, aplicando as regras de derivação usuais para escrever a diferencial de G , obtém-se a equação 3.5:

$$G = H - TS \quad (3.4)$$

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (3.5)$$

No entanto, a equação 3.2 pode ser reorganizada para expressar a diferencial da entalpia como:

$$dH = dU + PdV + VdP = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dN_i \quad (3.6)$$

Dessa forma, ao combinar as equações 3.6 e 3.5, a diferencial da energia livre de Gibbs passa a ser escrita como:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i \quad (3.7)$$

Portanto, em um sistema onde a temperatura e a pressão são mantidas fixas, o diferencial reduz-se a:

$$dG = \sum_i \mu_i dN_i \quad (3.8)$$

O que fundamenta o uso de G para estudar transformações de fase e reações químicas onde a composição varia. Como consequências adicionais:

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P; \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T; \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (3.9)$$

Assim, a inclinação da energia livre em relação à temperatura é sempre negativa, uma vez que a entropia é necessariamente positiva, enquanto a variação de G com a pressão é proporcional ao volume do sistema. No entanto, em sólidos como ferritas, o volume molar é relativamente pequeno e pouco compressível, o que torna G menos sensível a mudanças moderadas de pressão do que a mudanças de temperatura. Quanto ao potencial químico, a estabilidade das fases estudadas exige que ele seja o mesmo para cada cátion em toda a extensão do material. Se houver um gradiente de μ_i , ocorrerá difusão atômica. Como será discutido na seção 3.3.4, o efeito de "difusão lenta" nos OAE está ligado às flutuações locais desse potencial, efetivamente criando barreiras que dificultam a movimentação de íons [4].

A existência dessas derivadas parciais permite derivar as Relações de Maxwell, como:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \quad (3.10)$$

Essa equação conecta o coeficiente de expansão térmica à variação da entropia com a pressão.

Além disso, as derivadas de segunda ordem como:

$$(\partial^2 G / \partial T^2)_P = -C_P / T, \quad (3.11)$$

Definem o calor específico, outra propriedade relevante para garantir que o material não sofra colapso estrutural durante ciclos térmicos em aplicações de energia sustentável, como mencionado por Xu e colaboradores [6].

Dessa forma, as grandezas termodinâmicas fundamentais, entropia, volume e potencial químico podem ser descritas por meio da energia livre de Gibbs. Assim, as variações dessa energia livre, da entalpia e da entropia formam, reunidas, uma relação simples capaz de expressar a condição de estabilização necessária na síntese de OAE:

$$\Delta G(T, P) = \Delta H(T, P) - T \Delta S(T, P) \quad (3.12)$$

3.1.2 A conexão entre a alta entropia e a estatística

No contexto da mecânica estatística, o pilar da formação dos OAE, a entropia configuracional, provém da relação de Boltzmann [16]:

$$S = K_B \ln(W) \quad (3.13)$$

Na qual K_B é a constante de Boltzmann e W representa o número de microestados nos quais os elementos podem se encontrar no sólido. Para o caso de um sistema com N sítios cristalográficos, como os da estrutura perovskita, por exemplo, em que o sítio A pode ser ocupado por n cátions, com frações molares x_i , a quantidade de arranjos possíveis será:

$$W = \frac{N!}{\prod_{i=1}^n (x_i N)!} \quad (3.14)$$

Pode-se aplicar o logaritmo natural em ambos os membros da equação 3.14, usando a aproximação de Stirling, para obter:

$$\ln W \approx (N \ln N - N) - \sum_{i=1}^n (x_i N \ln(x_i N) - x_i N) \quad (3.15)$$

$$\ln W \approx N \ln N - \sum (x_i N \ln x_i + x_i N \ln N) \quad (3.16)$$

Esse resultado, quando simplificado e combinado à relação de Boltzmann (3.13), permite escrever a expressão para a entropia configuracional:

$$S = -NK_B \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i \quad (3.17)$$

Na qual, usualmente, os valores de S são escritos em termos de $R = NK_B$.

É preciso ter em mente que referir-se à entropia do sistema como quantidade única e fundamental pode não ser apropriado, dado que ela pode ser composta de entropia configuracional, vibracional, eletrônica, etc [16]. A grande contribuição da entropia configuracional é, comumente usada como justificativa para desconsiderar as suas demais formas. Contudo, em sistemas funcionais, são elas que governam as propriedades ópticas e magnéticas, por exemplo. A entropia eletrônica envolve a hibridização de orbitais e interfere na complexidade da estrutura de bandas. Em perovskitas multicomponentes, a desordem dos níveis de energia modifica as transições eletrônicas, influenciando a performance fotocatalítica e a separação de pares elétron-buraco. Já a entropia vibracional surge das alterações na densidade de estados de fônons devido a distorções de rede. Essa contribuição é fundamental para a dissipação de tensões térmicas e para a condutividade térmica do material, enquanto a entropia magnética, é associada às interações de troca entre os spins dos metais de transição, como o Fe, Zn ou Ni. Nas provskitas (ABO_3), por exemplo, a multiplicidade de vizinhos químicos diferentes no sítio A modula a transição entre os estados ordenados e desordenados de spin, definindo a sensibilidade do material a campos magnéticos externos.

Acompanhando o mesmo raciocínio, diferentemente de soluções sólidas ideais, a entalpia em sistemas reais também é composta por uma soma de contribuições que refletem diferentes interações atômicas, eletrônicas e estruturais [16]. As contribuições dominantes em cerâmicas multicomponentes são a entalpia elástica ($\Delta H_{elástica}$) e de mistura ($\Delta H_{mistura}$), derivadas da energia associada à deformação necessária para acomodar íons com diferentes raios iônicos em sítios cristalográficos equivalentes [17]. Esse fenômeno, é quantificado por um parâmetro de desajuste atômico δ [16], dado na forma:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n x_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \quad (3.18)$$

Sendo x_i , r_i e $\bar{r}$ a fração molar por elemento no sítio, o raio iônico individual e o raio iônico médio do sítio, respectivamente.

De acordo com Barber et al. [15], a energia acumulada por essa distorção é proporcional ao quadrado desse desvio ($\Delta H_{elástica} \propto \delta^2$), justificando-a como um dos principais impedimentos para a formação de uma solução sólida homogênea. Paralelamente, a entalpia química ($\Delta H_{mistura}$) reflete as energias de ligação e a afinidade entre os constituintes, podendo ser calculada como:

$$\Delta H_{mistura} = \sum_{i < j} \Omega_{ij} x_i x_j \quad (3.19)$$

Sendo x_i e x_j as frações molares dos elementos i e j , e Ω_{ij} um parâmetro de interação que representa a energia de interação entre o par de elementos i e j , definido em termos do número de coordenação (Z), número de Avogadro (N_A) e das energias de ligação entre átomos iguais (ϵ_{ii} e ϵ_{jj}) e diferentes (ϵ_{ij}), como:

$$\Omega_{ij} = Z \cdot N_A \left[\epsilon_{ij} - \frac{1}{2}(\epsilon_{ii} + \epsilon_{jj}) \right] \quad (3.20)$$

O termo Ω_{ij} avalia a tendência do sistema para a segregação ou ordenamento baseados na eletronegatividade na energia de rede. Em sistemas heterovalentes surge também a entalpia de formação de defeitos (ΔH_{vac}). Xu et al. [6] demonstram que a criação de vacâncias de oxigênio para compensação de carga altera significativamente o balanço entálpico, frequentemente reduzindo a energia de adsorção de espécies químicas na superfície, o que é vital para aplicações em catálise e em células de combustível.

Além dessas, contribuições de menor magnitude incluem a entalpia eletrônica ($\Delta H_{eletrônica}$) e a vibracional ($\Delta H_{vibracional}$). A contribuição eletrônica envolve a hibridização de orbitais, enquanto a vibracional surge das alterações na densidade de estados de fônons devido à rede distorcida. Como sugerido por Tatar et al. [5], a complexidade catiônica modifica a estrutura de bandas e as transições eletrônicas, o que implica em variações entálpicas que definem a performance fotocatalítica do material sob luz ultravioleta, por exemplo. Por fim, a entalpia

magnética ($\Delta H_{magnética}$), associada às interações de troca entre spins de metais de transição, completa a expansão, que assume a forma:

$$\Delta H_{total} = \Delta H_{mistura} + \Delta H_{elástica} + \Delta H_{vibracional} + \Delta H_{magnética} + \Delta H_{eletrônica} \quad (3.21)$$

A estabilidade final é garantida quando o termo $T\Delta S_{total}$ em $\Delta G(T, P) = \Delta H(T, P) - T\Delta S(T, P)$ é suficientemente grande para tornar ΔG negativo, permitindo que a fase de alta entropia se torne o estado de equilíbrio termodinâmico.

Assim, a fim de minimizar a energia livre de Gibbs, os caminhos mais viáveis são aumentar a temperatura do tratamento térmico ou aumentar a entropia do sistema, dado que alterar a entalpia exigiria substituir os elementos constituintes. Maximizar a entropia corresponde a maximizar a entropia configuracional e este é um desafio que pode ser enfrentado analisando os diferentes valores de ΔS calculados para diferentes frações molares dos constituintes. Uma representação gráfica deste problema é apresentada na Figura 3.1, considerando três íons distintos:

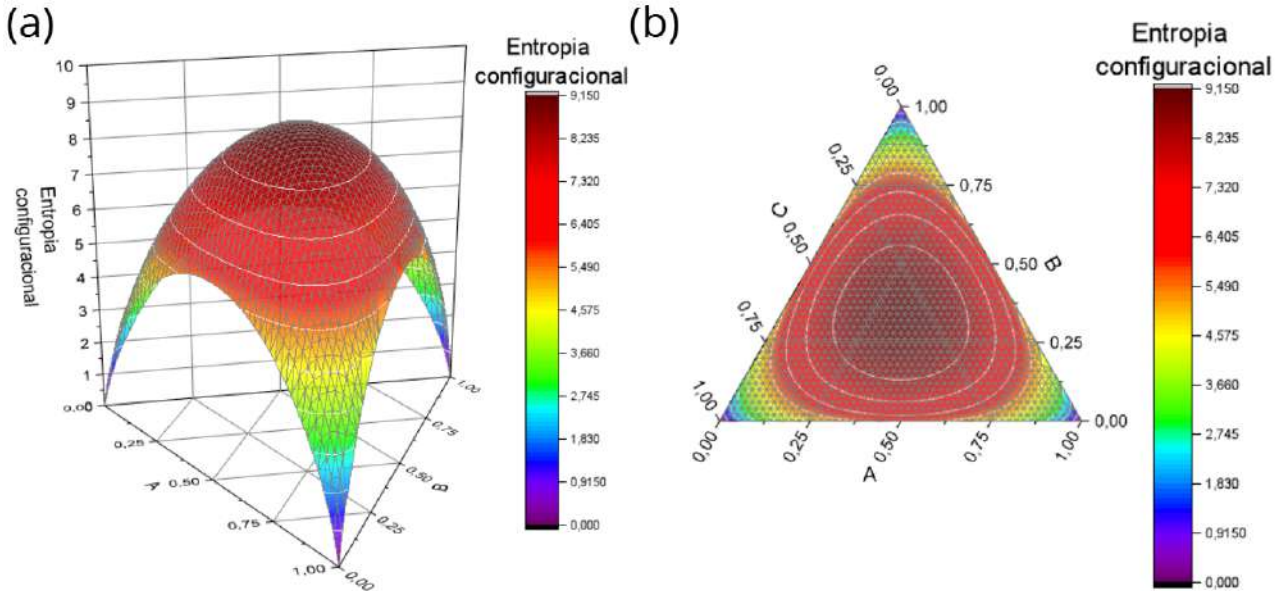


Figura 3.1: Representação tridimensional (a) e bidimensional (b) da entropia configuracional (em K_B) calculada por meio da equação 3.17 para três íons distintos. Elaborado pelo Autor.

Portanto, a entropia configuracional é maximizada e, conseqüentemente, a energia livre de Gibbs é minimizada quando as porções dos íons do composto são equimolares.

O nome "Óxido de Alta Entropia" pressupõe poder identificar um valor considerado alto

para ΔS , e ele foi definido por convenção, como explicam Barber et al. [15], como $1.5K_B$. Desse modo, óxidos com $\Delta S > 1.5K_B$ recebem tal classificação, implicando em denominar óxidos com $\Delta S < 1.5K_B$ como óxidos de média ($1K_B < \Delta S < 1.5K_B$), ou baixa ($\Delta S < 1K_B$) entropia. Frequentemente se encontra o termo Óxido Estabilizado por Entropia (OEE) como sinônimo de OAE, mesmo sendo diferentes quanto à sua definição. OAE são caracterizados apenas por um alto valor de entropia ($\Delta S > 1.5K_B$), enquanto óxidos estabilizados por entropia são caracterizados por apresentar $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$ e, conseqüentemente, significando que a estabilidade da fase é atribuída à entropia configuracional associada.

3.1.3 Os efeitos da alta entropia

As características únicas dos OAE emergem principalmente de quatro fenômenos propostos por Yeh et al. [3] para explicar o comportamento físico das ligas de alta entropia e, mais tarde, estendidos aos OAE por Barber et al. [15]. Tais efeitos não atuam isoladamente, mas em conjunto [18], como discutido abaixo:



Figura 3.2: Representação ilustrativa dos principais efeitos associados à alta entropia. Adaptado de [18].

- **Efeito de alta entropia:** nome dado à estabilização de estruturas cristalinas que, sob condições de baixa entropia configuracional, não têm sua formação favorecida termodinamicamente. As posições cristalográficas que estariam vagas são preenchidas pelos íons de tamanhos diferentes presentes, mantendo, assim, a estabilidade [4]. Esse é um elemento crucial, dada a intenção de desenvolver esses materiais para atuarem sob condições de ambiente externo como no caso dos painéis solares em que estarão expostos a variações

de temperatura constantes.

- **Efeito de difusão lenta:** esse efeito é de natureza cinética e ocorre em razão das alterações significativas nas barreiras de ativação para a migração atômica, em comparação com os sistemas convencionais. Ou seja, advém de flutuações nos níveis de energia potencial ao longo da rede cristalina. A diferença energética entre esses sítios atua como uma barreira, restringindo a mobilidade das partículas e, consequentemente, induzindo-as a migrar preferencialmente para regiões de menor energia potencial. A presença de componentes como Co, Cr, Mn, Fe e Ni em estruturas perovskita (ABO_3) é particularmente eficaz em retardar a cinética difusiva [19], devido aos pequenos raios iônicos. Além disso, na evolução microestrutural durante o tratamento térmico, a difusão lenta exerce um papel crítico no controle do tamanho de grão ao dificultar o movimento das interfaces, inibindo o crescimento excessivo de grão em amostras submetidas a tratamentos térmicos.
- **Efeito de distorção severa de rede:** a distribuição de íons com diferentes valências e, consequentemente, eletronegatividades, influencia na definição do *bandgap* do material, além de criar vacâncias de oxigênio, cruciais para a condutividade iônica e a atividade catalítica em óxidos. Esse efeito também pode ocasionar redução na intensidade dos picos de difração de raios X e pode induzir um alargamento dos picos, refletindo a variação nas distâncias interplanares locais, além de aumentar o espalhamento de elétrons e fônons, reduzindo drasticamente as condutividades térmica e elétrica [7].
- **Efeito coquetél:** o chamado efeito coquetél, introduzido por Ranganathan et al. [20] no âmbito da engenharia de ligas de alta entropia, descreve um incremento de propriedades físicas e mecânicas que ultrapassam a simples junção dos constituintes individuais. Tal fenômeno exerce grande influência em parâmetros como magnetização, ductilidade, tensão de escoamento e coercitividade magnética, permitindo um ajuste fino, via síntese, entre propriedades que, por vezes, se contrapõem, como a resistência mecânica e a plasticidade [19]. A sinergia promovida pelo efeito coquetél possibilita, quando otimizada, ajustes das propriedades magnéticas e, simultaneamente, redução do campo coercitivo (H_c), um requisito crítico para o desempenho de materiais magnéticos moles. Enquanto o limite convencional para ligas de alta entropia (LAE) situa-se em torno de 500 A/m,

o desempenho superior de materiais magnéticos moles é tipicamente reportado abaixo de 200 A/m. Resultados experimentais recentes demonstram a eficácia desta abordagem: a incorporação de partículas de TiC ao sistema $Fe_{24}Ni_{24}Co_{24}Mn_{18}$ resultou em uma coercitividade de 100,5 A/m e tensão de escoamento de 1167 MPa. Em contrapartida, o sistema $Fe_{26}Co_{25}Ni_{20}Cu_{15}Al_{13.1}Ga_{0.9}$ exibiu uma coercitividade de 334 A/m e tensão de escoamento de 414,6 MPa, evidenciando como a complexidade química pode ser manipulada para alcançar as respostas mecânico-magnéticas desejadas [20].

3.2 Magnetismo

O comportamento magnético em materiais é uma manifestação macroscópica do alinhamento dos momentos magnéticos. Os elétrons nos átomos possuem diversas propriedades que determinam suas interações com o ambiente circundante. Particularmente, no contexto do magnetismo, as contribuições mais significativas provêm do momento orbital e do momento de spin, que é uma grandeza vetorial quantizada, ou seja, que pode assumir duas direções opostas e distintas [21].

Ao se moverem em torno dos núcleos atômicos, os elétrons descrevem um movimento tal que seu momento angular seja dependente do orbital, ou seja, do subnível energético em que se encontram, uma dependência que pode ser descrita em termos do número quântico l . Por outro lado, o momento de spin está associado ao número quântico s , o próprio spin, o que significa que, sendo férmions, os elétrons podem assumir apenas valores de $\pm 1/2$.

Apenas elétrons desemparelhados contribuem para o magnetismo de um átomo, uma vez que o princípio de exclusão de Pauli determina que os elétrons em pares tenham spins opostos e que, portanto, se cancelam. Dessa forma, o momento magnético atômico total será a soma vetorial dos momentos orbitais e de spin dos elétrons desemparelhados. Em particular, os elementos terras raras têm, com exceção de La e Lu, sua camada 4f incompleta e, portanto, seu comportamento magnético surge espontaneamente devido aos elétrons desemparelhados presentes nessa camada [21]. Assim, para que o comportamento magnético dos materiais seja observável, é preciso que seus átomos interajam entre si e isso pode acontecer via diferentes mecanismos:

- Interações de troca: Neste caso, considera-se apenas os efeitos magnéticos entre primeiros

vizinhos (i e j , genericamente), descritos pelo Hamiltoniano de Heisenberg:

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (3.22)$$

Em que $\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$ é o produto escalar entre os spins i e j e J_{ij} é a constante de troca entre os íons tratados. Quando essa constante é positiva, o material é dito ferromagnético e caso seja negativa, ele será antiferromagnético [21]. No entanto, em grande parte dos casos as interações de troca simples não são suficientes para descrever a natureza magnética dos materiais, surgindo então a necessidade de considerar interações entre íons não vizinhos.

- Interações de super troca: Neste caso, íons naturalmente magnéticos porém não vizinhos interagem via um mediador não magnético (sem elétrons desemparelhados). Ao aproximarem-se do mediador, os spins dos elétrons desemparelhados dos íons magnéticos sofrem reorientação quando suas funções de onda são sobrepostas às dos elétrons emparelhados do mediador. A ordenação resultante será, então, ferromagnética fraca ou antiferromagnética, a depender da disposição dos orbitais do mediador e do ângulo pelo qual se aproximam os íons magnéticos, segundo a regra de GKA¹ [21].
- Interações de dupla troca: A troca dupla acontece quando um elétron da camada 3d de um íon metálico passa para uma das camadas do mediador, geralmente oxigênio (camada 2p, neste caso), e um dos elétrons do mediador passa para a camada 3d do segundo íon metálico, sempre preservando o spin. Consequentemente, é esperado que essa interação conduza a um ordenamento ferromagnético.

Em perovskitas com o oxigênio como elemento aniônico, o mecanismo de interação magnética que prevalece é o de super troca, em que os cátions dos sítios A e B, por proximidade aos átomos de oxigênio, sofrem reorientação de spins de seus elétrons desemparelhados, conforme citado anteriormente. Em particular, no caso das perovskitas de alta entropia, a disposição e as interações entre os cátions distorce a rede, provocando variações apreciáveis nos ângulos entre os íons presentes.

¹A regra de Goodenough-Kanamori-Anderson permite determinar se a interação entre dois íons vizinhos será ferromagnética ou antiferromagnética.

3.2.1 Organização dos materiais magnéticos

Quanto à organização, em geral, os materiais magnéticos são classificados de acordo com o padrão de ordenamento de seus dipolos magnéticos, dentre os quais os mais comuns são os ferromagnéticos, antiferromagnéticos, diamagnéticos, paramagnéticos e ferrimagnéticos, todos conforme o comportamento que exibem quando expostos a campos magnéticos de diferentes magnitudes. Neste contexto, a magnetização é empregada como parâmetro determinante e é definida como na equação 3.23 [22]:

$$M = \frac{1}{V} \sum_i m_i \quad (3.23)$$

Em que V é o volume do material e m_i são os momentos de dipolo magnético, sendo, a magnetização, frequentemente medida em emu/g.

O diamagnetismo é a forma mais fundamental de magnetismo, presente em todas as substâncias. Origina-se da tendência dos elétrons orbitais de se oporem a mudanças no fluxo magnético, resultando em uma magnetização oposta ao campo magnético aplicado. Sua curva de magnetização, manifesta-se como uma reta de inclinação negativa constante [22].

O paramagnetismo ocorre em materiais com elétrons desemparelhados, sem interações de troca fortes o suficiente para vencer a agitação térmica. Sob a aplicação de campo magnético, os spins se orientam paralelamente a ele, gerando uma resposta linear e positiva. Como o sinal é, em geral, fraco, sua caracterização depende do uso de aparelhos sensíveis como magnetômetros de amostra vibrante (VSM) ou dispositivos SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) [23].

Por outro lado, o ferromagnetismo caracteriza-se por uma forte interação de troca positiva que alinha os spins paralelamente, criando domínios de magnetização espontânea, regiões no material em que os spins encontram-se naturalmente alinhados a uma direção preferencial. Abaixo da Temperatura de Curie, o material exibe ² e atinge a magnetização de saturação³ quando todos os domínios estão alinhados [22]. Já em um comportamento ferrimagnético, spins vizinhos alinham-se de forma antiparalela com magnitudes idênticas, resultando em um cancelamento mútuo e magnetização líquida nula. Essa ordem persiste até a Temperatura de

²Diferença entre a magnetização do material e o campo magnético aplicado.

³Valor máximo de magnetização alcançado.

Néel (T_N), em que, no aquecimento, o material torna-se paramagnético [22].

O antiferromagnetismo, comportamento predominante nas ferritas de alta entropia, é caracterizado por um alinhamento antiparalelo de spins, mas em sítios cristalográficos distintos e com magnitudes diferentes. Essa assimetria peculiar não leva ao cancelamento total dos momentos magnéticos, resultando em um momento magnético líquido diferente de zero, mesmo sem campo aplicado [22].

3.2.2 A aproximação de Langevin

Para avaliar o caso em que a contribuição de momentos magnéticos não se cancelam, em sistemas nanoestruturados, o modelo de Langevin (equação 3.27) é a ferramenta analítica mais adequada por permitir descrever o alinhamento de momentos magnéticos que, embora possuam liberdade de rotação, estão sujeitos à competição entre a energia de interação magnética e a agitação térmica do sistema [24].

Assumindo que o sistema seja isotrópico, no qual os momentos possam assumir qualquer orientação espacial (estatística clássica), a probabilidade de orientação seguirá a distribuição de Maxwell-Boltzmann, com energia potencial determinada pela interação entre um momento magnético $\vec{\mu}$ e o campo magnético $\vec{H}$ no qual o material está imerso ($U = -\mu\mu_0 H \cos \theta$), sendo θ o ângulo entre eles. Dessa forma, a função de partição do sistema é obtida pela integração sobre todos os ângulos sólidos no espaço esférico:

$$Z = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{\left(\frac{\mu\mu_0 H \cos \theta}{K_B T}\right)} \sin \theta \, d\theta \, d\phi \quad (3.24)$$

Que resulta em:

$$Z = 4\pi \frac{\sinh(x)}{x} \quad (3.25)$$

Em que x é a razão entre as energias magnética e térmica ($\mu\mu_0 H/K_B T$). Assim, a magnetização média é, estatisticamente, calculada em termos da derivada com relação a x da função de partição:

$$\langle M \rangle = n\mu \frac{d}{dx} \ln Z = n\mu \left(\frac{d}{dx} \ln \frac{\sinh(x)}{x} \right) \quad (3.26)$$

O resultado é um modelo de aproximação particularmente útil, pois permite decompor a curva de histerese em duas componentes físicas distintas, ou seja:

$$M(H) = M_s \left[\coth \left(\frac{\mu\mu_0 H}{K_B T} \right) - \frac{1}{\left(\frac{\mu\mu_0 H}{K_B T} \right)} \right] + \chi H \quad (3.27)$$

O termo entre colchetes, denominado função de Langevin $L(x)$, captura a saturação dos efeitos paramagnéticos, enquanto o termo linear χH descreve a resposta linear (tipicamente antiferromagnética) da magnetização da partícula (que não satura sob campos normalmente alcançados em ensaios laboratoriais convencionais, da ordem de 1.000 Oe) [24].

Uma vez que se tenha obtido μ por meio do ajuste da curva MxH com a equação 3.27, pode-se calcular uma estimativa do tamanho médio dos domínios magnéticos presentes no material, dado que μ é composto do produto entre o volume da amostra e sua magnetização de saturação volumétrica (M_{SV}), distinta da magnetização de saturação (M_S) observada nas curvas de histerese da seção 6.2. A relação entre elas é $M_{SV} = M_S/\rho$, em que ρ é a densidade do material.

Assume-se uma forma aproximada para as partículas, de modo a possibilitar o cálculo de um único volume, geralmente esférica, de maneira que pode-se escrever:

$$\mu = V \cdot M_{SV} = \left(\frac{\pi D^3}{6} \right) \cdot M_{SV} \quad (3.28)$$

De onde se pode isolar o valor de D , o diâmetro da esfera assumida:

$$D = \sqrt[3]{\frac{6\mu}{\pi M_{SV}}} \quad (3.29)$$

3.2.3 Temperaturas críticas

As características magnéticas dos materiais podem sofrer mudanças repentinas como resultado da ação de altos valores de energia térmica. Tais mudanças ocorrem à temperaturas bem definidas, das quais as mais conhecidas são a de Curie e de Néel:

- A temperatura de Curie é a que marca o limite do equilíbrio entre as interações de troca entre os spins de materiais ferromagnéticos ou ferrimagnéticos, e a energia térmica. Acima dela, a energia térmica ($K_B T$) supera a energia de interação entre os spins dos

elétrons, essencialmente destruindo a ordem estabelecida e transformando o material em paramagnético [22].

- Em materiais antiferromagnéticos, a temperatura de Néel marca o ponto no qual a fraca magnetização espontânea torna-se, efetivamente, nula, tornando-os paramagnéticos [22].

3.3 A estrutura perovskita

A estrutura estudada neste trabalho, denominada perovskita, recebeu seu nome como forma de homenagear o mineralogista Lev Alexeievich Perovski, apesar de ter sido descoberta anos antes na forma de titanato de cálcio ($CaTiO_3$), já que seu descobridor, Gustav Rose, já tinha um mineral nomeado em sua homenagem [25].

Amplamente estudadas, as perovskitas encontram-se entre os materiais mais versáteis em matéria de dispositivos eletrônicos, devido à alta flexibilidade de suas propriedades elétricas, magnéticas, estruturais e, em especial, devido às qualidades que adquirem quando combinadas ao conceito de alta entropia, unindo diversos elementos de forma estável graças aos efeitos garantidos pela alta entropia.

A estrutura cristalina típica da perovskita é constituída de um ânion e dois cátions, e sua fórmula geral é: ABX_3 , configurada como uma rede cúbica de face centrada em que os ânions, geralmente oxigênio ou flúor, ocupam as posições nos vértices do octaedro inscrito, enquanto os cátions A ocupam as vértices do cubo e, no centro da célula, encontra-se um cátion metálico (como Fe, neste trabalho). Essa fórmula química foi amplamente explorada e, atualmente, pode-se encontrar, na literatura, diversos trabalhos que caracterizam e estudam perovskitas com fórmulas alternativas: $A_3B_2X_9$, $A_2BB'X_6$, A_2BX_6 ou A_4BX_6 [26]. Representações esquemáticas da estrutura perovskita e exemplos de distorções encontra-se nas Figuras 3.3 e 3.4:

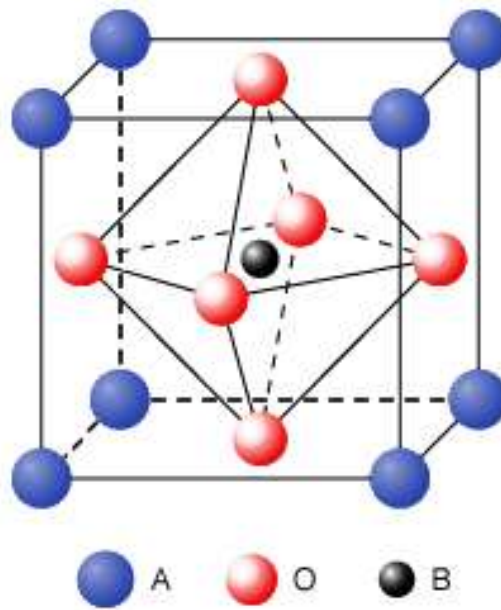


Figura 3.3: Representação esquemática da estrutura perovskita cúbica. Retirado de [27].

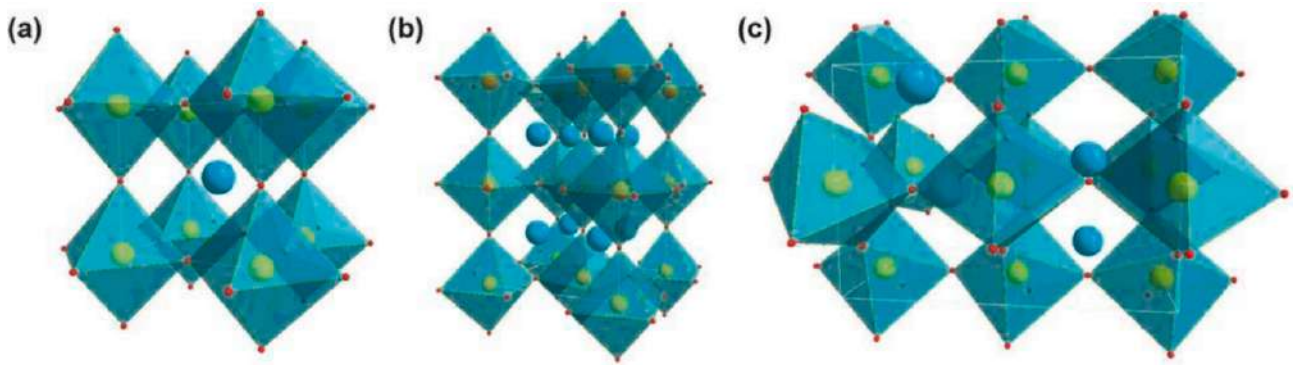


Figura 3.4: Representação esquemática da estrutura perovskita e exemplos de alterações de simetria provocados por distorções na rede: Simetria cúbica (a), simetria tetragonal (b) e simetria ortorrômbica (c). Adaptado de [25].

3.3.1 Distorções e critérios de acomodação

Os sítios A e B podem acomodar diferentes átomos, provocando alterações no formato da célula unitária. Tais deformações podem ser previstas por meio de uma relação semi-empírica chamada fator de tolerância de Goldschmidt. Esse parâmetro, inicialmente proposto por Victor Goldschmidt [28], em 1926, baseado em uma versão idealizada da estrutura dos cristais de perovskita, em que os íons encontram-se perfeitamente justapostos, como ilustrado na Figura 3.5, de maneira que o tamanho da aresta do cubo pode ser calculado da seguinte maneira:

$$a_c = 2(r_A + r_X) \quad (3.30)$$

Da mesma forma, a aresta do octaedro interno pode ser calculada como segue:

$$a_o = \frac{2(r_B + r_X)}{\sqrt{2}} = \sqrt{2}(r_B + r_X) \quad (3.31)$$

A razão entre os tamanhos dessas arestas (equação 3.32) é o chamado fator de tolerância de Goldschmidt.

$$t = \frac{a_o}{a_c} = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (3.32)$$

Em que r_A , r_B e r_X são os raios iônicos dos cátions A, B e do ânion X, respectivamente.

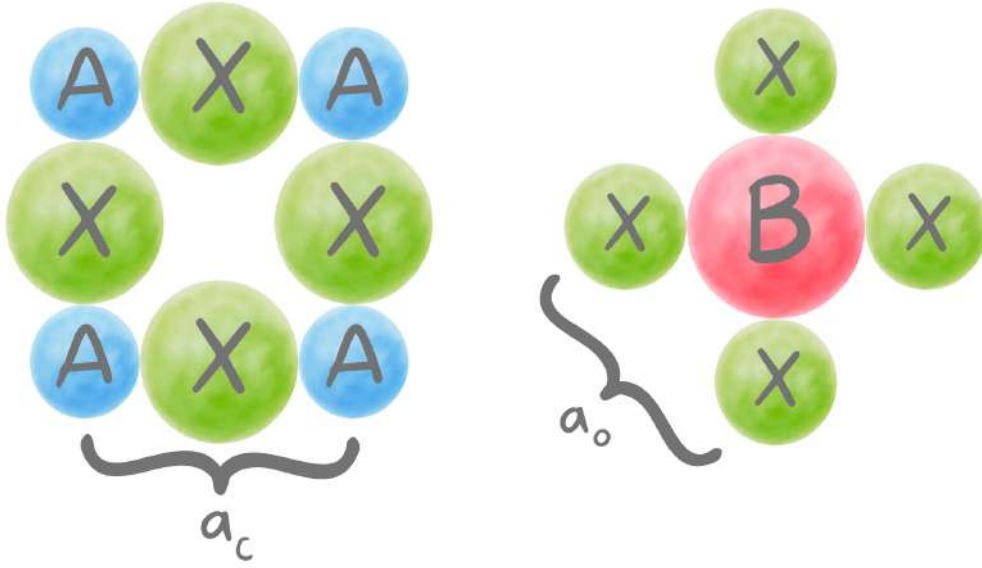


Figura 3.5: Representação bidimensional da estrutura perovskita em planos horizontais, com seus íons justapostos. Elaborado pelo autor.

A configuração cristalográfica de uma perovskita ideal será observada, portanto, quando $t = 1$ [29], ou seja, quando $a_o = a_c$. Desvios deste valor indicam uma incompatibilidade dimensional entre o cátion ocupante do sítio A e os octaedros BX_6 . Valores de $t < 1$ sugerem que o raio iônico de A é insuficiente para o preenchimento da cavidade. Por outro lado, o caso $t > 1$ indica tamanho excessivo do ânion em relação ao cátion. Sob essas condições ($t \neq 1$), o sistema manifesta certa distorção octaédrica de maneira que, para preservar a conectividade do conjunto, a rede BX_6 sofre processos de rotação e/ou inclinação em torno de seus eixos. Caso as distorções ocorram sem direção preferencial, diz-se que estão "fora de fase", caso contrário, estarão "em fase". Adicionalmente, a estabilidade local pode ser influenciada pela distorção Jahn-Teller, uma quebra de simetria nos sítios octaédricos que remove a degenerescência de orbitais eletrônicos assimetricamente ocupados [28]. Nas perovskitas de alta entropia, esse

fenômeno altera as distâncias de ligação metal-oxigênio, modificando a sobreposição de orbitais e, conseqüentemente, influenciando tanto o transporte de cargas quanto a força das interações magnéticas de super troca.

3.3.2 Fator octaédrico

Como complemento ao fator de Goldschmidt, pode-se definir um fator de tolerância que rege a estabilidade ou mesmo a compatibilidade dos íons que compõem o octaedro central, BX_6 , da estrutura perovskita. Para que um cátion consiga coordenar-se com os seis ânions de forma estável e em um arranjo octaédrico, ele deve ter um tamanho tal que impeça o "colapso" da estrutura [16]. O fator octaédrico é, portanto, definido como a razão entre os raios do cátion central e dos ânions que o circundam:

$$\mu = \frac{r_B}{r_X} \quad (3.33)$$

A estabilidade da fase cúbica é geralmente limitada aos intervalos $0,81 < t < 1,11$ e $0,44 < \mu < 0,90$. Valores de t próximos ao limite inferior desta janela favorecem a transição para fases tetragonais ou ortorrômbricas. Para o caso do sistema de haletos de metilamônio de chumbo ($CH_3NH_3PbX_3$), os parâmetros t e μ ($0,83 < t < 0,85$ e $0,54 < \mu < 0,66$) confirmam a propensão à simetria cúbica [29]. Entretanto, deve-se ressaltar que essas fases são dependentes da energia térmica do sistema. Em baixas temperaturas, a estrutura ortorrômbrica é favorecida, evoluindo para a fase tetragonal e, subsequentemente, para a cúbica à medida que o incremento da temperatura provê a energia necessária para a superação das barreiras que levam à distorção [29].

Com base na revisão de Arya et al. [25], a principal forma de alocação das tensões induzidas na acomodação dos cátions ocorre por meio das chamadas distorções de Glazer, que envolvem a inclinação e a rotação dos octaedros BX_6 em relação aos seus eixos cristalográficos, o que altera a sobreposição dos orbitais eletrônicos, responsável pelas propriedades magnéticas macroscópicas. Reduções do ângulo de ligação Fe - O - Fe, enfraquecem as interações de troca entre os spins dos cátions magnéticos, o que se reflete em variações na magnetização de saturação e no comportamento do ciclo de histerese do material [21].

Predominantemente, vacâncias de ânions e cátions atuam como mecanismos de compensação

de carga e alívio da tensão interna criada na acomodação dos íons. Diferentemente de estruturas cristalinas mais convencionais, nas quais uma alta densidade de defeitos pode levar ao colapso da fase desejada, a estrutura perovskita demonstra uma capacidade intrínseca de acomodar essas vacâncias. Além disso, pode alterar os caminhos de super-troca magnética, podendo levar ao surgimento de estados de vidro de spin⁴ ou à redução da magnetização de saturação [21]. Do ponto de vista elétrico, a alta densidade de vacâncias aniônicas pode induzir flutuações do estado de oxidação do ferro, por exemplo. Ademais, as distorções da rede impõem centros de espalhamento que reduzem a mobilidade dos portadores de carga, conferindo ao sistema uma espécie de competição entre a geração térmica de cargas e a desordem estrutural da rede de alta entropia [7].

3.3.3 Substituição por elementos terras raras

Materiais do tipo perovskita exibem propriedades ótimas para aplicações como catálise [1], sensores, uso como componente dielétrico em dispositivos eletrônicos [26], dentre outros. Contudo, esses materiais podem ser ajustadas por meio de dopagem com elementos cuidadosamente selecionados a fim de alcançar propriedades satisfatórias e, nesse sentido, Zeng et al. [26] demonstraram que, de fato, as perovskitas dopadas exibem mudanças significativas em suas características, especialmente em substituições com elementos terras raras.

Os elementos ditos terras raras compreendem Escândio, Ítrio e toda a série dos lantanídeos (números atômicos 57 a 71), caracterizados por seus orbitais f parcialmente preenchidos (com exceção de lantânio e lutécio), que se situam no interior das densas nuvens eletrônicas das camadas 5s e 5p já preenchidas. Essa disposição eletrônica única confere aos elétrons da camada 4f certa espécie de blindagem contra influências externas, como os campos elétricos dos átomos próximos em um cristal.

Em termos de estados de oxidação, a maioria das terras raras atinge a estabilidade como cátions trivalentes, como o La^{3+} ou o Nd^{3+} , por meio da perda de dois elétrons 6s e de um elétron 4f. Contudo, a proximidade energética entre os orbitais 4f e 5d permite a eventual ocorrência de estados de valência que não obedecem a esse padrão em elementos específicos, como Ce^{4+} , Pr^{4+} , Sm^{2+} , Eu^{2+} e Yb^{2+} . A possibilidade de alcançar diferentes estados de valência variando

⁴Ordenamento magnético no qual os acoplamentos entre os momentos magnéticos dos átomos é aleatório.

o íon adicionado é um parâmetro importante no projeto de OAE, por facilitar mecanismos de compensação de carga e promover a formação de vacâncias aniônicas, essenciais para aplicações em catálise e eletrólitos de estado sólido.

A presença de elementos terras raras exige que se leve em consideração o fenômeno da contração lantanídica, efeito que impõe uma redução progressiva, quase quadrática, dos raios atômicos e iônicos ao longo da série, desde o La^{3+} , com 1,06 Å, ao Lu^{3+} , com 0,85 Å. A origem do fenômeno reside na blindagem eletrostática proporcionada pelos elétrons nos orbitais 4f. Devido à sua morfologia, a carga nuclear crescente não é efetivamente mascarada, resultando em uma força atrativa maior sobre as camadas eletrônicas externas (5s e 5p) e, conseqüentemente, na retração do volume iônico total. A fim de visualizar melhor esse fenômeno, os raios atômicos dos elementos terras raras foram compilados na Tabela 3.1:

Tabela 3.1: Raios iônicos dos lantanídeos (estado de oxidação 3+, coordenação VIII) evidenciando a contração lantanídica. Valores retirados de [30].

Elemento	Símbolo	Número Atômico (Z)	Raio Iônico (Å)
Lantânio	La	57	1,160
Cério	Ce	58	1,143
Praseodímio	Pr	59	1,126
Neodímio	Nd	60	1,109
Promécio	Pm	61	1,093
Samário	Sm	62	1,079
Európio	Eu	63	1,066
Gadolínio	Gd	64	1,053
Térbio	Tb	65	1,040
Disprósio	Dy	66	1,027
Hólmio	Ho	67	1,015
Érbio	Er	68	1,004
Túlio	Tm	69	0,994
Itérbio	Yb	70	0,985
Lutécio	Lu	71	0,977

Quanto à cristalografia de perovskitas, a contração lantanídica atua como o modulador da estabilidade de fase e comportamento magnético, dado que os cátions terras raras ocupam, tipicamente, o sítio A e induzem uma redução progressiva do raio iônico no sítio A, o que provoca um desvio que reduz o fator de tolerância de Goldschmidt, modulando o ângulo $B - X - B$. À medida que o íon da terra rara diminui, a inclinação aumenta, o que pode fortalecer as interações antiferromagnéticas [26]. De acordo com [13], os elementos mais frequentemente utilizados e, conseqüentemente, os presentes na literatura como constituintes de estruturas do

tipo perovskita de alta entropia sintetizadas com sucesso estão dispostos na Figura 3.6, Íons alcalinos e de metais terras-raras ocupam o sítio A devido aos seus raios iônicos, enquanto metais de transição ocupam o sítio B.

Figura 3.6: Elementos frequentemente utilizados para síntese de perovskitas de alta entropia, organizados por cor e altura de coluna. Cores vermelho, amarelo, verde e cinza indicam substituições nos sítios A e B, somente A, somente B e nenhum deles, respectivamente. A altura da coluna representa a frequência. Retirado de [13].

A integração das propriedades eletrônicas e estruturais em OAE revela uma interdependência crítica entre a natureza quântica dos constituintes e a estabilidade termodinâmica da rede. Os elétrons ocupantes dos orbitais 4f, devido à sua blindagem eficaz pelas camadas eletrônicas externas, exibem momentos magnéticos intrínsecos significativamente menos sensíveis a flutuações térmicas em comparação com os elétrons 3d dos metais de transição. Essa característica singular posiciona os OAE baseados em terras raras como bons candidatos para o desenvolvimento de ímãs permanentes e dispositivos de armazenamento de dados de elevada estabilidade temporal e térmica. No entanto, a funcionalidade magnética desses sistemas é completamente dependente da geometria da rede hospedeira. Como a interação magnética de super troca depende da sobreposição dos orbitais $2p$ com os orbitais d dos metais de transição, qualquer desvio no ângulo de ligação $B - X - B$ provocado pela inclinação dos octaedros para

acomodar cátions menores no sítio A reduz a eficiência do acoplamento magnético e altera as temperaturas de Curie e de Néel⁵ [26].

Paralelamente, a manipulação da estequiometria por meio de substituições heterovalentes introduz novos graus de liberdade à estrutura. A estratégia predominante em perovskitas de alta entropia para compensar as eventuais deficiências de carga é a geração de vacâncias de oxigênio móveis, fundamentais para a condutividade iônica e para a atividade catalítica em superfícies [26].

Em sistemas de alta entropia, o incremento na entropia configuracional compensa a penalidade entálpica gerada pelas distorções locais provocadas pela presença dos elementos terras raras, permitindo a estabilização de uma fase única homogênea que, em sistemas binários ou ternários convencionais, seria inacessível devido à segregação de fases. Sendo assim, OAE são excelentes laboratórios para o estudo da influência dos elementos terras raras como componentes de diferentes materiais [26].

⁵Temperatura acima da qual o efeito antiferromagnético dá lugar ao comportamento paramagnéticos dos materiais, discutida na seção 3.2.

Capítulo 4

Técnicas experimentais

4.1 Difração de raios X

As ciências de materiais se beneficiaram grandemente com a invenção da técnica de difração de raios X [31] devido à precisão com que ela pode caracterizar substâncias cristalinas.

Um arranjo cristalino é, em essência, caracterizado por sua periodicidade organizacional, isto é, a repetição de estruturas idênticas ao longo do material, distinguindo-se dos ditos amorfos, em que as moléculas não apresentam tal organização de longa distância. Em um cristal, uma estrutura básica se repete por grandes regiões ou por todo o volume de um material, de modo que, consideradas as dimensões, pode-se aproximar o fenômeno da periodicidade como sendo infinito ao longo do material, isto é, desconsiderar os efeitos de borda. A estrutura que se repete é composta de um único átomo ou um conjunto de átomos dispostos em um arranjo particular chamado de base e as configurações assumidas pelos átomos presentes na base determinam as propriedades macroscópicas do material. Formalmente, as posições dos átomos podem ser definidas por combinações lineares de um mesmo vetor [22]:

$$\vec{r} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (4.1)$$

Com n_1 , n_2 e n_3 inteiros, de modo que os tamanhos e ângulos entre os vetores $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ e $\vec{a}_3$ delimitam todas as redes possíveis, como listado na Tabela 4.1:

Tabela 4.1: Relações Geométricas entre os ângulos e tamanhos dos vetores dos sete sistemas cristalinos.

Sistema cristalino	Tamanhos dos Vetores	Ângulos
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Trigonal (Romboédrico)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

A técnica de difração de raios X aproveita da periodicidade dos arranjos cristalinos. No entanto, materiais com uma única rede cristalina contínua são raros, mesmo em condições laboratoriais, sendo mais frequentemente encontrados policristais, substâncias cristalinas cuja rede é dividida em pequenos grãos coerentes denominados cristalitos. Tais fases se justapõem e podem ser identificadas em difratogramas, comparando os padrões obtidos com bancos de dados apropriados e previamente submetidos em periódicos.

Os planos cristalinos justapostos comportam-se efetivamente como uma grade de difração para a qual o comprimento de onda apropriado para a difração é da ordem da distância média entre os átomos do conjunto, o que corresponde aos raios X. Dessa forma, ao incidir raios X controladamente sobre uma amostra de material, a luz pode ser refletida por qualquer um dos planos cristalinos e sofre interferência construtiva quando esses planos estão dispostos paralelamente, conforme ilustrado na figura 4.1 e matematicamente modelado segundo a lei de Bragg [31]:

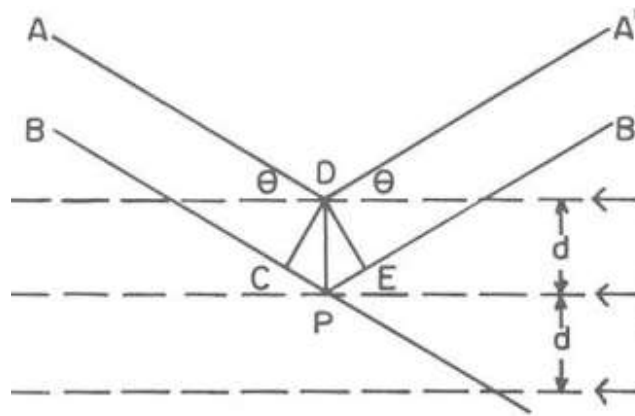


Figura 4.1: Representação de planos cristalinos paralelos sobre os quais feixes de raios X incidentes A e B são refletidos, evidenciando a forma como se somam via interferência construtiva.

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (4.2)$$

Em que λ representa o comprimento de onda, d é a distância entre os planos e θ é o ângulo entre o feixe de raios X incidente e o vetor normal ao plano cristalino alvo. O difratômetro então, contabiliza a intensidade da radiação difratada usando um detector acoplado a um goniômetro, conforme o esquema abaixo:

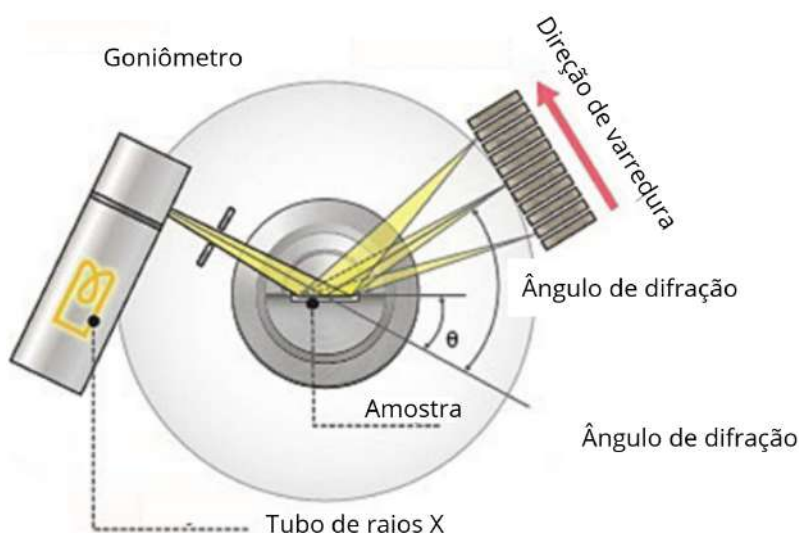


Figura 4.2: Diagrama de funcionamento de um difratômetro de raios X, retirado de [32].

Um padrão de difração, ou difratograma, é construído a partir dos dados de intensidade dos raios X conforme detectados pelo sensor do aparelho como uma função do ângulo de incidência e são amplamente utilizados na caracterização e detalhamento de especificações físicas estruturais de diversos tipos de materiais cristalinos. Para esse estudo, o equipamento utilizado foi um difratômetro Shimadzu XRD 7000 pertencente ao Grupo de Inovação e Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais (GDDM - UEM), ilustrado na Figura 4.3, com tubo de Cu ($\lambda = 1,5418$ nm), e os difratogramas foram padronizados com amplitude 2θ de 20° a 80° , passo de $0,104^\circ$, tensão de 30 kV e corrente de 40 mA:



Figura 4.3: Difratorômetro Shimadzu XRD 7000, utilizado na obtenção dos difratogramas desse trabalho.

Dentre as diversas ferramentas aplicadas aos dados de difratometria, uma das mais difundidas e úteis é a equação de Scherrer, que permite calcular o tamanho médio de cristalito¹, definida na forma:

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (4.3)$$

Em que K é uma constante denominada fator de forma (seu valor varia conforme o formato da estrutura cristalina), λ é o comprimento de onda dos raios X utilizados, β é a largura à meia altura (*Full Width at Half Maximum*, FWHM) do pico escolhido para o cálculo e θ é o ângulo de difração correspondente ao pico analisado.

4.1.1 Refinamento estrutural Rietveld

O método de refinamento estrutural proposto por Hugo Martin Rietveld para difratometria de raios X, um dos mais bem sucedidos e utilizados atualmente, consiste no ajuste iterativo por mínimos quadrados entre um padrão de difração observado experimentalmente e um modelo

¹Região diminuta de um sólido em que os planos cristalinos encontram-se organizados com uma mesma orientação cristalográfica.

matemático que inclui parâmetros estruturais e instrumentais. Técnicas tradicionais, em geral, focam em ajustar picos individualmente, enquanto essa abordagem utiliza o perfil completo do difratograma, utilizando todo o espectro para o refinamento de variáveis como coordenadas atômicas, fatores de ocupação e parâmetros de célula unitária [33]. Para esse trabalho, o programa utilizado foi o FullProf Suite, de distribuição livre.

Atualmente, esse sistema persiste como ferramenta fundamental para o estudo de materiais cristalinos e em aplicações como controle de qualidade industrial e engenharia de materiais, como pontuado por [33]. Desde o início da implementação do método, houve um crescente aumento de publicações (Figura 4.4), ou seja, de contribuições para o conhecimento em cristalografia, que utilizam o método desenvolvido por Hugo Rietveld.

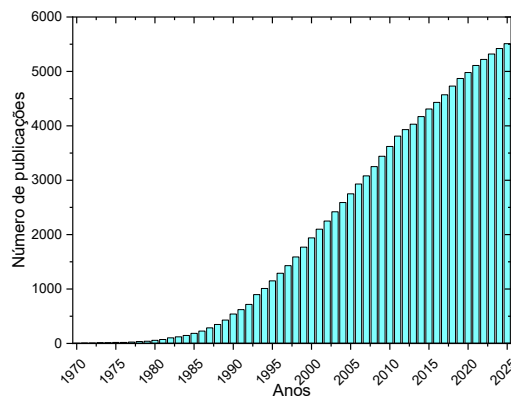


Figura 4.4: Número de publicações anuais citando o método de Rietveld, até 2025. Elaborado pelo autor.

4.1.1.1 Parâmetros de erro

O padrão produzido é comparado ao conjunto de dados real e sujeito a uma avaliação de qualidade. Neste método, a avaliação de qualidade é definida por meio de uma nova função que leva em conta o quadrado da diferença entre as intensidades dos picos observadas ($y_{i_{obs}}$) e calculadas ($y_{i_{calc}}$):

$$S_y = \sum_i w_i (y_{i_{obs}} - y_{i_{calc}})^2 \quad (4.4)$$

$$w_i = \frac{1}{y_{i_{obs}}} \quad (4.5)$$

A qualidade da função obtida é medida em termos de fatores de erro que quantificam o quão distante a realidade está o padrão simulado. Apesar de haverem diversos fatores associados aos

erros citados, os mais frequentemente usados e avaliados são:

- R_p (de perfil): Mede a diferença percentual entre a intensidade observada e a calculada:

$$R_p = 100 \frac{\sum |y_{i,obs} - y_{i,calc}|}{\sum y_{i,obs}} \quad (4.6)$$

Valores considerados bons para R_p são os inferiores a 10%.

- R_{wp} (de perfil ponderado): Pondera a diferença em cada ponto pelo peso w_i :

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (y_{i,obs} - y_{i,calc})^2}{\sum w_i (y_{i,obs})^2} \right]^{1/2} \quad (4.7)$$

É um dos parâmetros mais sensíveis do refinamento e é o alvo primário de minimização pelo método. Valores considerados bons para R_p são os inferiores a 15%.

- R_{exp} (esperado): Representa o valor mínimo teórico que o R_{wp} poderia atingir caso o modelo fosse perfeito:

$$R_{exp} = \left[\frac{N - P}{\sum w_i y_{i,obs}^2} \right]^{1/2} \quad (4.8)$$

Em que N é o número de observações (pontos do difratograma) e P é o número de parâmetros refinados.

- χ^2 : A relação entre o erro obtido e o erro esperado que define a qualidade real do ajuste:

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 = \frac{\sum w_i (y_{i,obs} - y_{i,calc})^2}{N - P + C} \quad (4.9)$$

Na qual C representa o número de restrições aplicadas.

Dessa forma, um valor de $\chi^2 = 1$ indicaria um ajuste perfeito dentro dos limites estatísticos. Se $\chi^2 > 1$, o modelo pode ser melhorado, corrigindo erros sistemáticos como uma troca de formato de pico. O caso $\chi^2 < 1$ indica que $R_{exp} > R_{wp}$ e, conseqüentemente, o modelo passa a ajustar o *background*, ao invés do padrão experimental.

4.1.1.2 Função de ajuste

O modelo simulado pelo método de Rietveld consiste no padrão produzido pela equação 4.10, combinando fatores que refletem características e aspectos físicos da estrutura cristalina simulada, além de parâmetros experimentais, descritos em [34]:

$$y_{i,calc} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{i,bkg} \quad (4.10)$$

- O fator de escala S correlaciona a intensidade absoluta medida pelo detector com a escala do modelo teórico. Caso múltiplas fases estejam presentes no material analisado, pode-se dividir S em S_p para as p fases.
- L_k (Fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade): Corrigem as distorções geométricas intrínsecas à técnica de difração de pó e à simetria do cristal.
- O fator de estrutura $|F_k|^2$ contém informações fundamentais da estrutura atômica, como posições x, y, z , ocupação e vibração térmica, conforme enfatizado por [34]. Para uma reflexão k , o fator de estrutura será dado por:

$$F_k = \sum_j N_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} e^{-W_j} \quad (4.11)$$

Na qual N_j é a ocupação, f_j é o fator de espalhamento atômico, $\exp[-W_j]$ é o fator de Debye-Waller² e h, k, l são os índices de Miller.

- O fator de perfil (ou função de perfil), $\phi(2\theta_i - 2\theta_k)$, descreve a forma dos picos. Usualmente, a forma escolhida para difratometria de raios X segue uma distribuição do tipo Pseudo-Voigt, escrita como uma combinação de curvas gaussiana (G , que incorpora os parâmetros de Caglioti (U, V, W)³) e lorentziana (L , que modela o alargamento inversamente proporcional ao tamanho das partículas coerentes de difração.):

$$\phi = \eta L + (1 - \eta)G \quad (4.12)$$

²Descreve como as vibrações térmicas dos átomos em uma rede cristalina reduzem a intensidade dos feixes difratados.

³Descrevem a dependência angular da largura total à meia altura.

- O parâmetro A é um fator multiplicativo na função de intensidade calculada que corrige a perda de fótons durante a difração. Quando o feixe incidente atinge a amostra, parte dele é absorvida antes de ser difratada e parte do feixe difratado é absorvido antes de retornar ao detector.
- O sinal de fundo ($y_{i,bkg}$), conhecido como *background*, contribui isoladamente para o cálculo de $y_{i,calc}$, no entanto carrega informações sobre espalhamento incoerente e desordem estrutural. As maneiras comuns para construir esse fator são interpolações entre pontos do difratograma sem ocorrência de picos ou aplicação de polinômios de Chebyshev.

Desta forma, o refinamento de Rietveld atua modificando e equilibrando todos esses parâmetros simultaneamente de modo a aproximar, com a maior fidelidade estatística possível o modelo matemático dos dados experimentais. Juan Rodriguez [34] reforça que, para evitar mínimos locais e garantir a convergência para o mínimo global, os parâmetros devem ser refinados seguindo uma ordem lógica: iniciando pelo fator de escala e o fundo, seguidos pelos parâmetros de rede, o deslocamento do zero e, finalmente, as coordenadas atômicas e os parâmetros de perfil.

4.2 Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM)

A Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM), técnica de caracterização do comportamento magnético introduzida nos anos 1950 por Simon Foner [35], no MIT Lincoln Laboratory, é amplamente utilizada em laboratório por permitir a determinação da magnetização e quantidades relacionadas em função de um campo magnético aplicado conhecido e, a depender de quão bem equipado for o instrumento, em função também da temperatura. A versatilidade do aparelho reside principalmente na possibilidade de operar em vastas faixas de temperatura, bem como em acomodar e analisar pós, líquidos e até filmes finos.

O fundamento físico do VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*) é a lei de indução eletromagnética de Faraday-Neumann-Lenz (4.13), segundo a qual, a variação do campo magnético induz uma força eletromagnética em uma espira:

$$\epsilon(t) = -N \frac{d\Phi_B}{dt} \quad (4.13)$$

Em que ϵ é a força eletromagnética, N é o número de espiras nas bobinas *pickup* (ou captadoras, que atuam como sensores do aparelho) e Φ_B é o fluxo magnético, proporcional ao momento magnético, conforme a equação 4.14, na qual B representa um fator de correção geométrico e m , o momento magnético.

$$\Phi_B = B \cdot m \quad (4.14)$$

Seu funcionamento consiste em submeter a amostra, previamente magnetizada, a uma vibração mecânica harmônica simples ao longo de um eixo (tipicamente vertical) com uma frequência conhecida, de maneira que a posição da amostra, $z(t)$, pode ser descrita por 4.15 e sua velocidade por 4.16 :

$$z(t) = z_0 + A \sin(\omega f t) \quad (4.15)$$

$$v(t) = A \omega \cos(\omega f t) \quad (4.16)$$

Em que A é a amplitude de vibração, t representa o tempo e f , a frequência angular.

O campo magnético aplicado é fornecido por eletroímãs, a fim de minimizar ruídos externos e garantir a maior uniformidade alcançável para o campo na região da amostra estudada, enquanto um atuador eletromecânico, alimentado por uma fonte estável para suavizar as oscilações, é responsável por adicionar o movimento oscilatório ao sistema.

Um conjunto de bobinas de detecção, posicionadas estrategicamente próximas à amostra, captam essa variação de fluxo magnético e, uma vez que o movimento de vibração é puramente senoidal e ocorre em uma frequência fixa (f), comumente escolhida em cerca de 85 Hz para evitar sincronia com os harmônicos da rede elétrica de cerca de 60 Hz, a tensão induzida terá a mesma frequência e fase da vibração da amostra.

A imagem 4.5 ilustra o esquema de construção do magnetômetro de amostra vibrante proposto e construído por Foner [35], de configuração similar aos modelos utilizados atualmente. Burgei et al. [23] reforçam que, embora as montagens modernas possam usar piezoelétricos ou motores lineares mais sofisticados, a disposição espacial original dos componentes permanece o padrão-ouro para a magnetometria de precisão.

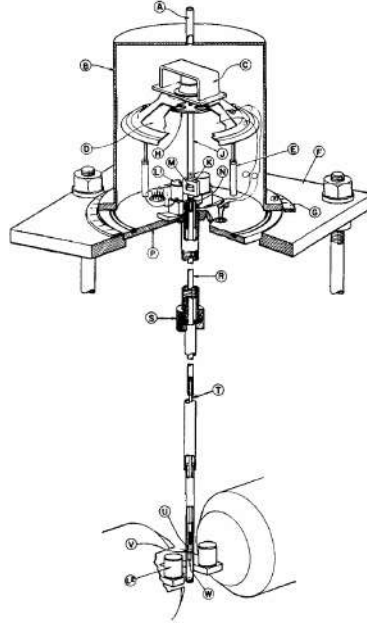


Figura 4.5: Ilustração do diagrama do magnetômetro de amostra vibrante proposto por Simon Foner, exibindo diversos componentes instrumentais e estruturais, como transdutor eletromecânico (A), haste de suporte (B), ímã de referência (C), bobinas de referência (D), dentre outros. Retirado de [35].

Assim, ao aplicar as equações 4.16 e 4.14 à equação 4.13, obtem-se uma relação entre o sinal captado pelas bobinas e a magnetização do material:

$$\epsilon(t) = -Nm \left(\frac{\partial G}{\partial z} \right) A\omega \cos(\omega t) \quad (4.17)$$

A amplitude dessa tensão é, portanto, diretamente proporcional ao momento magnético da amostra, à amplitude da vibração e à frequência da oscilação.

Considerando que as dimensões das amostras estudadas são diminutas em comparação às bobinas de detecção, o sistema pode ser modelado por um dipolo magnético pontual. Isso condiciona a sensibilidade e validade dos dados obtidos ao posicionamento correto da amostra no centro do sistema.

Como discutido por Burgei et al. [23], a fim de filtrar todas as frequências que não correspondem exatamente à frequência de vibração ω , é necessário o uso de um amplificador *lock-in*. Esse componente utiliza um sinal de referência proveniente do próprio oscilador da amostra e um processo de filtragem de banda estreita que permite extrair a amplitude do sinal magnético com uma relação sinal-ruído extremamente elevada, transformando a corrente alternada induzida em um sinal de corrente contínua estável e utilizável.

À medida que o campo magnético externo é alterado de forma controlada pelo eletroímã, o sistema registra simultaneamente a magnitude do campo H e o momento magnético m . Essa aquisição síncrona permite a construção ponto a ponto da curva de magnetização ou do ciclo de histerese, citado na sessão 3.2, revelando o comportamento dos domínios magnéticos no material. Contudo, o processo de aquisição de dados depende de uma rigorosa calibração com uma amostra de referência de momento magnético certificado, geralmente uma esfera de Níquel de pureza analítica. Ao medir este padrão sob as mesmas condições experimentais, estabelece-se um fator de conversão que transforma a voltagem medida em mV em unidades absolutas de momento magnético (emu, ou, mais comumente, emu/g).

Para esse estudo, o magnetômetro utilizado foi o pertencente ao Grupo de Inovação e Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais (GDDM - UEM), ilustrado na Figura 4.6, ele foi calibrado com uma esfera de níquel de pureza analítica e operado em regime de $-15.000 \text{ Oe} \leq H \leq 15.000 \text{ Oe}$ e frequência de oscilação de 45 Hz. Como procedimento padrão, todas as amostras foram acomodadas em cápsulas plásticas não magnéticas e devidamente fixadas à haste de suporte antes de serem posicionadas entre os eletroímãs visíveis na Figura 4.6 da seção 4.2. Após a calibração, cada amostra foi desmagnetizada via aplicação sucessiva de campos magnéticos com orientações opostas para dar início às medidas de M vs H :



Figura 4.6: Magnetômetro de amostra vibrante utilizado para as caracterizações realizadas nesse trabalho.

4.3 Microscopia eletrônica de varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica de imageamento e análise microestrutural que supera o limite de resolução da microscopia óptica imposto pelo comprimento de onda da luz visível. Conforme destacam Mutalib et al. [36] e Frank et al. [37], a MEV utiliza um feixe focado de elétrons de alta energia para escanear a superfície de uma amostra, gerando sinais que contêm informações sobre a topografia superficial, composição química e estrutura cristalina.

O processo de formação da imagem inicia-se em uma coluna ótica onde um feixe de elétrons é gerado, acelerado e focalizado antes de atingir a amostra. A geração ocorre por meio de emissão termiônica através do aquecimento de um filamento de tungstênio ou, em alguns microscópios, por meio da tecnologia de emissão de campo (*Field Emission Gun*).

Após a emissão, os elétrons são acelerados sob alto vácuo por uma diferença de potencial dentro da coluna e direcionados através de um sistema complexo de lentes eletromagnéticas, que conduzem o feixe de elétrons por meio da aplicação de campos magnéticos para defletir e convergir sua trajetória em um único ponto denominado *spot size*.

O controle rigoroso dessas lentes, frequentemente aliado a sistemas de correção de aberrações, permite minimizar distorções de ordem esférica, quando os elétrons são focalizados na periferia da lente magnética ao invés do centro por motivo de imperfeições na geometria dos campos magnéticos, ou cromáticas, ocasionadas por variações de energia e, portanto, de velocidade dos elétrons no feixe.

A movimentação rápida e precisa do feixe sobre a região observada da amostra, permite que seja realizada uma varredura a partir da qual uma imagem é produzida ponto a ponto, de modo que intensidade por pixel é proporcional ao sinal detectado no ponto de análise. Os microscópios eletrônicos de varredura operam, em geral, em dois modos principais: imageamento por elétrons secundários (IES) e imageamento por elétrons retroespalhados (IER). No modo IES, o foco é a captura de elétrons de baixa energia ejetados das camadas mais superficiais da amostra, o que gera imagens com sombreamento natural e alta percepção de relevo, ideais para o estudo da morfologia do material, enquanto o modo IER utiliza elétrons de mais alta energia que penetram mais profundamente e são espalhados após interagir com os núcleos atômicos, possibilitando estudar a heterogeneidade do material, uma vez que átomos mais densos (maior

número atômico) espalham elétrons com mais eficiência.

4.3.1 Espectroscopia de raios X por dispersão de energia

A técnica de espectroscopia de raios X por dispersão de energia fundamenta-se justamente na interação inelástica entre um feixe de elétrons primários incidentes e os elétrons das camadas mais internas dos átomos que compõem a amostra estudada. Caso o feixe possua energia suficiente para excitar um elétron das camadas mais internas (tipicamente K ou L), ele será ejetado, provocando o surgimento de uma lacuna eletrônica que desestabiliza o íon [38].

A estabilização ocorre quando elétrons de camadas mais externas e de maior energia preenchem a lacuna interna. A diferença de energia entre as camadas é liberada na forma de fótons de raios X característicos que são classificados conforme as camadas eletrônicas envolvidas. Se uma vacância na camada K é preenchida por um elétron da camada L, o raio-X emitido é designado como $K\alpha$ mas, se for preenchida por um elétron da camada M, é designado como $K\beta$. Uma vez que os níveis de energia são quantizados e únicos para cada elemento existente, o comprimento de onda do fóton emitido também é único e indexável [39]. Entretanto, uma parcela significativa dos elétrons incidentes sofre desaceleração ao passar pelo campo eletrostático dos núcleos atômicos da amostra, um fenômeno conhecido como radiação de freamento (*Bremsstrahlung*). Essa perda de energia cinética é convertida em fótons de raios X com uma distribuição contínua de energias, variando de zero até o limite de Duane-Hunt⁴. Esse processo constitui o ruído de fundo do espectro de EDS. A intensidade do Bremsstrahlung é diretamente proporcional ao número atômico médio da amostra e define o limite inferior de detecção da técnica.

⁴Frequência máxima dos raios X gerados pelo mecanismo da radiação de freamento, diretamente proporcional à tensão de aceleração aplicada ao feixe incidente

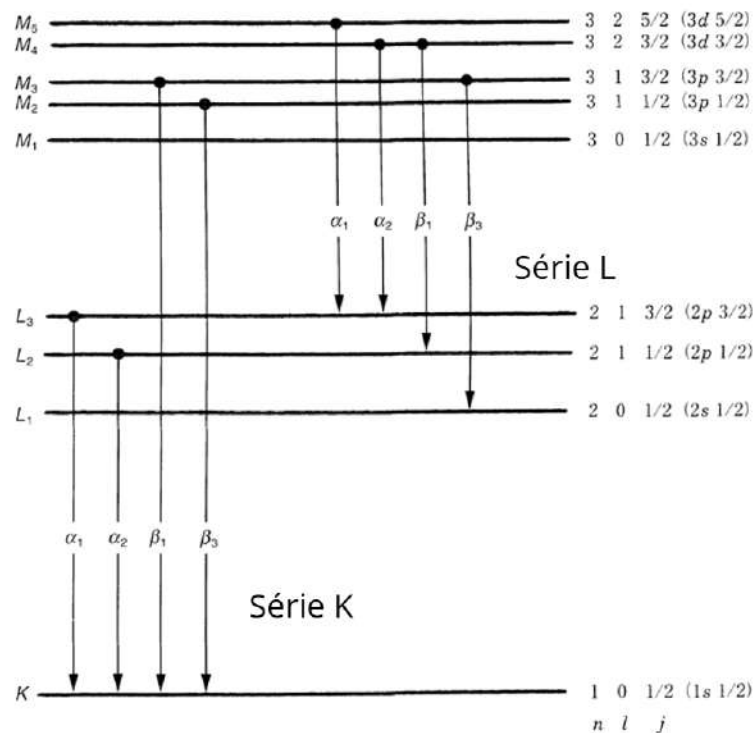


Figura 4.7: Ilustração da diferença de energia entre camadas eletrônicas no processo de estabilização pós excitação provocada pelo feixe de elétrons. Adaptado de [39].

O formato do volume com o qual o feixe de elétrons interage é frequentemente comparado a uma "pera" ou "gota", cujas dimensões variam conforme a energia do feixe incidente (medida em kV), o número atômico médio da amostra e a densidade do material [39]. Caso o número atômico médio seja pequeno e o aparelho esteja operando em alta voltagem, os elétrons penetrarão profundamente, criando volumes de interação que podem atingir vários micrômetros de profundidade. Por outro lado, em materiais densos e de alto número atômico, ou quando se utiliza baixa voltagem, o volume de interação é pequeno e limitado à superfície do material. A variação do volume de interação for maior do que a espessura da amostra, o espectro resultante incluirá sinais provenientes da matriz ou do substrato adjacente, comprometendo a validade dos dados.

A detecção e o processamento dos fótons emitidos por um cristal semiconductor permitem a identificação qualitativa dos elementos presentes. Detetores modernos, conhecidos como SDD (*Silicon Drift Detectors*), operam transformando a energia dos raios X recebidos em cargas elétricas proporcionais dentro de um cristal de silício semiconductor.

Para esse estudo, foi utilizado o microscópio eletrônico de alta resolução FEI - SCIOS, pertencente ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa da UEM (COMCAP), ilustrado na

Figura 4.8:



Figura 4.8: Microscópio eletrônico de alta resolução FEI - SCIOS, utilizado para as análises de microscopia eletrônica de varredura (modo IES) e espectroscopia de raios X por dispersão de energia.

No contexto de OAE, a técnica de EDS é uma ferramenta diagnóstica crítica para validar a homogeneidade química por meio dos mapas de distribuição elementar que discriminam as segregações de fase e eventuais aglomerações indesejadas que comprometeriam a homogeneidade do material.

4.4 Espectroscopia Mössbauer

Diferentemente das formas de espectroscopia anteriores, focadas nas interações entre elétrons, a técnica de espectroscopia Mössbauer baseia-se na emissão e absorção ressonante de raios gama sem recuo por núcleos atômicos, e é capaz de medir estados de oxidação e propriedades magnéticas de isótopos específicos como o ^{57}Fe . Conforme descrito por Gütlich et al. [40], ao decair de um estado excitado para seu estado fundamental, núcleos atômicos emitem radiação gama na forma de fótons e, além disso, a conservação do momento linear exige que o

núcleo recue na direção oposta à da emissão de fótons. Da mesma forma, ao absorver um fóton, um núcleo sofrerá recuo, dificultando ou inviabilizando técnicas de análise e caracterização. A descoberta de Rudolf Mössbauer, detalhada por Cranshaw et al. [41] supera esse problema integrando o núcleo estudado a uma rede cristalina rígida, de maneira que exista uma probabilidade não nula de que o recuo seja transferido e distribuído entre toda a massa do cristal, não apenas para um núcleo individual. A grande diferença entre a massa da rede cristalina e do núcleo individual torna o recuo desprezível, permitindo a emissão e absorção de fótons com a energia exata da transição nuclear, fenômeno conhecido como efeito Mössbauer.

A fração de eventos que ocorrem sem recuo é denominada fator de Lamb-Mössbauer (f) e é intrinsecamente dependente da rigidez da rede cristalina e da temperatura. Em OAE, a técnica é particularmente eficaz em sondar as propriedades locais de núcleos específicos (como o ^{57}Fe) com grande precisão.

A implementação da espectroscopia Mössbauer exige um aparato experimental capaz de discernir variações energéticas na ordem de nano-eletron-volts (neV). Neste trabalho, já que a largura de linha natural (Γ) da transição nuclear do ^{57}Fe , elemento de interesse, é de aproximadamente $4,55 \times 10^{-9}$ eV, as menores instabilidades no controle da energia dos fótons podem comprometer o experimento. Conforme discutido exhaustivamente por Cranshaw et al. [41], a construção do espectrômetro evoluiu justamente nesse sentido, utilizando sistemas de realimentação de energia de alta precisão.

O componente central do espectrômetro é o transdutor eletromecânico, que atua como o motor de modulação, essencialmente varrendo o intervalo de energia próximo ao da ressonância da amostra estudada. Para tanto, o transdutor submete uma fonte radioativa a um movimento oscilatório controlado que altera a energia do fóton gama incidente na amostra por meio do efeito Doppler, conforme a equação 4.18:

$$\Delta E = E_\gamma \cdot \frac{v}{c} \quad (4.18)$$

Na qual E_γ é a energia nominal da transição nuclear em repouso (14,4125 keV no caso do ^{57}Fe), v é a velocidade instantânea da fonte (positiva na direção fonte-amostra) e c representa a velocidade da luz no vácuo. Assim, a energia do fóton gama que atinge a amostra, $E(v)$, é determinada pela equação 4.19

$$E(v) = E_\gamma \left(1 + \frac{v}{c} \cos \phi \right) \quad (4.19)$$

Em que ϕ , é o ângulo de incidência entre o feixe gama e o seu vetor velocidade.

Os espectrômetros modernos operam predominantemente em modo de aceleração constante, regime no qual a velocidade da fonte varia linearmente com o tempo [40]. O sistema é sincronizado com um analisador multicanal que armazena a contagem de fótons detectados num intervalo de tempo específico, correspondente a um incremento discreto de velocidade da fonte.

Quando a energia da fonte, modulada pelo transdutor, coincide com uma transição nuclear permitida nos núcleos da amostra, ocorre o fenômeno da absorção ressonante, resultando em uma diminuição drástica da contagem de fótons transmitidos. O espectro final é, portanto, uma representação da transmitância relativa em função da velocidade (mm/s), onde os mínimos de intensidade representam picos de absorção e fornecem valiosas informações acerca da amostra estudada.

As propriedades estudadas via espectroscopia Mössbauer focam em três parâmetros principais:

- Deslocamento isomérico (IS): É proporcional à diferença entre a densidade de carga eletrônica da amostra e da fonte [42]. Assim, o IS (*Isomer Shift*), como é conhecido, indica o estado de oxidação e a ligação química, sendo, na prática, medido como a posição do centro do espectro em mm/s e deve ser calibrado com relação ao elemento estável relativo ao isótopo da fonte (neste trabalho, α -Fe).
- Desdobramento quadrupolar (QUA): Mede o gradiente de campo elétrico no núcleo atômico, indicando simetria ou distorção do ambiente das ligações [43]. Assimetrias provocam desdobramentos nas linhas de absorção e o desdobramento quadrupolar é justamente medido como a distância entre essas duas linhas, de modo que um QUA = 0 representa um sítio ressonante (Fe, no caso) completamente simétrico.
- Desdobramento hiperfino magnético (B_{hf}): A interação do momento magnético nuclear com o campo magnético total no núcleo cria um desdobramento da linha de absorção ressonante, resultando em um espectro de vários picos (tipicamente um sexteto para o ^{57}Fe). O valor do campo magnético efetivo, em Tesla, reflete a magnitude das interações

magnéticas locais e, em óxidos com ordenamento antiferromagnético, resulta em diferentes contribuições eletrônicas, dentre as quais, a contribuição de contato de Fermi (B_S), decorrente da densidade de spin diretamente no núcleo, predomina para o Fe sobre as contribuições de campo dipolar e de momento orbital. Esse desdobramento permite avaliar sutis distorções estruturais.

Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente (25 °C) utilizando um espectrômetro convencional com geometria de transmissão e fonte de ^{57}Co (matriz de Rh), com deslocamento isomérico de -0,11 mm/s em relação ao α -Fe. Para garantir uma boa precisão estatística, cada espectro foi coletado durante um período de 3 dias, o que resultou em uma linha de base de aproximadamente 3 milhões de contagens.

4.5 Termogravimetria

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica de análise de caráter destrutivo, mas essencial na ciência de materiais, especialmente no contexto da síntese de OAEs por rotas químicas em geral, por permitir avaliar e considerar a degradação que os precursores poderão enfrentar durante armazenagem e no tratamento térmico da síntese [44].

A TGA se fundamenta no monitoramento contínuo da variação de massa de uma amostra em função da temperatura, permitindo identificar com precisão as transições de fase, processos de decomposição ou reações de oxi-redução. No âmbito da síntese via sol-gel e do método de aprisionamento estérico polimérico, a compreensão desses fenômenos é vital para viabilizar sínteses eficientes e bem sucedidas.

Conforme destacado por Schmidt et al. [45], a química envolvida na preparação de materiais pelo processo sol-gel é intrinsecamente complexa devido às diferentes reatividades dos componentes precursores. Mahmood e colaboradores [46] ilustram a importância dessa abordagem ao investigar a decomposição térmica de precursores poliméricos para a obtenção de óxidos dopados, além de demonstrarem que as etapas de degradação de diferentes compostos possuem energias de ativação específicas, e que a estabilização das curvas de massa em temperaturas elevadas sinalizam o término das cadeias de processos degradativos.

Para o desenvolvimento de OAE via rota sol-gel, a integração dos conceitos de Schmidt et al. [45] sobre a evolução da estrutura do gel com os modelos termodinâmicos e cinéticos

propostos por Mahmood [46] permite compreender que o procedimento exige a compensação pelas discrepâncias entre a massa de água nominal dos nitratos usados e a massa de água real.

O analisador utilizado neste trabalho, modelo TGA Q50 (ilustrado na Figura 4.9), pertence ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa da Universidade Estadual de Maringá (COMCAP):



Figura 4.9: Analisador termogravimétrico TGA Q50 utilizado nas análises dessa dissertação.

Capítulo 5

Síntese de amostras

Neste capítulo, serão descritos os cálculos de estabilidade teóricos para os dois sistemas propostos, $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ e $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$, em termos dos fatores de Goldschmidt e parâmetros de distorção apresentados na subseção 3.3.1, seguidos de uma descrição do procedimento de síntese e das análises de termogravimetria usadas para correções na rota de síntese.

5.1 Compatibilidade e estabilidade estrutural

A investigação proposta neste estudo fundamenta-se na síntese e caracterização de dois OAE de estrutura perovskita: $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ e $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$. Para testar a viabilidade termodinâmica de formação dessas fases, a análise teórica preliminar baseia-se no cálculo dos fatores de tolerância de Goldschmidt, aqui denominados t_{Ca} e t_{Bi} , e do fator octaédrico μ . No entanto, dada a diferença significativa entre os raios iônicos (de até 26,5%, no caso da comparação entre La e Y, com número de coordenação 12) dessas composições, a aplicação de tais parâmetros exige o emprego de raios iônicos médios calculados para o sítio A ($\bar{r}_A(Ca)$ e $\bar{r}_A(Bi)$ para as composições $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ e $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$, respectivamente). A presença dos elementos terras raras introduz o fenômeno da contração dos lantanídeos, observado no Pr, La e Nd, discutido na seção 3.3.3. À medida que aumenta o número atômico ao longo da série, ocorre o preenchimento sistemático do orbital 4f e uma contração do raio iônico que impacta, consequentemente, os parâmetros de rede.

No sistema $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$, a incorporação do íon divalente Ca^{2+} em meio aos

demais íons trivalentes introduz não apenas alterações no raio iônico médio, mas também a necessidade de compensação de carga, possivelmente via criação de vacâncias de oxigênio ou alteração no estado de oxidação do Fe no sítio B. A Tabela 5.1 reúne os raios iônicos envolvidos [30], considerando os números de coordenação associados aos sítios A (12) e B (6) em que cada íon se encontra, de modo que, ao aplicar os valores citados, é possível calcular os raios iônicos médios, aqui denotados por $\bar{r}_A(Ca)$ e $\bar{r}_A(Bi)$:

$$\bar{r}_A(Ca) = \frac{1,36 + 1,34 + 1,27 + 1,29 + 1,21}{5} = 1,294 \text{ \AA} \quad (5.1)$$

$$\bar{r}_A(Bi) = \frac{1,36 + 1,32 + 1,27 + 1,29 + 1,21}{5} = 1,290 \text{ \AA} \quad (5.2)$$

Tabela 5.1: Raios iônicos envolvidos nas estruturas propostas. Retirado de [30].

Elemento	Íon	Coordenação	Raio Iônico (Å)	Sítio Cristalino
Lantânio	La ³⁺	12	1,360	A
Cálcio	Ca ²⁺	12	1,340	A
Neodímio	Nd ³⁺	12	1,270	A
Bismuto	Bi ³⁺	12	1,320	A
Praseodímio	Pr ³⁺	12	1,290	A
Ítrio	Y ³⁺	12	1,210	A
Ferro	Fe ³⁺	6	0,645	B
Oxigênio	O ²⁻	6	1,400	Ânion

A seguir, os cálculos dos fatores de tolerância de Goldschmidt (t_{Ca} e t_{Bi}) resultaram em:

$$t_{Ca} = \frac{1,294 + 1,40}{\sqrt{2} \times (0,645 + 1,40)} = \frac{2,694}{2,891} \approx 0,931 \quad (5.3)$$

$$t_{Bi} = \frac{1,290 + 1,40}{\sqrt{2} \times (0,645 + 1,40)} = \frac{2,690}{2,891} \approx 0,930 \quad (5.4)$$

Esses resultados indicam perovskitas estáveis, uma vez que $0,8 < t_{Bi} < t_{Ca} < 1$, condição necessária para atestar a compatibilidade entre os elementos escolhidos. Deve-se ressaltar que essa distorção estrutural significativa provavelmente será um fator a favor de uma simetria ortorrômbica para ambos os casos, em que os octaedros de oxigênio se inclinam para preencher o volume deixado pelos cátions menores do sítio A, resultado posteriormente verificado via difratometria de raios X. Essa abordagem geométrica é corroborada por Jiang et al. [9], cujo trabalho mostrou que, mesmo em sistemas de alta entropia com extrema complexidade química,

o parâmetro t permanece um descritor estrutural confiável para prever a formação de fases únicas em perovskitas. Além disso, a manutenção da simetria ortorrômbica, confirmada via refinamento estrutural Rietveld na seção 6.1.2, está em consonância com as previsões de Dallaev et al. [47] sobre a influência do raio iônico médio na distorção da rede de óxidos cerâmicos complexos.

Quanto ao fator octaédrico, para ambas as composições estudadas, o cátion central, Fe, no estado de oxidação trivalente, tem raio iônico de 0,645 Å, enquanto o ânion, O²⁻, possui raio iônico de 1,40 Å, o que resulta em $\mu = \frac{r_B}{r_O} = \frac{0,645}{1,40} \approx 0,461$, indicando a viabilidade experimental por se situar confortavelmente dentro do intervalo de estabilidade teórica, entre 0,414 e 0,732. O estado de oxidação Fe³⁺ foi posteriormente confirmado via espectroscopia Mössbauer (seção 6.4), mas o estado Fe²⁺ não comprometeria a estrutura pois seu raio iônico é de cerca de 0,780 Å, o que corresponde a um valor de $\mu = \frac{r_B}{r_O} = \frac{0,780}{1,40} \approx 0,557$.

Os parâmetros de desajuste atômicos δ_{Ca} e δ_{Bi} também foram calculados para essas composições, considerando número de coordenação 12 para todos os elementos no sítio A, o que implica considerar o volume dos íons com a repulsão dos seus pares de elétrons 6s², no caso dos elementos terras raras. Para tanto, os desvios quadráticos expressos na equação 3.18 foram reunidos na Tabela 5.2 resultando em $\delta_{Ca} = 4,1\%$ e $\delta_{Bi} = 3,9\%$:

$$\delta_{Ca} = \sqrt{0,2 \times (0,00126 + 0,00421 + 0,00260 + 0,00034 + 0,00001)} \approx 0,041 \quad (5.5)$$

$$\delta_{Bi} = \sqrt{0,2 \times (0,00054 + 0,00385 + 0,00294 + 0,00024 + 0,00000)} \approx 0,039 \quad (5.6)$$

Tabela 5.2: Comparação dos desvios quadráticos e parâmetros de desajuste δ para os sistemas com Cálcio e Bismuto ($x_i = 0,2$).

Sistema	Íon	Raio r_i (Å)	$\bar{r}$ (Å)	$(1 - r_i/\bar{r})$	$(1 - r_i/\bar{r})^2$
$(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$	Ca	1,34	1,294	-0,0355	0,00126
	Y	1,21		0,0649	0,00421
	La	1,36		-0,0510	0,00260
	Nd	1,27		0,0185	0,00034
	Pr	1,29		0,0031	0,00001
	Parâmetro de Desajuste (δ_{Ca})				4,1%
$(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$	Bi	1,32	1,290	-0,0233	0,00054
	Y	1,21		0,0620	0,00385
	La	1,36		-0,0543	0,00294
	Nd	1,27		0,0155	0,00024
	Pr	1,29		0,0000	0,00000
	Parâmetro de Desajuste (δ_{Bi})				3,9%

A análise da Tabela 5.2 revela que Y é o elemento que mais contribui para a elevação do parâmetro de desajuste em ambos os sistemas, devido ao seu raio iônico significativamente menor em comparação aos demais lantanídeos, além de evidenciar a sensibilidade do parâmetro δ para variações nos raios iônicos.

A substituição do Cálcio pelo Bismuto reduz ligeiramente o parâmetro de desajuste atômico de 4,1% para 3,9%. Do ponto de vista da entalpia elástica ($\Delta H_{elástica} \propto \delta^2$), o sistema com Bi apresenta uma rede teoricamente menos tensionada devido à menor diferença de tamanhos dos íons no sítio A [48]. A substituição do íon trivalente (Bi^{3+}) pelo íon bivalente (Ca^{2+}) demanda um mecanismo de compensação de carga que geralmente pode resultar na criação de vacâncias de oxigênio. Esse fenômeno, discutido na subseção 3.3.4, pode induzir distorções locais adicionais na rede de oxigênio. Contudo, a alta entropia configuracional reduz possíveis instabilidades estruturais resultantes desses defeitos, um comportamento extensamente explorado na recente revisão de Barber et al. [15].

5.1.1 Estabilidade termodinâmica

Conforme discutido na seção 3.1, OAE são estabilizados quando o termo entrópico na energia livre de Gibbs supera o termo entálpico. Nesse sentido, a entropia configuracional compõe a maior contribuição para a entropia total e pode ser calculada a partir da equação 3.17, considerando as proporções ideais de 0,2 mol para cada cátion do sítio A, 1 mol para o cátion

do sítio B e 3 mols para o ânion:

$$\Delta S = -K_B \sum_i^N x_i \ln(x_i) = -5K_B \cdot 0,2 \cdot \ln(0,2) = 1,609R = 13,38 J/mol \cdot K \quad (5.7)$$

O que classifica ambas as composições $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ e $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$, já que o cálculo de ΔS independe de quais são os átomos que ocupam os sítios, como sendo "de alta entropia", ou seja, $\Delta S > 1,5R$. Já o termo entrópico na equação de ΔG , ao variar a temperatura de 500 °C a 900°C, assumirá os valores contidos na Tabela 5.3:

Tabela 5.3: Evolução do termo entrópico em função da temperatura (T) no intervalo $500\text{ °C} \leq t \leq 900\text{ °C}$.

Temperatura (°C)	Temperatura (K)	Termo $-T\Delta S_{conf}$ (kJ/mol)
500	773,15	-10,34
550	823,15	-11,01
600	873,15	-11,68
650	923,15	-12,35
700	973,15	-13,02
750	1023,15	-13,69
800	1073,15	-14,36
850	1123,15	-15,03
900	1173,15	-15,70

A Tabela 5.3 evidencia que a eficácia da entropia em reduzir a energia total do sistema é maximizada justamente nos tratamentos térmicos em mais altas temperaturas. Esse comportamento corrobora os resultados obtidos via difratometria de raios X, em que o estreitamento dos picos de difração e a obtenção de uma fase única ortorrômbica mais bem definida coincidem com as temperaturas em que o termo entrópico é mais "robusto". Assim, a técnica de calcinação aplicada com um resfriamento rápido mantém a homogeneidade química e a simetria ortorrômbica (grupo espacial $Pbnm$). Esse embasamento termodinâmico é essencial para interpretar as propriedades elétricas e magnéticas do material, visto que a estabilidade da rede sob tais tensões internas impacta diretamente os mecanismos de transporte de carga e super-troca magnética discutidos anteriormente.

5.2 Termogravimetria (TGA)

A técnica de análise termogravimétrica foi empregada visando corrigir o processo de síntese, dado que os nitratos usados como precursores absorvem água com facilidade por sua natureza altamente higroscópica.

Os resultados da termogravimetria estão expressos nas Figuras 5.1 a 5.4, enquanto a Tabela 5.4 sintetiza os valores percentuais remanescentes de massa a cada 100 °C:

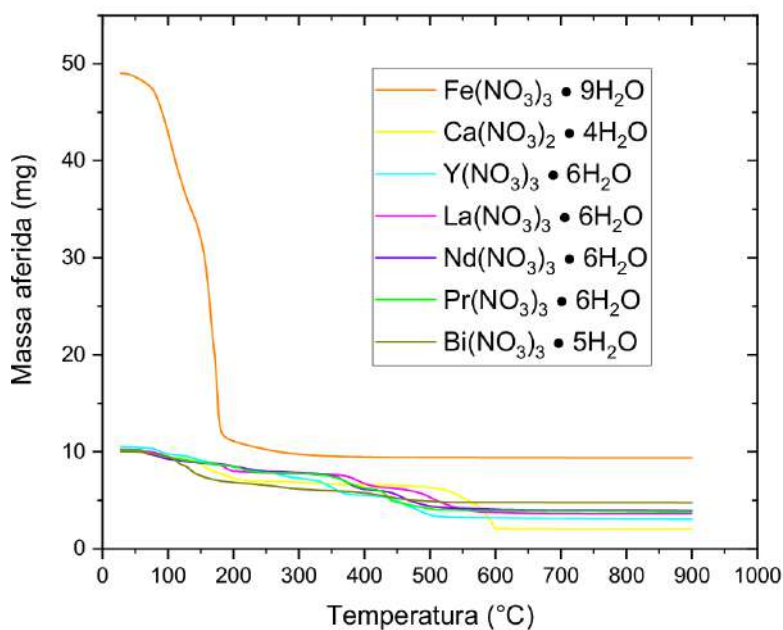


Figura 5.1: Gráfico de valores de massa absoluta medida em ensaios de termogravimetria para nitratos hidratados de Fe, Ca, Y, La, Nd, Pr e Bi.

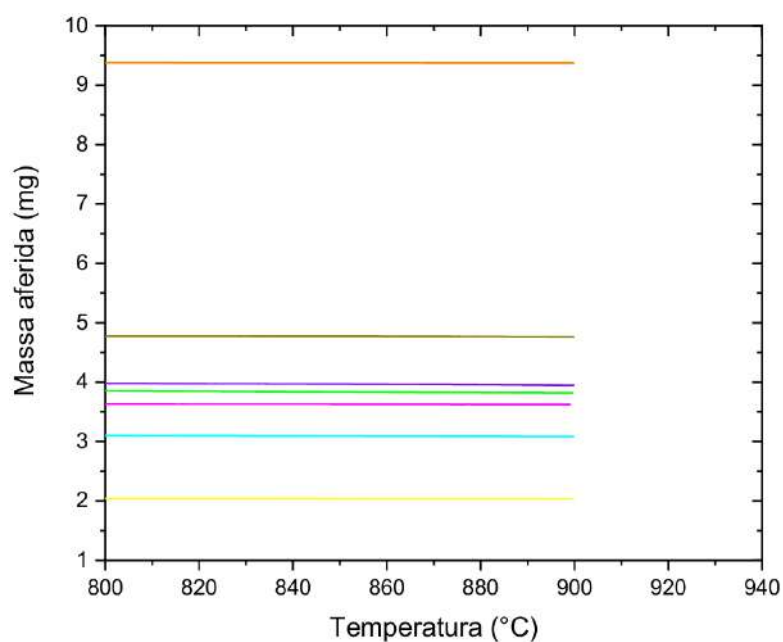


Figura 5.2: Gráfico ampliado de valores de massa absoluta medida em ensaios de termogravimetria para nitratos hidratados de Fe, Ca, Y, La, Nd, Pr e Bi.

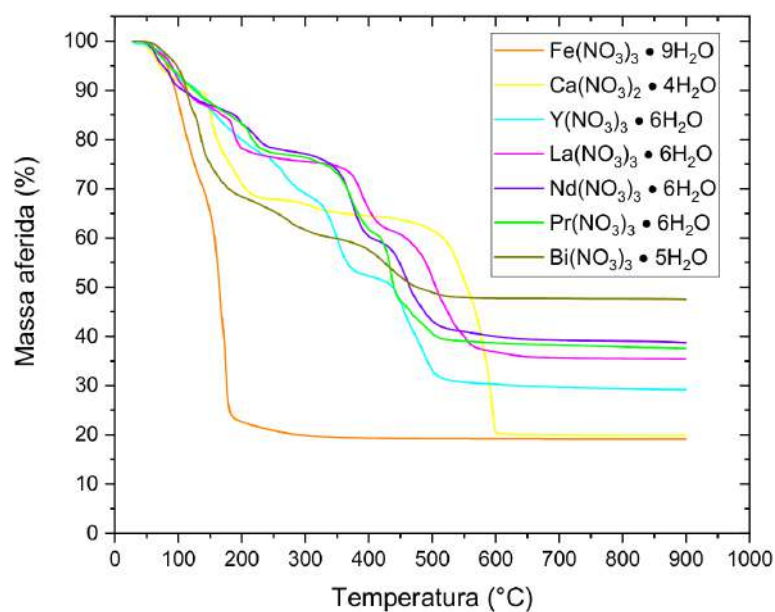


Figura 5.3: Gráfico de valores percentuais remanescentes medidos em ensaios de termogravimetria para nitratos hidratados de Fe, Ca, Y, La, Nd, Pr e Bi.

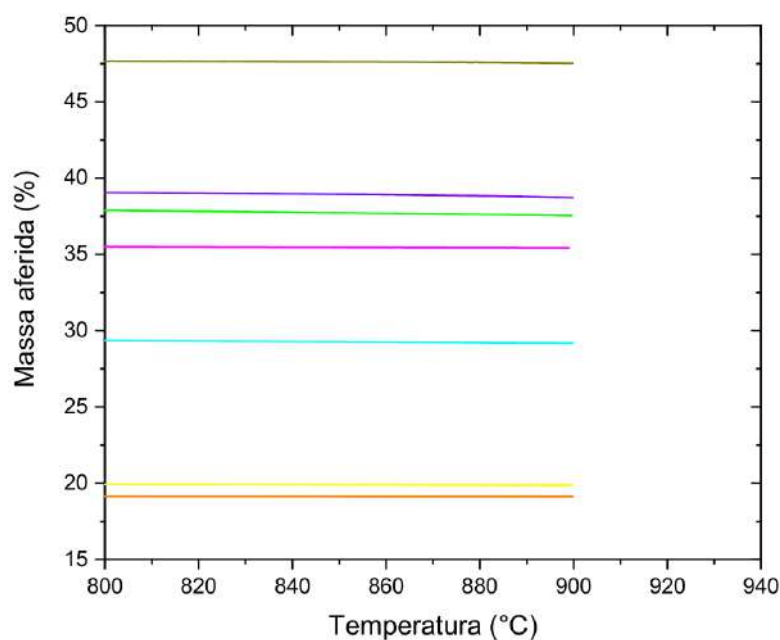


Figura 5.4: Gráfico ampliado de valores percentuais remanescentes medidos em ensaios de termogravimetria para nitratos hidratados de Fe, Ca, Y, La, Nd, Pr e Bi.

Tabela 5.4: Percentual de massa remanescente (%) em função da temperatura para os nitratos precursores.

T (°C)	Fe	Ca	Y	La	Nd	Pr	Bi
<i>Fórmula</i>	Fe(NO ₃) ₃ .9 H ₂ O	Ca(NO ₃) ₂ .4 H ₂ O	Y(NO ₃) ₃ .6 H ₂ O	La(NO ₃) ₃ .6 H ₂ O	Nd(NO ₃) ₃ .6 H ₂ O	Pr(NO ₃) ₃ .6 H ₂ O	Bi(NO ₃) ₃ .5 H ₂ O
25	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
100	87,39	91,88	92,49	92,17	90,70	93,17	94,45
200	22,63	70,94	79,94	78,21	83,17	83,16	68,38
300	19,86	66,89	69,01	75,56	77,10	76,36	61,66
400	19,28	64,47	52,25	65,84	60,35	61,76	57,52
500	19,19	61,49	33,08	51,83	43,15	40,60	48,93
600	19,16	20,66	30,28	36,82	40,00	38,67	47,77
700	19,14	19,98	29,69	35,65	39,22	38,23	47,73
800	19,13	19,91	29,36	35,49	39,05	37,89	47,66
900	19,12	19,87	29,19	35,42	38,73	37,54	47,53

Uma análise dos dados obtidos revela comportamentos semelhantes por parte dos nitratos em questão:

- O nitrato de ferro nonahidratado (Fe(NO₃)₃ · 9 H₂O) sofre perdas consideráveis de massa entre 100 °C e 200 °C pois, diferentemente dos demais nitratos, assim que as últimas moléculas de água evaporam, elas provocam simultaneamente a decomposição do grupo nitrato (NO₃⁻). A partir de 300 °C, a curva alcança um patamar estável, indicando a formação de hematita (Fe₂O₃) como resíduo final.

- O nitrato de Cálcio tetrahidratado ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) exibe claramente as perdas de massa referentes às moléculas de água estruturais ($\approx 30\%$) entre 25°C e 200°C . Além disso, até 500°C aproximadamente, apenas cerca de 39% da massa total se perdeu, evidenciando que o cálcio é um dos nitratos que mais "resiste" ao aquecimento e provavelmente é o que precisa da maior temperatura para permitir que seu íon componha a estrutura perovskita na síntese. Finalmente, o óxido de cálcio (CaO) é formado no ápice do aquecimento.
- O nitrato de Ítrio hexahidratado ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) possui um percentual de água nominal de pouco mais de 28% e a perda registrada em TGA até 200°C foi de apenas cerca de 20% , indicando que ele reteve certa quantidade de água até temperaturas superiores. Entre 300°C e 500°C , o nitrato mostrou perdas em "degraus", um indicativo da formação de uma sequência de compostos intermediários antes do resíduo final (Y_2O_3) após 500°C .
- O nitrato de Lantânio hexahidratado ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) demonstrou um comportamento semelhante ao $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, retendo parte da massa de água estrutural nominal ($\approx 25\%$) até os 200°C , exibindo perda real de cerca de 22% . Novamente são visíveis indícios da formação de compostos intermediários anteriores ao La_2O_3 , entre 200°C e 600°C .
- O nitrato de Neodímio hexahidratado ($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) apresenta um percentual de massa remanescente de cerca de 83% até 200°C , o que corresponde a eliminar quase toda a água nominal ($\approx 22\%$). Novamente, processos intermediários dominam o remanescente de massa antes da formação de Nd_2O_3 , à aproximadamente 600°C .
- O caso do nitrato de Praseodímio hexahidratado ($\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) é particularmente interessante por discriminar mais claramente os pontos de formação de compostos intermediários, de 300°C a 500°C , e por sua tendência à formação de Pr_6O_{11} após 600°C , o que o obriga a combinar estados de oxidação $+3$ e $+4$.
- O nitrato de Bismuto pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) exibe perdas consideráveis de massa contínuas entre 25°C e 400°C devido ao seu baixo ponto de fusão e um rápido ponto de estabilidade próximo de 400°C , antes de voltar a perder massa em sua fase final de degradação do nitrato para a formação de Bi_2O_3 à 900°C .

Como se trata de nitratos hidratados, é esperado que parte considerável da massa medida na balança na etapa de síntese seja, de fato, composta de água. Nesse sentido, a Tabela

5.5 apresenta uma comparação entre o percentual calculado de água que compõe a massa de cada nitrato envolvido e a perda percentual total de massa conforme aferida nos ensaios de termogravimetria:

Tabela 5.5: Comparação entre a fração de massa nominal de água nos nitratos e a perda de massa experimental por aquecimento.

Nitrato	Fórmula Nominal	Massa nominal de água (%)	Perda experimental. (%)
Nitrato de Ferro	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	40,12	80,88
Nitrato de Cálcio	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	30,51	80,13
Nitrato de Ítrio	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	28,21	70,81
Nitrato de Lantânio	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	24,95	64,58
Nitrato de Neodímio	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	24,66	61,27
Nitrato de Praseodímio	$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	24,84	62,46
Nitrato de Bismuto	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	18,56	52,47

A quantidade de massa total perdida em TGA foi superior ao esperado, e pode-se atribuir isso à natureza higroscópica desses nitratos, que torna possível que eles tenham absorvido certa quantidade de água ao longo do tempo de armazenamento no laboratório. Foram, portanto, calculados fatores de correção para cada precursor, ajustando as massas reais a serem pesadas na balança analítica durante a etapa de síntese. A temperatura levada em consideração para o cálculo dos fatores foi a de 600 °C pois toda a água estrutural e de coordenação já deixou o material, restando apenas o resíduo final, de onde se pode obter a massa real de íons que devem ser considerados para a síntese.

Esse procedimento tem o intuito de garantir que o número de mols de cada cátion introduzido no sistema aproxima-se o nominal, compensando a massa de água real presente na estrutura dos sais hidratados.

5.3 Síntese de amostras

As amostras estudadas foram ambas sintetizadas de forma semelhante, via rota sol-gel modificada, uma ligeira variação da técnica tradicional, também chamada aprisionamento estérico polimérico semelhante à utilizada por Fernandes et al. [49], em que os materiais precursores são combinados em solução aquosa nas devidas proporções e são unidos por um agente complexante como ácido cítrico ou polivinilpirrolidona. A eficiência na estabilização da fase de alta entropia em temperaturas relativamente baixas (550 °C e 600 °C, verificada via DRX) é atribuída à homogeneidade química proporcionada pela rota sol-gel baseada no método Pechini. Como

discutido por Felix et al. [50], a formação de um polímero precursor permite a distribuição dos cátions em nível atômico, minimizando as barreiras cinéticas de difusão. Essa mistura é fundamental para que o efeito de estabilização por entropia ocorra de forma plena, evitando a formação de fases segregadas (como Fe_2O_3 ou La_2O_3), o que está alinhado com as estratégias de síntese para óxidos nanoestruturados propostas por Ferreira [8].

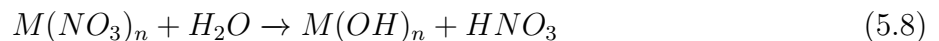
Neste trabalho, os precursores, na forma de nitratos hidratados, foram adicionados a béqueres contendo água destilada e agitados em agitador magnético de modo que os íons que ocupam o sítio A da estrutura ABO_3 estivessem presentes em igual estequiometria, isto é, nas mesmas proporções (0,2 mol), visando maximizar a entropia configuracional do sistema, enquanto o ferro, constituinte do sítio B, foi adicionado com estequiometria de 1 mol. A Tabela 5.6 resume as fórmulas químicas, massas, estado de oxidação e solubilidade dos nitratos utilizados.

Tabela 5.6: Propriedades físico-químicas dos nitratos hidratados utilizados como precursores.

Íon	Fórmula do Nitrato	Massa Molar (g/mol)	Estado de Oxidação	Solubilidade (g/L a 20°C)
Ca	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	236,15	+2	1210
Y	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	383,01	+3	1500
La	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	433,01	+3	1580
Nd	$Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	438,35	+3	1270
Pr	$Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	435,01	+3	1120
Bi	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	485,07	+3	Reage*
Fe	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	404,00	+3	1380

*O nitrato de bismuto sofre hidrólise em água pura, formando subnitratos insolúveis.

Todos os nitratos passam pela reação de hidrólise, em que o íon metálico é separado da estrutura $(NO_3)_n$, conforme a equação 5.8:

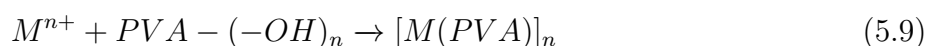


Na qual M é o íon em questão e n é o estado de oxidação do respectivo íon. Na sequência, álcool polivinílico (PVA) foi adicionado ao béquer com proporção de 60% da massa total de nitratos adicionados, valor determinado por meio de testes. A quantidade real de massas adicionadas foi organizada na Tabela 5.7:

Tabela 5.7: Massas dos nitratos hidratados e do agente polimerizante (PVA) adicionadas na a síntese das amostras de $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ e $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$.

Precursor	$(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ (g)	$(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ (g)
Nitrato de Cálcio	0,040	-
Nitrato de Bismuto	-	0,060
Nitrato de Ítrio	0,064	0,064
Nitrato de Lantânio	0,069	0,069
Nitrato de Neodímio	0,065	0,065
Nitrato de Praseodímio	0,067	0,067
Nitrato de Ferro	1,105	1,105
Álcool polivinílico	1,413	1,455

Então, os sistemas, ainda sob agitação, são aquecidos lentamente até 70 °C, temperatura aferida com termômetro de mercúrio, cuidadosamente instalado sobre os béqueres, para evitar quaisquer interferências na medida da temperatura. Neste ponto, o PVA age como agente facilitador para a formação de um gel, ou seja, a sua degradação cria lacunas em sua estrutura nas quais os íons metálicos hidroxilados se alocam, organizando-os e ajudando assim a controlar a distância média entre eles após o processo de tratamento térmico. O uso do PVA como agente complexante é justificado principalmente pela velocidade com que se degrada sob aquecimento, promovendo uma maior homogeneidade na solução em comparação as=os demais aagentes disponíveis no mercado. A interação entre o PVA e os íons hidroxilados é mais física que química, sendo, portanto, impreciso apresentá-la como "equação", mas apenas como representação, como segue:



A solução permanece aquecida à mesma temperatura por 60 minutos e, em seguida, a resina obtida descansa e resfria por cerca de duas horas até atingir equilíbrio térmico com o ambiente.

Durante todo o período em que a pesquisa foi desenvolvida, os precursores foram guardados seguramente em dissecadores a fim de minimizar a absorção de água por parte dos nitratos.

A balança analítica utilizada para medir as massas a serem adicionadas, modelo SHIMADZU marte AUW220D, foi a do laboratório do Grupo de Inovação e Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais (GDDM - UEM), bem como agitador e demais materiais laboratoriais.

5.3.1 Tratamentos térmicos

Após a obtenção das resinas, os béqueres já resfriados foram levados a muflas separadamente, devido ao risco de contaminação dos materiais, e deixadas por cerca de 10 horas à temperatura de 200 °C, a fim de eliminar tanta água quanto possível. O resultado desse processo são pós secos a serem recolhidos dos béqueres por raspagem, seguida de moagem em almofariz.

O passo seguinte é a repartição do pó nas porções que serão calcinadas a diferentes temperaturas em forno tubular pré-aquecido. Para tanto, as porções são dispostas em navículas de alumina próprias para esse uso. As navículas contendo os pós secos são, então, inseridas no forno para calcinação separadamente e permanecem lá durante 60 minutos, quando são retiradas abruptamente, de forma a, efetivamente, causar um congelamento das posições dos íons acelerados pelo calor em uma rede única. A diferença de temperatura entre o interior do forno e o ambiente externo (25 °C), é grande o bastante para garantir a eficácia do procedimento. As navículas retiradas do tratamento térmico são deixadas expostas ao ar ambiente por cerca de 30 minutos, tempo suficiente para permitir o manuseio seguro e uma nova etapa de moagem em almofariz, o que encerra o tratamento térmico.

Capítulo 6

Resultados e discussão

Neste capítulo, são apresentados os resultados obtidos em ensaios de difratometria de raios X, espectroscopia de raios X por dispersão de energia, microscopia eletrônica de varredura, magnetometria de amostra vibrante e espectroscopia Mössbauer, todas descritas ao longo do capítulo 4, para ambas as composições de amostras sintetizadas e calcinadas a diferentes temperaturas. Todos os dados serão discutidos à luz das interpretações correntes e comparados com a literatura.

6.1 Difratometria de raios X

As Figuras 6.1 a 6.2 expõem uma comparação entre os difratogramas obtidos para ambos os sistemas, $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ e $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$, calcinados a diferentes temperaturas:

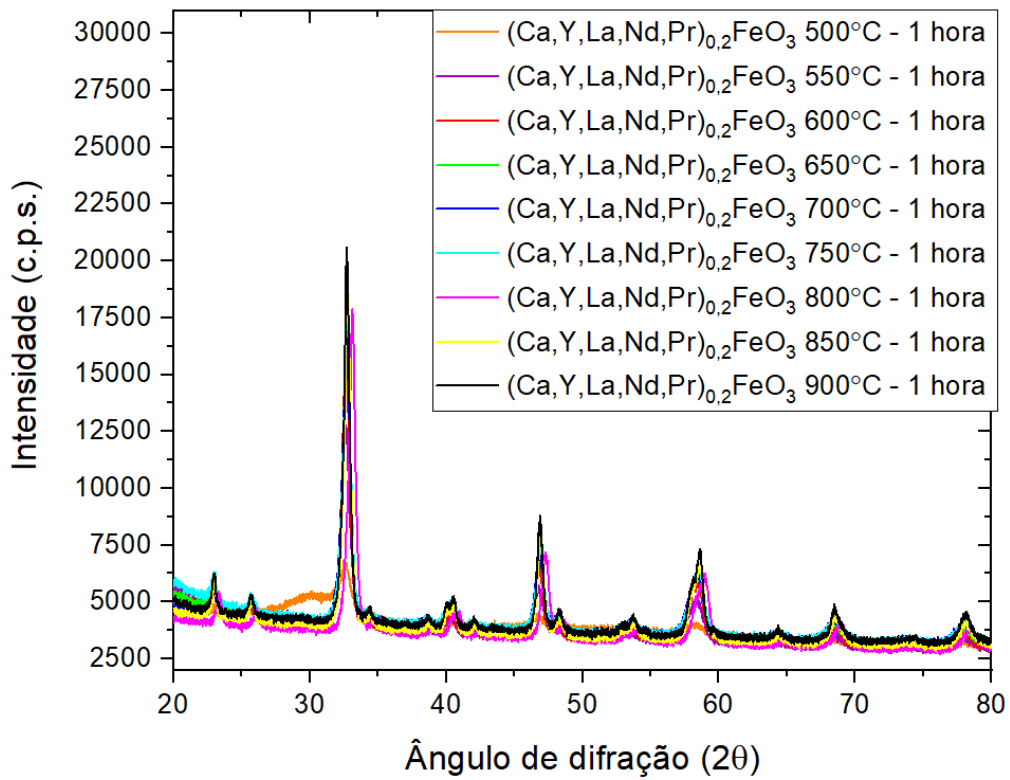


Figura 6.1: Comparação entre os padrões de difração do sistema $(Ca,Y,La,Nd,Pr)_{0.2}FeO_3$ calcinado a entre 500 °C e 900 °C por uma hora, no intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$.

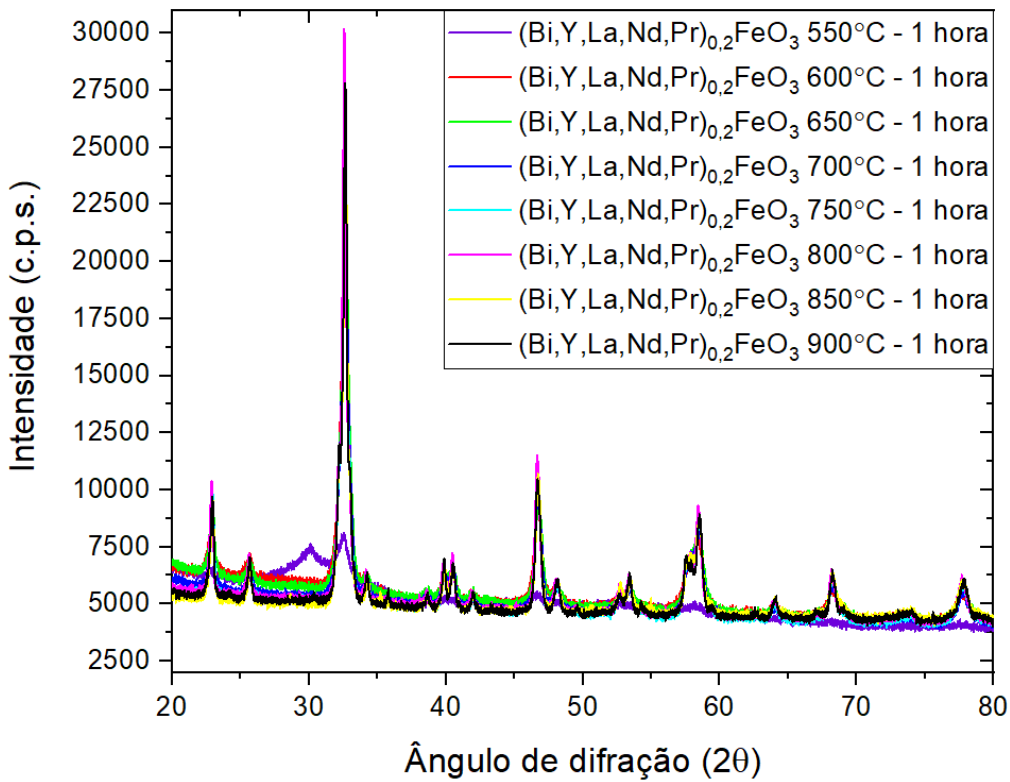


Figura 6.2: Comparação entre os padrões de difração do sistema $(Bi,Y,La,Nd,Pr)_{0.2}FeO_3$ calcinado a entre 500 °C e 900 °C por uma hora, no intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$.

A evolução estrutural das amostras, monitorada por difração de raios X em função da tem-

peratura de tratamento térmico, revela que ambas as composições permanecem em um estado amorfo em baixas temperaturas, caracterizado pela ausência de picos de difração definidos. As posições dos demais picos expostos nas Figuras 6.1 e 6.2 variam pouco, evidência de que o espaçamento interplanar muda ligeiramente em ambas as composições, porém a estrutura ABX_3 é mantida, enquanto as intensidades dos picos, facilmente discriminadas nas Figuras 6.5 e 6.6, refletem ligeiras diferenças nos graus de cristalização. É preciso dizer que, com as técnicas de caracterização disponíveis durante a elaboração desse trabalho, não foi possível quantificar os efeitos das vacâncias de oxigênio certamente presentes. Todos os demais difratogramas obtidos se encontram individualmente dispostos no Apêndice A.

6.1.1 Identificação da fase formada

A análise qualitativa dos perfis de difração de raios X revelou que a dinâmica de cristalização das estruturas perovskita é sensível à composição do sítio A. Neste contexto, a entropia configuracional atua como o principal motor termodinâmico, superando a entalpia de segregação e permitindo a solubilidade completa de precursores que, em condições convencionais, seriam imiscíveis, conforme discutido por Miracle e colaboradores [51] em sua revisão sobre ligas e cerâmicas complexas. No sistema $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ o aparecimento de reflexões bem definidas, associadas à simetria ortorrômbica, foi observada apenas a partir da temperatura de 550 °C. Por outro lado, para a série contendo Bismuto, $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ a cristalização efetiva foi observada apenas a partir de 600 °C. Essa diferença de aproximadamente 50 °C, já que não foram feitos tratamentos térmicos em temperaturas intermediárias, define uma barreira energética superior para a difusão iônica, possivelmente decorrente da presença de fases amorfas intermediárias ou subprodutos de decomposição do Bi, conforme corroborado nos ensaios de termogravimetria (Figuras 5.1 e 5.3 da seção 5.2).

A consolidação de uma fase única em temperaturas elevadas está associada ao efeito de alta entropia como o motor da estabilização termodinâmica, como discutido na subseção 3.3.4. Conforme detalhado na Tabela 5.3, o termo entrópico $-T\Delta S_{conf}$ atinge seu valor máximo à 900 °C, por ser a maior temperatura aplicada nessa dissertação, provendo a energia livre necessária para superar a tendência de segregação de fases. A ocupação aleatória do sítio A por múltiplos cátions permite que a rede acomode tensões internas que, em sistemas de baixa

entropia, levariam ao colapso estrutural ou à formação de óxidos binários segregados.

Não obstante, a estabilidade dessas soluções sólidas apresenta comportamentos divergentes. O sistema contendo Bismuto exibe instabilidade acima de 800 °C, evidenciada pela detecção de picos espúrios nos difratogramas das amostras tratadas à 850 °C e 900 °C. Sob condições oxidantes e aquecimento prolongado, o aumento da temperatura pode induzir perdas de massa do Bismuto por sublimação, quebrando a integridade do sítio A.

As fases secundárias detectadas nessas amostras podem indicar que a escassez de Bismuto tenha reduzido o raio iônico médio ($\bar{r}_A(Bi)$) a ponto de dificultar a formação da fase perovskita de alta entropia, forçando o sistema a formar compostos espúrios.

A série contendo Cálcio demonstrou uma estabilidade térmica superior, sem o surgimento de fases secundárias apreciáveis. Assim, a caracterização qualitativa delimita uma janela cinética de processamento (temperaturas de calcinação superiores à 550 °C para as amostras do sistema $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ e maiores que 600 °C para as do sistema $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$), reforçando que a síntese de OAE permanece condicionada às propriedades físico-químicas individuais de seus constituintes.

6.1.2 Refinamento estrutural Rietveld.

Os dados de difratometria de raios X foram submetidos a análise via método de refinamento estrutural Rietveld, exposto na subseção 4.1.1, usando o programa Fullprof Suite.

Como procedimento padrão, todos os difratogramas refinados seguiram uma ordem progressiva de refinamento adaptada e definida com base em testes, que difere ligeiramente da proposta por Juan Rodriguez [34], iniciando por fatores de maior influência a fim de evitar divergências e minimizar os parâmetros de erro:

- Primeira seleção de valores, com base nos encontrados nas fichas cristalográficas COD 1526450 ($LaFeO_3$) para as amostras com Cálcio e ICSD 676060 ($BiFeO_3$ ¹) para compor o leque de valores iniciais, considerando posições atômicas e estequiometria nominal, além de fatores de ajuste "fino" como parâmetros de assimetria e fatores de Caglioti nulos;
- Fator de Escala e linha de base (*background*) inicial construído polinomialmente como

¹Comumente, o composto $BiFeO_3$ é encontrado com simetria romboédrica, porém a simetria escolhida para esse estudo é a de simetria ortorrômbica, dado que as perovskitas sintetizadas apresentam essa simetria.

ponto de partida: Esses fatores permitem alinhar, ainda que de forma básica, o perfil modelo aos dados experimentais, preparando-o para as próximas etapas;

- Parâmetros de rede (a ; b ; c): no refinamento, definem as posições dos picos no modelo refinado, antes das próximas etapas;
- Substituição da linha de base polinomial por uma interpolação entre pontos extraídos dos dados experimentais e refinamento do chamado "ponto zero". A linha de base experimental é mais precisa do que um polinômio pode representar. O refinamento do "ponto zero" corrige eventuais erros de alinhamento do goniômetro;
- Posições atômicas (x , y e z) e fator de perfil (η), ajustando as posições de cada átomo da célula unitária simulada pelo modelo, refletindo a estrutura distorcida das perovskitas estudadas, enquanto o parâmetro η (para a função de pico utilizada, pseudo-voigt) refina o formato dos picos, determinado como uma relação entre as "proporções" gaussiana e lorentziana de cada pico, como explicitado na equação 4.12;
- Fatores de Caglioti (U , V e W): Ajustam a largura a meia altura (FWHM) por pico, informação usada para obter os tamanhos dos cristalitos via equação de (4.3). O fator U foi mantido constante por ter provocado divergências durante os testes de refinamento;
- Fatores de assimetria: Realizam um ajuste mais fino dos parâmetros, corrigindo o modelo para que coincida com os formatos eventualmente assimétricos do padrão experimental.

Os fatores térmicos (B_{iso}) foram mantidos fixos para evitar extrapolações dos parâmetros de Caglioti e do fator de escala, outra decisão baseada em testes de refinamento.

O controle de refinamento foi constituído de inspeção visual das curvas de diferença entre os dados experimentais e o modelo calculado, além de monitoramento individual dos parâmetros refinados a cada etapa do processo, garantindo que nenhum dos fatores ultrapassasse os limites de razoabilidade, isto é, que não indicassem estruturas surreais ou impossíveis. A necessidade do monitoramento individual decorreu da frequente constatação da presença de valores improváveis que não representavam estruturas reais como fatores térmicos negativos, larguras instrumentais muito superiores ao aceitável ou mesmo fatores de ocupação que não condizem com a estrutura ou composição analisada. Erros como esses podem ocorrer quando

o programa utilizado tenta fazer alterações nos termos da expressão 4.10 como forma de compensação por valores exagerados obtidos em etapas anteriores do processo de refinamento para reduzir artificialmente os parâmetros de erro.

As Figuras 6.3 e 6.4 apresentam, como exemplos, os resultados visuais dos refinamentos obtidos via refinamento estrutural Rietveld conforme descrito nesta seção para as amostras $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ e $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinadas a 900 °C e 800 °C, em que se pode observar e comparar facilmente as linhas dos dados obtidos (em vermelho), modelo calculado (em preto), diferença entre os dados e o modelo (em azul) e os ângulos de Bragg² (em verde). O mesmo vale para todos os demais refinamentos, apresentados em ordem na seção A.1 do Apêndice A:

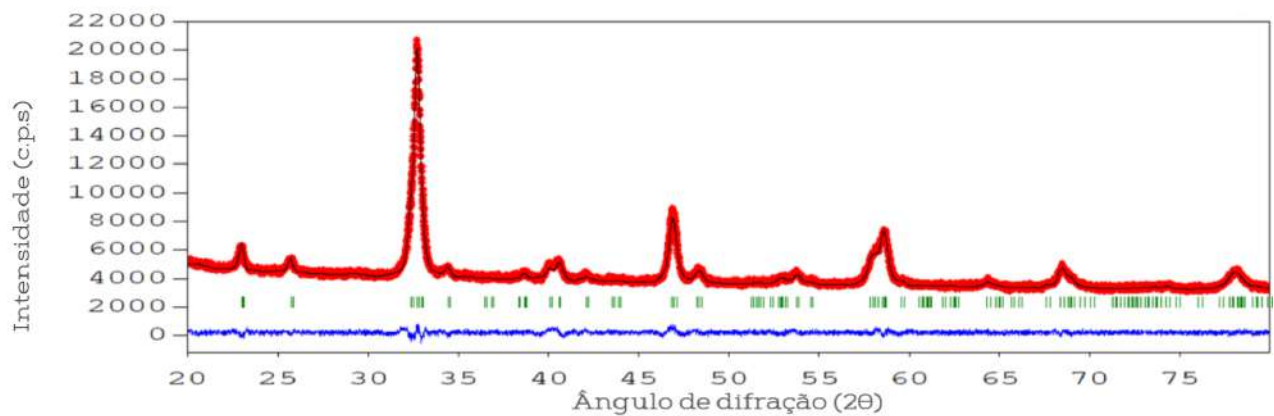


Figura 6.3: Refinamento estrutural Rietveld da amostra $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 900 °C por uma hora. A curva em vermelho representa os dados experimentais, a curva em preto representa o modelo obtido no refinamento, a curva em azul é a diferença absoluta entre o modelo e o espectro real, os pontos marcados em verde representam os ângulos de difração de Bragg.

²Posições 2θ em que ocorre interferência construtiva, segundo a equação 4.2.

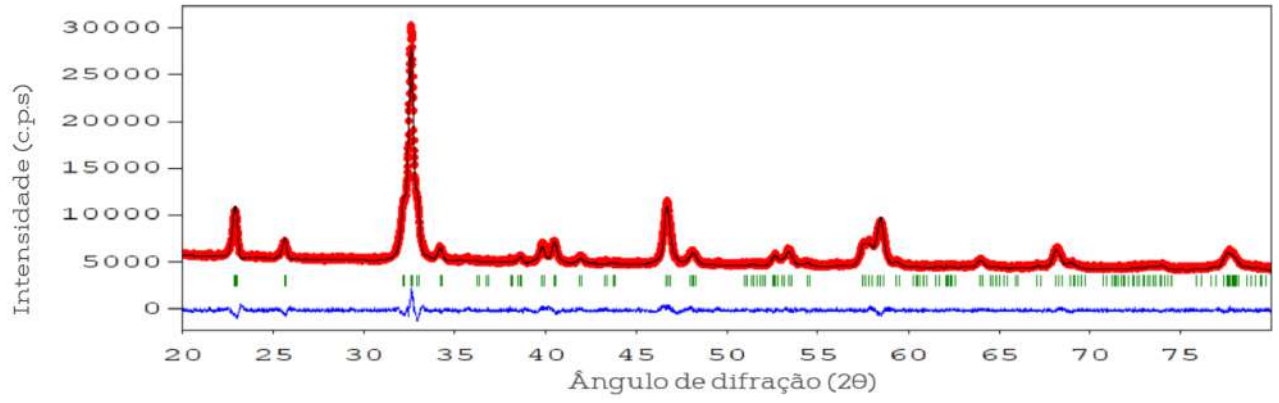


Figura 6.4: Refinamento estrutural Rietveld da amostra $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 800 °C por uma hora. A curva em vermelho representa os dados experimentais, a curva em preto representa o modelo obtido no refinamento, a curva em azul é a diferença absoluta entre o modelo e o espectro real, os pontos marcados em verde representam os ângulos de difração de Bragg.

A Tabela 6.1 reúne os parâmetros de erro χ^2 e R_{wp} relativos aos refinamentos realizados:

Tabela 6.1: Parâmetros de erro (χ^2 e R_{wp}) para os refinamentos de Rietveld dos sistemas $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ e $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinados a diferentes temperaturas.

T (°C)	Sistema com Ca		Sistema com Bi	
	χ^2	R_{wp} (%)	χ^2	R_{wp} (%)
550	1,64	13,2	—	—
600	2,26	12,7	2,38	11,4
650	2,16	11,5	2,45	10,7
700	2,09	11,9	2,64	11,6
750	2,22	11,8	3,06	12,2
800	2,02	11,5	3,14	11,8
850	2,21	11,8	3,30	12,9
900	2,49	12,0	3,10	12,1

Os parâmetros de erro obtidos nos refinamentos Rietveld, reunidos na Tabela 6.1, fornecem informações importantes para ambas as séries. Para o sistema contendo Cálcio, observa-se uma estabilidade notável no fator de ajuste χ^2 , que se mantém em valores próximos a 2,0 ao longo de quase toda a faixa de temperaturas (de 600 °C a 850 °C). Essa consistência nos índices de erro indica que o modelo ortorrômbico descreve bem a organização atômica do material, mesmo com o aumento da energia térmica fornecida ao sistema.

Em contrapartida, o sistema contendo Bismuto apresenta um comportamento distinto. Embora os valores de R_{wp} permaneçam em patamares baixos e similares aos do sistema com Cálcio, o índice χ^2 exibe uma tendência de crescimento progressivo a partir de 700 °C, saltando de 2,38

(à 600 °C) para 3,14 (à 800 °C). Esse aumento no desvio é um indicativo quantitativo das distorções crescentes na rede cristalina. Como o Bismuto possui uma configuração eletrônica única, o modelo enfrenta maiores dificuldades para reproduzir o padrão experimental à medida que a temperatura sobe e a provável volatilização do Bismuto se inicia, ponto caracterizado pelo aparecimento de uma fase espúria.

Por fim, a análise comparativa dos índices de erro reforça que a amostra com Cálcio atinge um estado de equilíbrio estrutural mais favorável em temperaturas intermediárias. No sistema com Bismuto, o pico no valor de χ^2 (3,23 à 850 °C) coincide com a faixa de temperatura onde a estabilidade da fase de alta entropia começa a ser comprometida, possivelmente pela segregação de fases secundárias que não são perfeitamente capturadas por um modelo de fase única.

Como maneira de avaliar os resultados dos refinamentos, os parâmetros de rede (a ; b ; c), bem como o volume calculado das células unitárias e o espaçamento interplanar dos picos característicos mais intensos em ambas as composições foram comparados aos valores encontrados na literatura, especificamente nas fichas cristalográficas usadas para os refinamentos (ICSD 676060 ($BiFeO_3$) ortorrômbica [52] e COD 1526450 ($LaFeO_3$) [53]). Os parâmetros de rede, volumes típicos e espaçamento interplanar para os picos mais intensos, (112) no caso das amostras de composição $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ e (200) no caso das amostras de composição $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$, encontram-se na Tabela 6.2 tornando possível observar as mudanças provocadas ao adicionar cátions de diferentes raios iônicos durante as sínteses.

Tabela 6.2: Parâmetros de rede, volumes e espaçamentos interplanares de referência para as fases ortorrômbicas $BiFeO_3$ ([52]) e $LaFeO_3$ ([53]).

Parâmetro	$BiFeO_3$ (Ortorrômbica)	$LaFeO_3$ (Ortorrômbica)
a (Å)	5,6620	5,5520
b (Å)	5,4550	5,5630
c (Å)	7,8520	7,8430
V (Å ³)	242,52	242,24
d_{200} (Å)	2,7835	—
d_{112} (Å)	—	2,7802

As Tabelas 6.3 e 6.4 apresentam os parâmetros de rede (a ; b ; c) obtidos nos refinamentos Rietveld para as amostras $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ e $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$, juntamente com os volumes calculados:

Tabela 6.3: Parâmetros de rede (a ; b ; c) e volume da célula unitária (V) para as amostras de composição $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ em função da temperatura de calcinação, com duração de uma hora.

T (°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
550	5,425(1)	5,524(2)	7,717(2)	231,31(1)
600	5,423(2)	5,521(2)	7,714(2)	231,05(1)
650	5,465(1)	5,562(2)	7,761(2)	235,95(2)
700	5,459(1)	5,557(1)	7,757(1)	235,34(1)
750	5,446(2)	5,539(2)	7,742(2)	233,61(1)
800	5,440(2)	5,534(3)	7,726(2)	232,64(1)
850	5,455(2)	5,545(2)	7,752(1)	234,55(2)
900	5,455(1)	5,550(1)	7,758(2)	234,92(2)

Essa investigação revela, em primeiro plano, uma dependência clara entre a temperatura de calcinação e as dimensões das células unitárias. O raio médio do sítio A é insuficiente para preencher adequadamente a cavidade dodecaédrica da estrutura perovskita, como evidenciado nos cálculos dos fatores de tolerância t_{Ca} e t_{Bi} . O mecanismo de relaxação que permite o empacotamento iônico, minimizando assim a energia, é a inclinação dos octaedros FeO_6 . Experimentalmente, esse fenômeno foi observado na forma de uma contração generalizada dos volumes das células unitárias, quando comparadas aos sistemas $LaFeO_3$ e $BiFeO_3$ de referência. Tais resultados refletem o fenômeno da contração lantanídica, exposta na seção 3.3.3 além de combinarem o efeito da distorção severa da rede (subseção 3.3.4), corroborado por Albedwawi et al. [54].

O sistema $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ exibiu parâmetros de rede absolutamente menores que os do composto $LaFeO_3$, em concordância com a diminuição de seu raio iônico ($\bar{r}_A(Ca)$), conforme exposto na tabela 6.3. Quanto aos volumes, o mesmo sistema mostrou oscilações de volume entre 231,0(1) Å³ e 235,9(2) Å³, e o valor máximo corresponde à amostra calcinada a 650 °C. Essa temperatura estabelece uma espécie de limite, acima do qual todas as amostras tratadas apresentam volumes menores e monotonamente decrescentes. Em outras palavras, o salto volumétrico observado à 650 °C possivelmente marca um ponto de inflexão termodinâmica, ou seja, a temperatura em que a contribuição do termo entrópico $-T\Delta S_{conf}$, calculado em -12,35 kJ/mol, torna-se suficiente para a minimização da energia livre de Gibbs. Além disso, há um deslocamento na posição do pico de maior intensidade da amostra tratada à 800 °C (evidenciado posteriormente, na Figura 6.5) em direção a valores superiores de 2θ , o que se correlaciona diretamente com uma contração nos parâmetros de rede.

Tabela 6.4: Parâmetros de rede (a ; b ; c) e volume da célula unitária (V) para a amostra $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ em função da temperatura de calcinação, com duração de uma hora.

T (°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
600	5,459(3)	5,575(4)	7,787(7)	236,98(4)
650	5,456(3)	5,566(4)	7,782(6)	236,30(3)
700	5,455(1)	5,573(1)	7,783(2)	236,66(2)
750	5,455(2)	5,582(2)	7,785(3)	237,04(1)
800	5,456(1)	5,584(2)	7,784(2)	237,16(1)
850	5,454(2)	5,580(2)	7,776(3)	236,65(7)
900	5,453(1)	5,586(2)	7,773(2)	236,77(1)

Diferentemente do comportamento observado nas amostras do sistema com Cálcio, o sistema $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ exibe uma estabilidade volumétrica notável, limitada entre 236,3(3) e 237,1(1) Å³. Os resultados de termogravimetria, que indicaram uma reatividade superior por parte do nitrato de Bismuto em temperaturas mais baixas (próximas a 400 °C), sugerem uma possível facilitação da cinética de difusão no sítio A, contribuindo para uma estabilização da fase a partir dos 650 °C.

Os resultados de refinamento estrutural Rietveld indicam ainda que, embora o Bi^{3+} possua um raio iônico ligeiramente inferior ao Ca^{2+} , as amostras que continham Bismuto apresentam um volume de célula unitária superior em todas as temperaturas de calcinação. Este fenômeno pode ser atribuído ao par eletrônico isolado $6s^2$ do Bismuto, que pode ter induzido certa repulsão eletrostática sobre os oxigênios vizinhos, consequentemente expandindo ligeiramente as dimensões da célula unitária.

Quanto ao espaçamento interplanar, o valor de d_{200} (espaçamento interplanar obtido via refinamento estrutural Rietveld para o plano (200)) para as amostras com Bismuto está próximo a 2,72 Å, valor inferior ao d_{112} (espaçamento interplanar obtido via refinamento estrutural Rietveld para o plano (112)) observado nas amostras com Cálcio. Essa diferença é um indicativo de que a presença do Bismuto intensifica a distorção ortorrômbica, alterando os valores de (a ; b ; c) mais intensamente.

A avaliação proposta torna-se mais clara ao comparar os resultados experimentais aos padrões cristalográficos de referência (Tabela 6.2). Diferente do observado para o $LaFeO_3$ puro, onde a cristalização ocorre de forma abrupta, os resultados de DRX para o sistema $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ indicam uma janela de estabilização mais larga, abrangendo a faixa de 500 °C, em que sinais de picos de difração começam a ocorrer, até 550°C, quando os picos são

facilmente distinguíveis. Esse fenômeno pode ser atribuído à desordem química intrínseca aos OAE. O $LaFeO_3$ puro apresenta um volume de célula unitária de $243,10 \text{ \AA}^3$ [53], enquanto a série $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ estagnou-se em valores significativamente inferiores, atingindo um mínimo de $231,05 \text{ \AA}^3$ à $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Essa redução de aproximadamente 5% é, novamente, uma evidência da contração da rede causada pela substituição por cátions menores, especialmente o ítrio e o neodímio. Essa contração foi acompanhada por uma redução no espaçamento interplanar d_{112} , que decresce de $2,780 \text{ \AA}$ na referência para cerca de $2,732 \text{ \AA}$ na amostra sintetizada.

Sendo um cátion divalente, o Cálcio (Ca^{2+}), quando presente em sítios majoritariamente trivalentes na estrutura da perovskita, exige um mecanismo de compensação para manter a neutralidade de carga da rede. Esse desequilíbrio eletrônico pode induzir a oxidação de parte dos íons de ferro, promovendo a transição de Fe^{3+} para Fe^{4+} , cujo raio iônico é significativamente inferior ao do Fe^{3+} . Esse fenômeno atuaria como uma força compressiva adicional na rede cristalina, o que poderia justificar a redução de volume mais acentuada observada nesse sistema. Entretanto, os resultados de espectroscopia Mössbauer, expostos na seção 6.4, revelam que os íons de ferro mantiveram a valência $3+$.

Vale ressaltar ainda que, o sistema $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ se comporta de maneira distinta quando comparado à sua respectiva referência, o $BiFeO_3$ ortorrômbico. Embora as amostras sintetizadas com Bismuto apresentem um volume maior em relação à série com Cálcio, ela ainda se mantém cerca de 3,5% abaixo do volume do composto de referência puro. Apesar de os raios iônicos médios no sítio A serem muito próximos para ambas as séries, as amostras com Bismuto apresentaram volumes maiores e maior estabilidade térmica.

Diferentemente do Cálcio, o Bismuto é isovalente em relação às terras raras, o que preserva o estado de oxidação trivalente do ferro e evita a contração adicional da célula unitária. É muito provável que a distorção eletrônica provocada pelo par eletrônico isolado do Bismuto compense parcialmente a contração provocada pelos demais elementos, resultando em uma rede menos comprimida do que a observada no sistema com Cálcio.

A determinação das dimensões dos tamanhos de cristalito foi realizada com base na largura à meia altura (FWHM) das reflexões de Bragg de maior intensidade aplicadas à equação de Scherrer (4.3), adotando K como 0,9, λ , o comprimento de onda da radiação utilizada, $(Cu - K\alpha)$ como $1,5406 \text{ \AA}$, θ como o ângulo de Bragg de maior intensidade em cada difratograma e

β representa o alargamento real da amostra em radianos, corrigido segundo a equação 6.1, que utiliza o perfil de deconvolução gaussiana:

$$\beta = \sqrt{\beta_{\text{Observado}}^2 - \beta_{\text{Instrumental}}^2} \quad (6.1)$$

Em que $\beta_{\text{Observado}}$ é o valor de largura a meia altura refinado via método de Rietveld e $\beta_{\text{Instrumental}}$ é o alargamento instrumental intrínseco ao difratômetro utilizado (Shimadzu XRD 7000), avaliado como aproximadamente $0,04^\circ$ por meio de difratometria de raios X do hexaboreto de lantânio (LaB_6) nas mesmas condições de medida dos óxidos estudados.

Os picos escolhidos para o cálculo foram, naturalmente, os que correspondem aos planos (112) e (200) para os sistemas $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ e $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$, respectivamente. As Figuras 6.5 e 6.6 facilitam a visualização dos picos em questão:

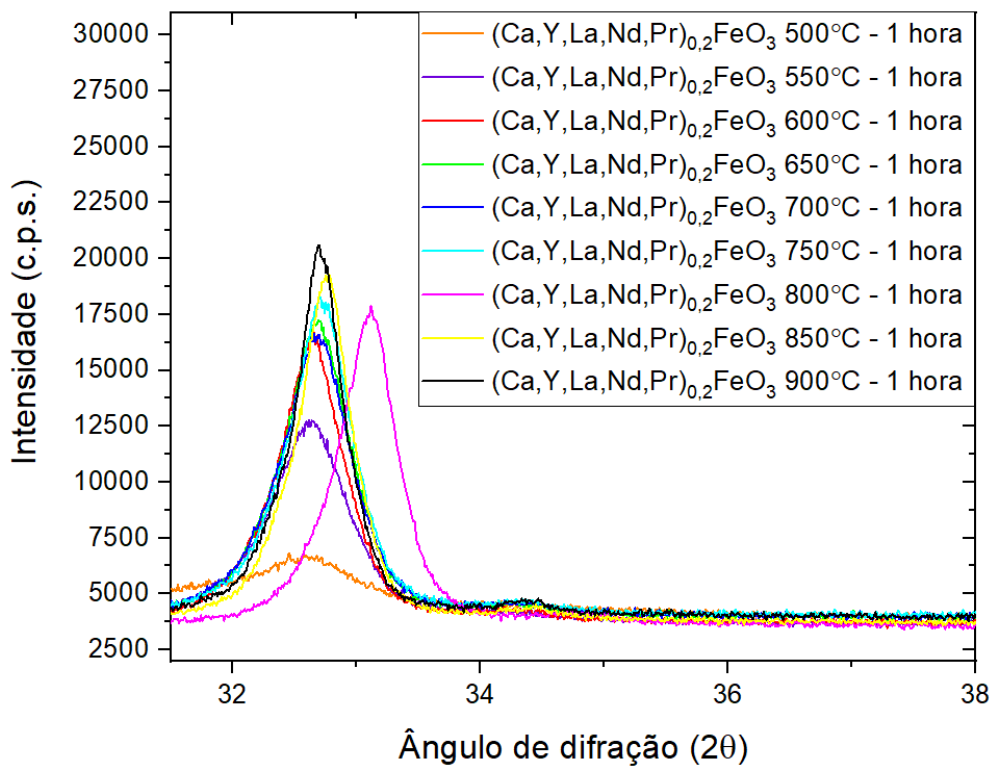


Figura 6.5: Comparação entre os padrões de difração das amostras de composição $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinadas a diferentes temperaturas por uma hora, no intervalo de $31,5^\circ \leq 2\theta \leq 38^\circ$.

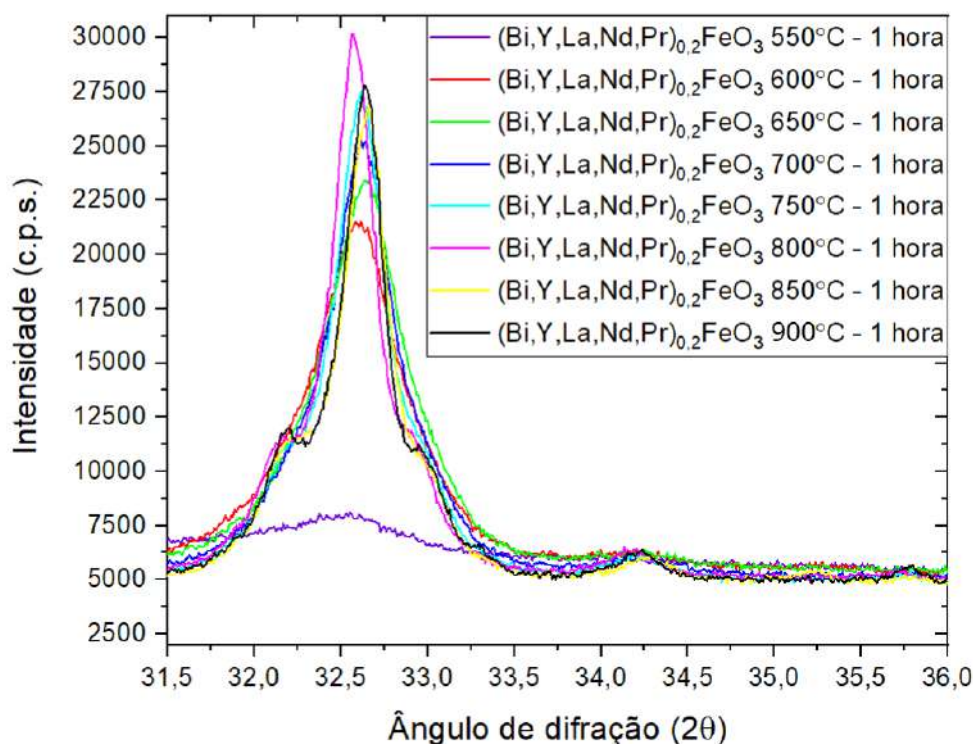


Figura 6.6: Comparação entre os padrões de difração das amostras de composição $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinadas a diferentes temperaturas por uma hora, no intervalo de $31,5^\circ \leq 2\theta \leq 36^\circ$.

A Tabela 6.5 exibe os valores de posição 2θ , alargamento de pico (FWHM) observado e corrigido, bem como os tamanhos de cristalito calculados ao aplicar a equação 4.3 considerando a constante $K = 0,9$:

Tabela 6.5: Tamanho de cristalito (D), calculado via equação de Scherrer (4.3) para as séries $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ (plano (112)) e $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ (plano (200)).

T (°C)	$(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$		$(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$	
	Posição 2θ do pico (°)	D (nm)	Posição 2θ do pico (°)	D (nm)
550	32,7439	$12,9 \pm 0,2$	—	—
600	32,7561	$14,5 \pm 0,3$	32,7862	$17,8 \pm 0,4$
650	32,5300	$15,8 \pm 0,3$	32,8048	$18,7 \pm 0,4$
700	32,5588	$16,3 \pm 0,3$	32,8061	$23,0 \pm 0,6$
750	32,6329	$18,7 \pm 0,4$	32,8059	$26,8 \pm 2,6$
800	32,6854	$20,1 \pm 0,5$	32,8039	$31,6 \pm 1,1$
850	32,5890	$20,6 \pm 0,5$	32,8157	$29,7 \pm 1,0$
900	32,5695	$21,1 \pm 0,5$	32,8234	$35,7 \pm 1,4$

No sistema contendo Cálcio, o crescimento do tamanho de cristalito é monotônico e gradual, como evidenciado na Figura 6.7, evoluindo de $12,86 \pm 0,2$ nm à 550°C para $21,12 \pm 0,5$ nm à 900°C . Em contraste, o sistema contendo Bismuto apresenta uma dinâmica de crescimento

significativamente mais acelerada. Já à 600 °C, os cristalitos da série com Bismuto ($17,76 \pm 0,4$ nm) são maiores que os da série com Cálcio na mesma temperatura ($14,53 \pm 0,3$ nm) e o ápice desse crescimento ocorre à 900 °C, onde o tamanho de cristalito atinge $35,7 \pm 1,4$ nm, como observado na Figura 6.7;

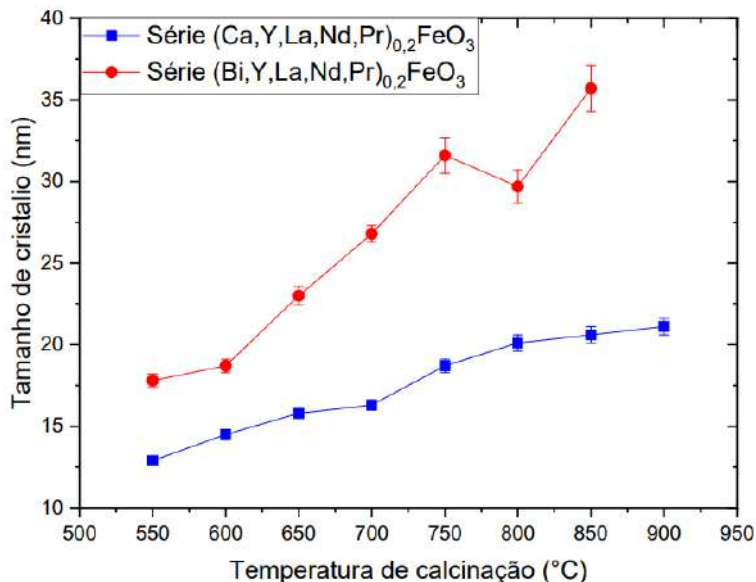


Figura 6.7: Tamanhos de cristalito das amostras $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ e $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ como função da temperatura de calcinação, calculados a partir da equação 4.3.

A série com Bismuto exibe uma redução no tamanho médio dos cristalitos para a faixa de 30-35 nm nas temperaturas de 800 °C a 900 °C. Este fenômeno, que coincide com o surgimento das fases espúrias discutidas anteriormente, pode ser interpretado como uma consequência da volatilização parcial do Bismuto. A segregação de fases secundárias deve agir como um obstáculo ao crescimento dos cristalitos da fase principal, fragmentando os domínios que contribuiriam para a expansão da fase ortorrômbica. Assim, enquanto o Cálcio promove uma estabilidade morfológica superior em altas temperaturas, o Bismuto parece favorecer uma cristalização mais precoce e volumosa, porém limitada pela sua instabilidade térmica em patamares mais elevados.

A fim de atestar a estabilidade térmica, novas baterias de amostras foram sintetizadas e caracterizadas seguindo os mesmos padrões, mas com alterações no tratamento térmico. As amostras calcinadas a 900 °C foram levadas à temperatura de 500°C continuamente por um período de 5 horas. As avaliações posteriores não mostraram mudanças significativas, ambas mantiveram tamanhos de cristalito próximos de $21,1 \pm 0,4$ nm e $32,8 \pm 1,3$ nm, para as séries com Cálcio e Bismuto, respectivamente. O mesmo comportamento foi observado com requeção

aos volumes de células unitárias, ambas próximas de 235 nm, de modo que o protocolo de síntese gerou uma estrutura consideravelmente estável frente a ciclos térmicos, característica altamente desejável para as aplicações tecnológicas mencionadas no capítulo 2.

Deve-se ressaltar que o alargamento dos picos de difração não pode ser atribuído exclusivamente ao tamanho de cristalito. Esse fenômeno remete ao conceito de distorção severa da rede, um dos quatro efeitos centrais dos materiais de alta entropia discutidos na subseção 3.3.4, intrínseco ao caráter multi-elementar dos HEOs que se manifesta experimentalmente nos perfis dos picos de difração em análises de DRX. Em 2022, [55] confirmaram, por meio de microscopia eletrônica de varredura por transmissão quadridimensional (4D-STEM), o deslocamento de cátions de seus centros ideais para acomodar a variação de valência e tamanho iônico, justificando a variação nos parâmetros de rede expostos nas Tabelas 6.3 e 6.4, uma vez que a distorção local dos octaedros de oxigênio altera o volume da célula unitária.

6.2 Magnetometria de amostra vibrante (VSM).

A caracterização das propriedades magnéticas via magnetometria de amostra vibrante em perovskitas do tipo ABO_3 é determinada, predominantemente, pelas interações de super troca entre os íons do sítio B, mediadas pelos ânions oxigênio, na forma $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$, no caso. As distorções na rede e variações nos ângulos e distâncias de ligação provocados pelas diferentes condições de tratamento térmico podem modificar significativamente o comportamento magnético global desses materiais. Nesta seção, os resultados das caracterizações por magnetometria de amostra vibrante são apresentados na forma de curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado (M vs. H).

Uma comparação das curvas de histerese magnética obtidas nas medidas de magnetometria para os dois conjuntos de amostras $((Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ e $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$) é exibida a seguir, nas Figuras 6.8 e 6.9:

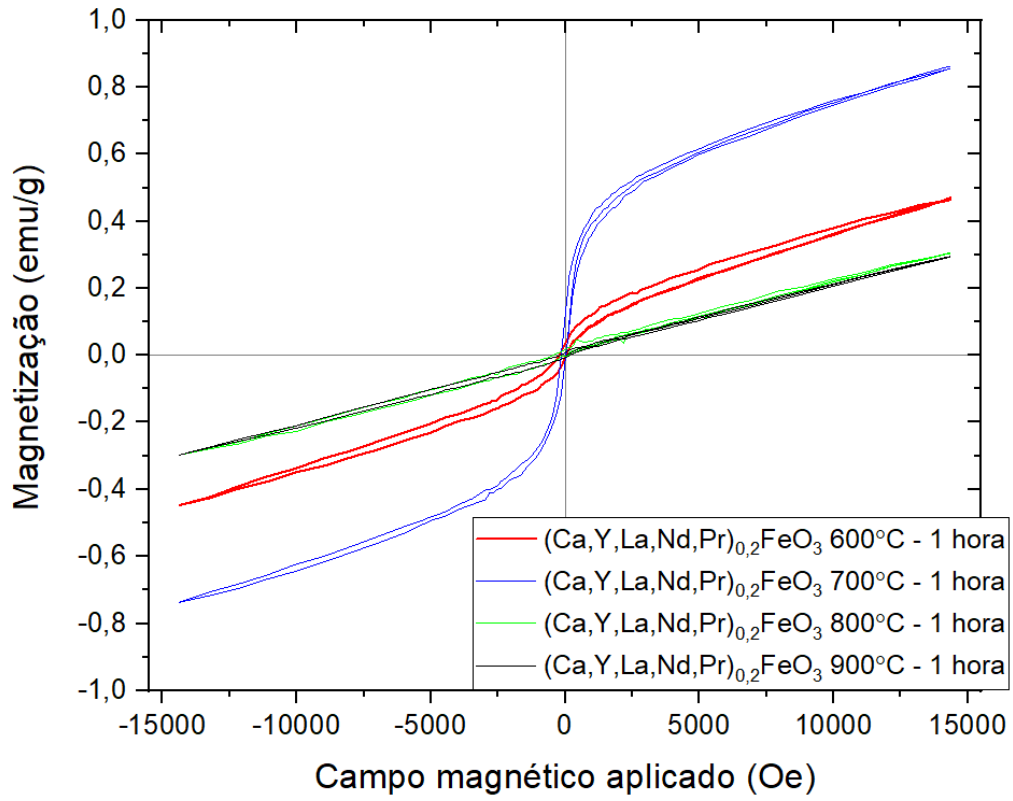


Figura 6.8: Comparação entre as curvas de histerese magnética obtidas via magnetometria de amostra vibrante para as amostras $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0.2}FeO_3$ calcinadas a diferentes temperaturas por uma hora, no intervalo de $-15.000 \text{ Oe} \leq H \leq 15.000 \text{ Oe}$.

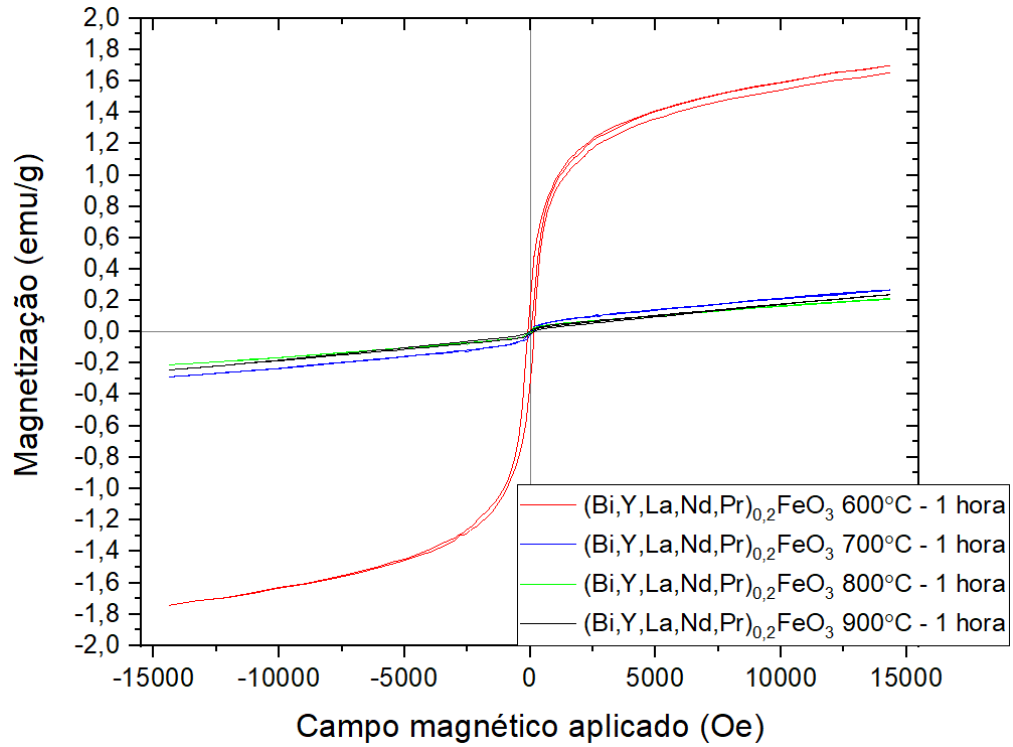


Figura 6.9: Comparação entre as curvas de histerese magnética obtidas via magnetometria de amostra vibrante para as amostras $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0.2}FeO_3$ calcinadas a diferentes temperaturas por uma hora, no intervalo de $-15.000 \text{ Oe} \leq H \leq 15.000 \text{ Oe}$.

O comportamento magnético determinado para as amostras $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ e $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ revela a ocorrência de diferentes respostas magnéticas, conforme a energia térmica fornecida na etapa da síntese. De maneira geral, as respostas observadas podem ser entendidas como a combinação de dois comportamentos principais: uma resposta não-linear que prevalece em baixos campos, e uma componente linear, que predomina em campos elevados, tipicamente acima de 3.000 Oe. Essa resposta é característica de sistemas antiferromagnéticos e reflete a natureza antiferromagnética da própria estrutura dodecaédrica FeO_6 , que praticamente não satura, mesmo sob a aplicação de altos campos magnéticos.

No conjunto de amostras $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$, a amostra calcinada a 600 °C exibe um perfil de magnetização com curvatura suave até aproximadamente 5.000 Oe, sugerindo um ordenamento típico dos ferromagnéticos doces³. Com o aumento da temperatura para 700 °C, o formato em "S" da curva de histerese torna-se significativamente mais definido. Esse comportamento indica uma organização mais efetiva dos domínios magnéticos e a manifestação de um ferromagnetismo fraco, possivelmente oriundo do pequeno tamanho de cristalito e de domínios magnéticos, bem como da alta densidade de defeitos que promovem quebras de simetria na estrutura perovskita.

Entretanto, para as amostras calcinadas a 800 °C e 900 °C, ocorre uma transição nítida para uma resposta magnética predominantemente linear. Esse fenômeno está intrinsecamente ligado ao crescimento do tamanho de cristalito observado por DRX. À medida que os cristalitos crescem, os tamanhos médios de domínio magnético tendem também a aumentar, conforme os dados dispostos na Tabela 6.8, tornando os efeitos de superfície menos influentes e consolidando um comportamento antiferromagnético típico.

Por outro lado, a série $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ revela uma dinâmica distinta. à 600 °C, a amostra apresenta uma curvatura de histerese magnética muito bem definida e magnetização superior à série de Cálcio. A presença do Bi favorece, portanto, um ordenamento ferromagnético fraco mais robusto em baixas temperaturas de síntese. Contudo, a partir de 700 °C, a resposta magnética sofre uma mudança abrupta, assumindo um caráter quase puramente linear. Essa transição pode estar relacionada à taxa de crescimento superior dos cristalitos do sistema que, segundo os dados dispostos na Tabela 6.5, já alcançam a marca de $23,0 \pm 0,6$ nm à 700 °C, acentuando o comportamento antiferromagnético das amostras.

³Ferromagnéticos de baixa coercividade.

A análise quantitativa das curvas de histerese magnética obtidas resultou nos valores de magnetização máxima e remanente, bem como valores de campo coercivo e perda de energia por histerese, representada pela área entre as curvas. Todos os valores foram dispostos na Tabela 6.6:

Tabela 6.6: Parâmetros magnéticos obtidos via magnetometria de amostra vibrante para as amostras $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ e $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinadas em diferentes temperaturas: Magnetização máxima ($M_{m\acute{a}x}$), Magnetização remanente (M_r), Campo coercivo (H_c) e perda por histerese (erg/g).

Sistema	T (°C)	$M_{m\acute{a}x}$ (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)	Área (erg/g)
$(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$	600	0,4639	0,0727	129,90	649,04
	700	0,8559	0,2814	85,60	440,82
	800	0,3045	0,0268	287,85	363,14
	900	0,2955	0,0196	172,15	265,64
$(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$	600	1,6986	0,4641	125,15	1161,64
	700	0,2686	0,0314	62,90	88,49
	800	0,2130	0,0254	64,00	27,49
	900	0,2379	0,0190	104,30	217,40

O resultado mais expressivo observado nas amostras tratadas à 600 °C é a magnetização máxima do sistema $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$, um valor aproximadamente quatro vezes superior ao do sistema $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinado à mesma temperatura. Isso pode indicar interações magnéticas de longo alcance para cristalitos inferiores a 20 nm, hipótese corroborada pela elevada área de histerese magnética registrada para a mesma curva, decorrente de uma possível tendência de inclinação de spins de Fe^{3+} a uma mesma direção (formação de monodomínios).

A evolução térmica das amostras revela uma mudança abrupta na resposta magnética no sistema $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ a partir de 700 °C, em que a magnetização é significativamente reduzida e a magnetização remanente torna-se quase nula. A redução drástica na área do ciclo reforça a transição para um estado magneticamente ordenado ou antiferromagnético próximo de ideal, outro indício da boa cristalização do material

6.2.1 Aproximação de Langevin

A equação 3.27 foi aplicada aos dados de magnetometria de amostra vibrante para ambas as amostras no intervalo restrito de 0 a 15000 Oe, pois o modelo assume que o sistema começa em equilíbrio e o resultado gráfico é apresentado nas Figuras 6.10 e 6.11. Os respectivos valores

de magnetização de saturação, momento magnético e susceptibilidade magnética linear foram dispostos na Tabela 6.7, acompanhados dos fatores de ajuste R^2 :

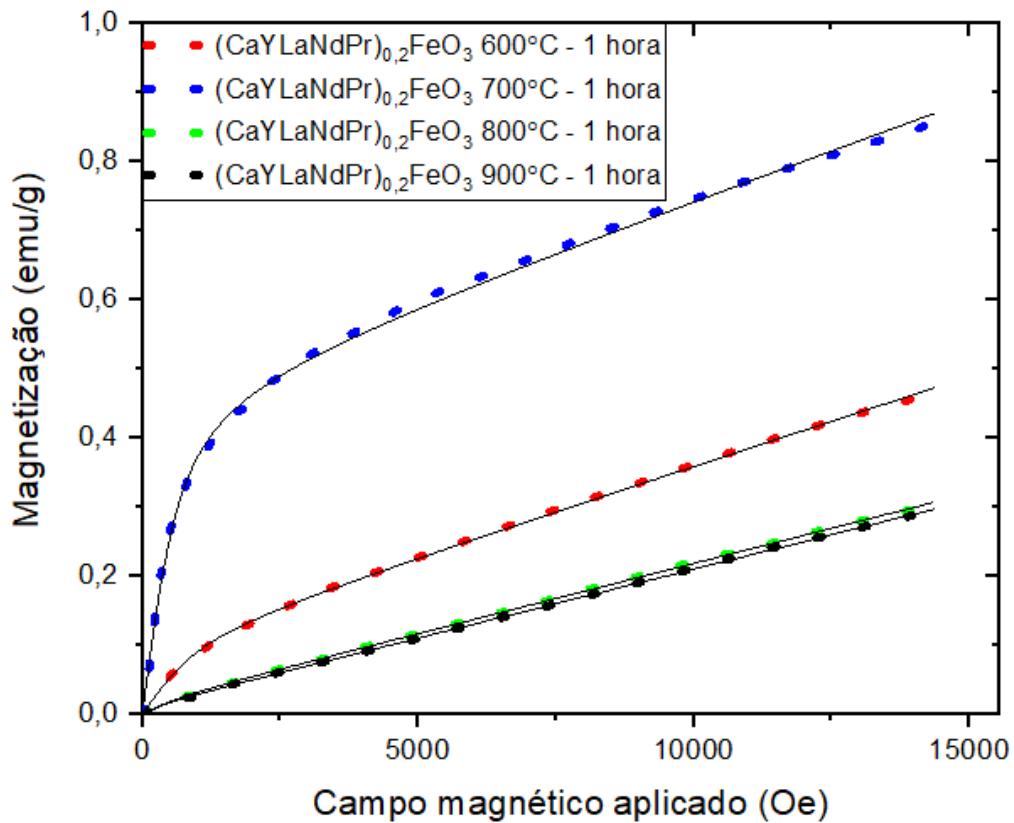


Figura 6.10: Ajuste da curva de M vs H usando o modelo de Langevin (linhas tracejadas) das curvas de magnetização das amostras do sistema $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ (linhas contínuas) calcinadas a diferentes temperaturas por uma hora no intervalo de $0 \text{ Oe} \leq H \leq 15000 \text{ Oe}$.

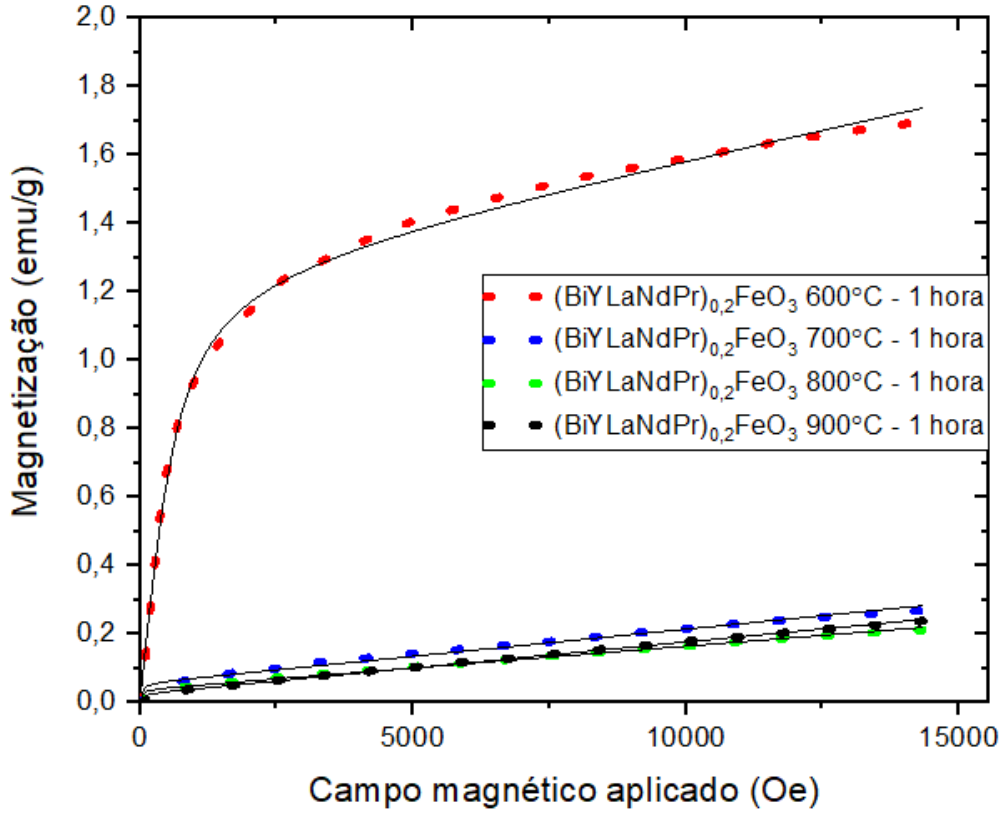


Figura 6.11: Ajuste da curva de M vs H usando o modelo de Langevin (linhas tracejadas) das curvas de magnetização das amostras do sistema $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ (linhas contínuas) calcinadas a diferentes temperaturas por uma hora no intervalo de $0 \text{ Oe} \leq H \leq 15000 \text{ Oe}$.

Tabela 6.7: Parâmetros magnéticos obtidos com ajuste das curvas de M vs H com o modelo de Langevin para os sistemas $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ e $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$, calcinados a diferentes temperaturas.

Sistema	Temp. (°C)	R^2	M_s (emu/g)	μ (10^{-17} erg/Oe)	χ (emu/g·Oe)
$(Ca, Y, La, Nd, Pr)FeO_3$	600	0,999	$0,104 \pm 0,002$	$8,44 \pm 0,45$	$2,58 \times 10^{-5}$
	700	0,997	$0,469 \pm 0,005$	$12,29 \pm 0,49$	$2,58 \times 10^{-5}$
	800	0,999	$0,016 \pm 0,001$	$12,42 \pm 2,55$	$2,03 \times 10^{-5}$
	900	0,999	$0,011 \pm 0,001$	$17,70 \pm 4,41$	$1,99 \times 10^{-9}$
$(Bi, Y, La, Nd, Pr)FeO_3$	600	0,996	$1,280 \pm 0,015$	$11,66 \pm 0,42$	$3,36 \times 10^{-5}$
	700	0,982	$0,055 \pm 0,046$	$124,7 \pm 15,3$	$1,58 \times 10^{-5}$
	800	0,993	$0,037 \pm 0,001$	$127,6 \pm 11,2$	$1,27 \times 10^{-5}$
	900	0,993	$0,024 \pm 0,001$	$126,4 \pm 11,8$	$1,52 \times 10^{-5}$

Enquanto o sistema contendo $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ apresenta uma magnetização de saturação (M_s) que tende a diminuir com o aumento da temperatura de calcinação, sinal de um cancelamento de momentos magnéticos mais eficiente conforme os cristalitos crescem, o sistema com $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ mantém momentos magnéticos efetivos (μ) significativamente superiores. Esse fenômeno pode ser atribuído à morfologia dos grãos avaliada por MEV na

seção 6.3, pois μ cresce acompanhando o aumento da área superficial [24], fenômeno observado como desagregamento das estruturas de placas em favor dos grãos individuais.

O comportamento magnético observado nas curvas de histerese magnética dos dois sistemas ilustra o efeito coquetel discutido na subseção 3.3.4, em que a resposta global do material supera as dos constituintes [20]. A elevada magnetização inicial das amostras $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ à 600 °C sugere que a mistura de terras raras e o par eletrônico isolado do Bi favorecem um ordenamento ferromagnético fraco precoce.

Os valores de μ dispostos na Tabela 6.7 foram ainda aplicados à equação 3.29, considerando a densidade em $M_{SaturaçãoVolumétrica} = M_{Saturação}/\rho$ calculada conforme a equação:

$$\rho = \frac{Z \cdot n}{N \cdot V} \quad (6.2)$$

Em que Z é a quantidade de fórmulas (ABO_3) por célula unitária (4 para o caso da simetria ortorrômbica), n é a massa molar de cada composição, N é o número de avogadro e V é o volume da célula unitária obtida via refinamento estrutural Rietveld. Os resultados estão dispostos na Tabela 6.8.

Tabela 6.8: Densidades teóricas, magnetizações volumétricas e tamanhos de domínio magnético para os sistemas $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ e $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$, calcinados a diferentes temperaturas.

T (°C)	$(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$			$(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$		
	ρ (g/cm ³)	M_{vol} (emu/cm ³)	D_{mag} (nm)	ρ (g/cm ³)	M_{vol} (emu/cm ³)	D_{mag} (nm)
600	6,165	2,860	38,35	6,958	11,820	26,61
700	6,052	5,180	35,65	6,968	1,872	108,37
800	6,123	1,865	50,30	6,953	1,481	118,08
900	6,086	1,799	57,28	6,964	1,657	113,35

Embora os tamanhos de cristalito calculados na subseção 6.1.2 sejam absolutamente menores que os tamanhos dos domínios magnéticos dispostos na Tabela 6.8, magneticamente, cristalitos adjacentes podem sofrer um acoplamento de troca eficiente, alinhando-se e, consequentemente, aumentando D_{mag} . Isto estabelece o comportamento antiferromagnético como consequência do aumento dos cristalitos para ambas as composições. Dessa forma, os domínios magnéticos apresentam um crescimento expressivo com a temperatura de calcinação, e refletem as interações entre cristalitos, ou seja, uma interação magnética de longo alcance.

6.3 Microscopia eletrônica de varredura

A fim de realizar uma avaliação qualitativa da morfologia dos materiais sintetizados, foram obtidas micrografias por MEV das amostras $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$. As imagens 6.12 a 6.19 representam regiões de ambos os sistemas capturadas pela técnica com ampliação de 60.000 vezes:

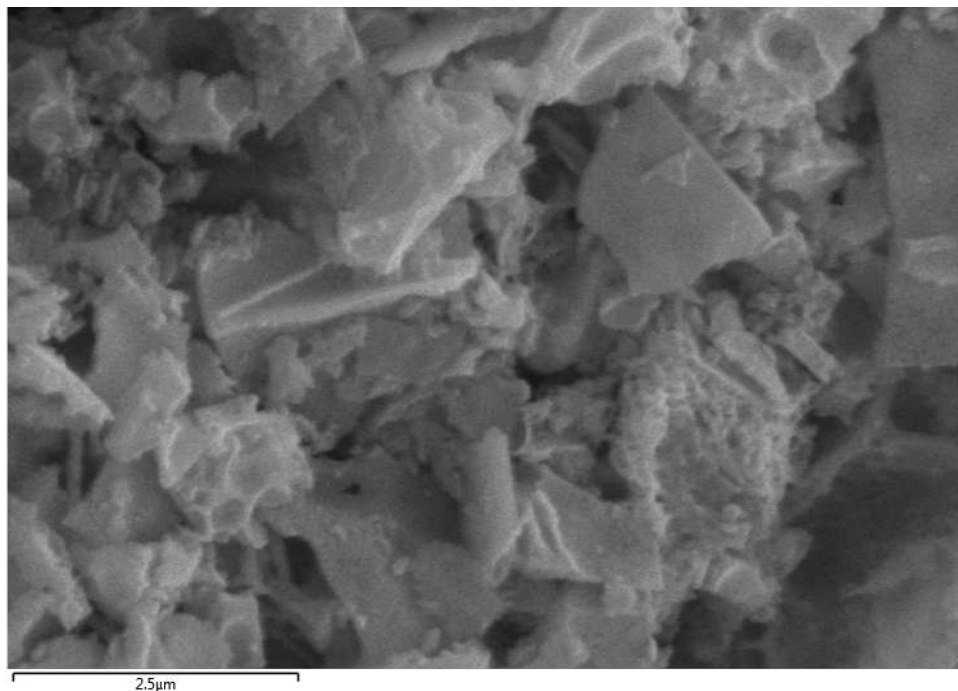


Figura 6.12: Micrografia eletrônica de varredura, com ampliação de 60.000 vezes, de uma região da amostra do sistema $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 600 °C por uma hora.

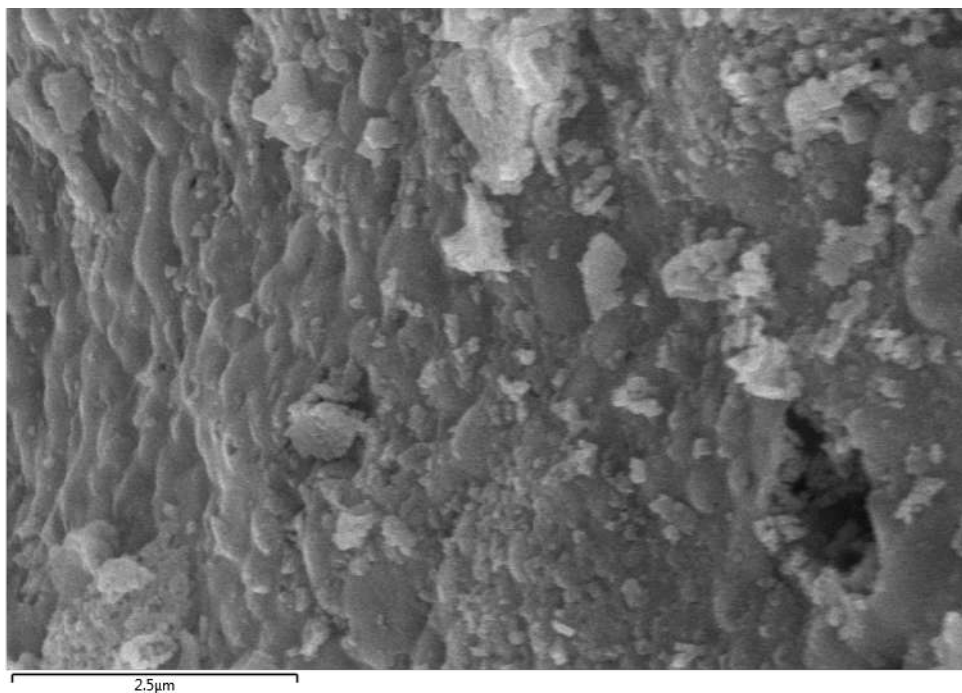


Figura 6.13: Micrografia eletrônica de varredura, com ampliação de 60.000 vezes, de uma região da amostra do sistema $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 700 °C por uma hora.

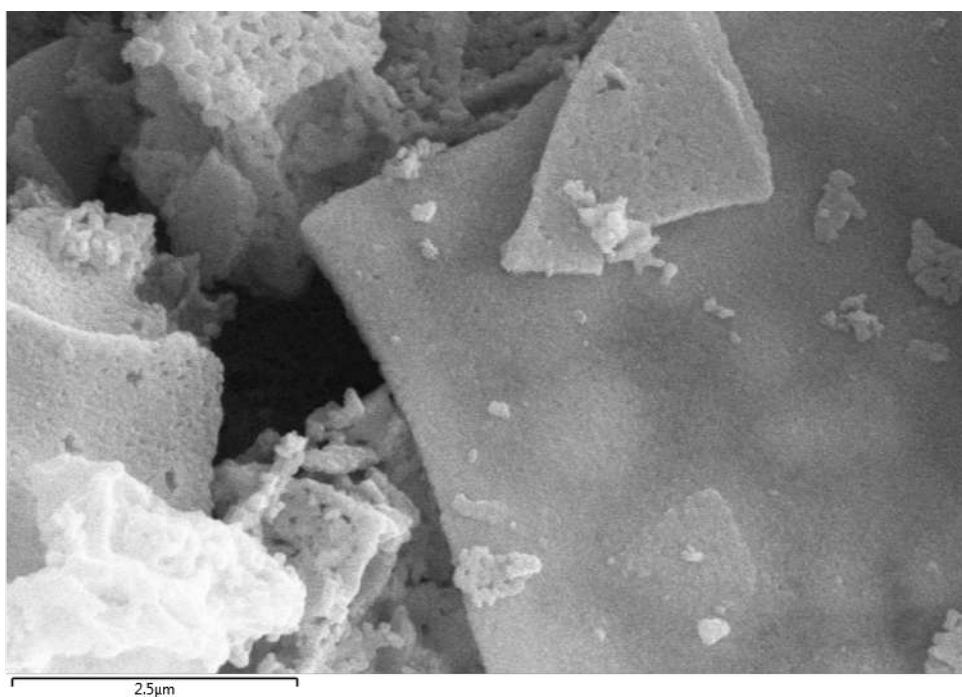


Figura 6.14: Micrografia eletrônica de varredura, com ampliação de 60.000 vezes, de uma região da amostra do sistema $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 800 °C por uma hora.

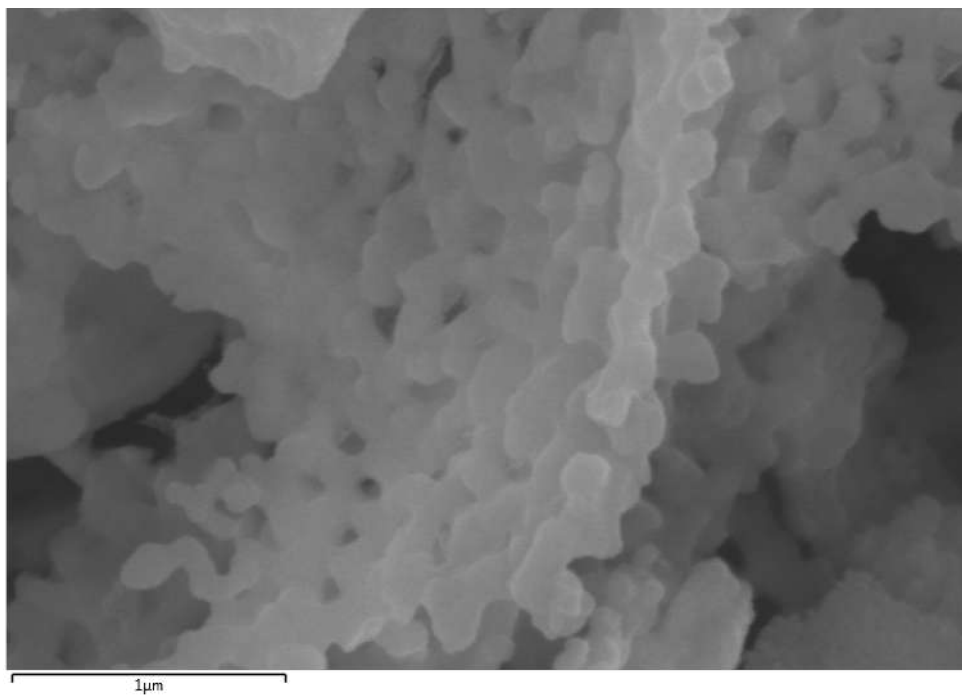


Figura 6.15: Micrografia eletrônica de varredura, com ampliação de 90.000 vezes, de uma região da amostra do sistema $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 900 °C por uma hora.

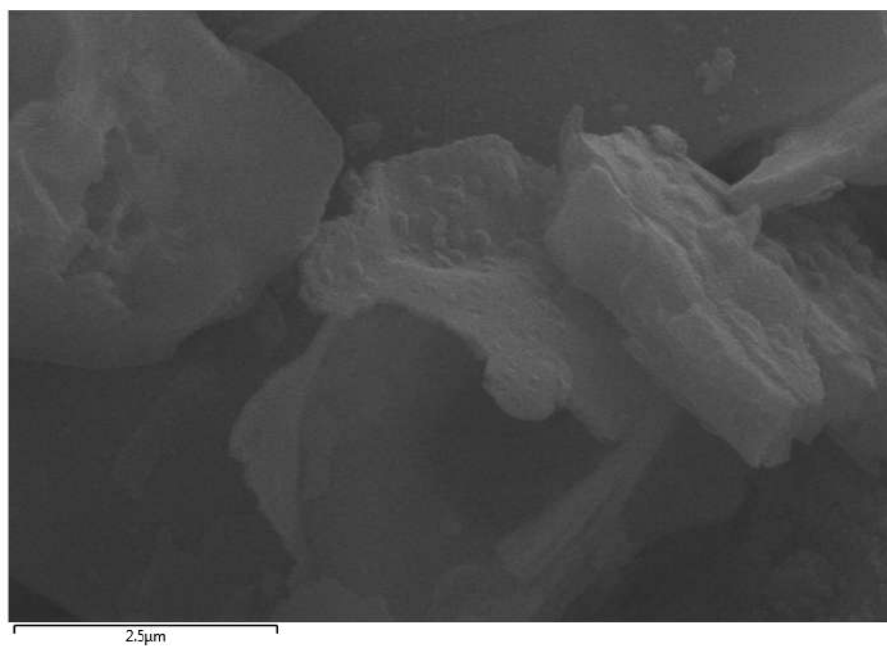


Figura 6.16: Micrografia eletrônica de varredura, com ampliação de 60.000 vezes, de uma região da amostra do sistema $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 600 °C por uma hora.

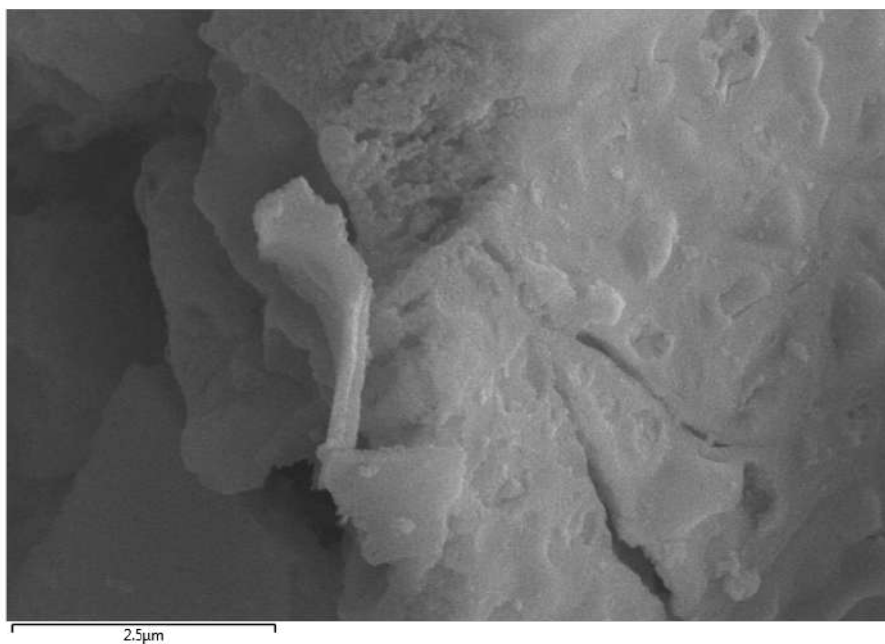


Figura 6.17: Micrografia eletrônica de varredura, com ampliação de 60.000 vezes, de uma região da amostra do sistema $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 700 °C por uma hora.

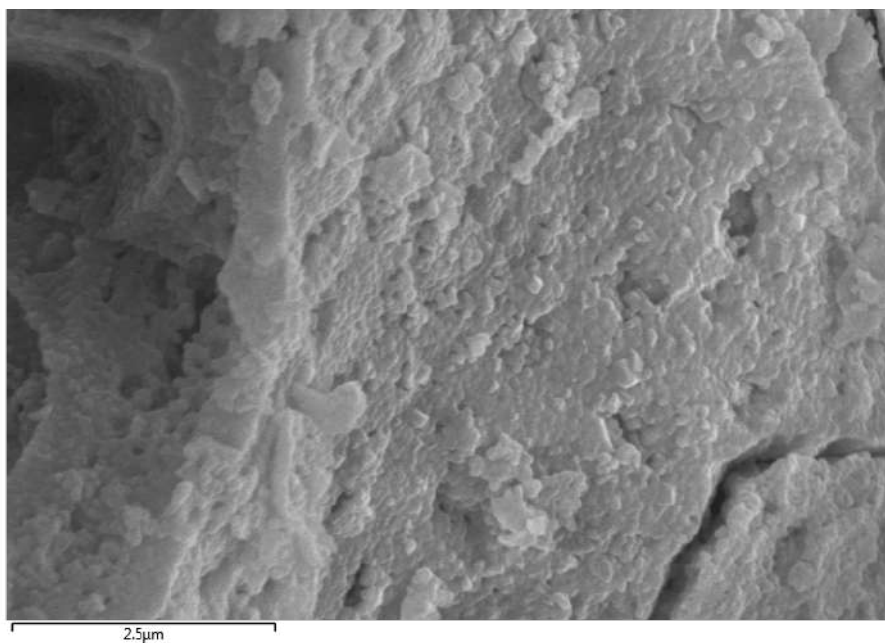


Figura 6.18: Micrografia eletrônica de varredura, com ampliação de 60.000 vezes, de uma região da amostra do sistema $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 800 °C por uma hora.

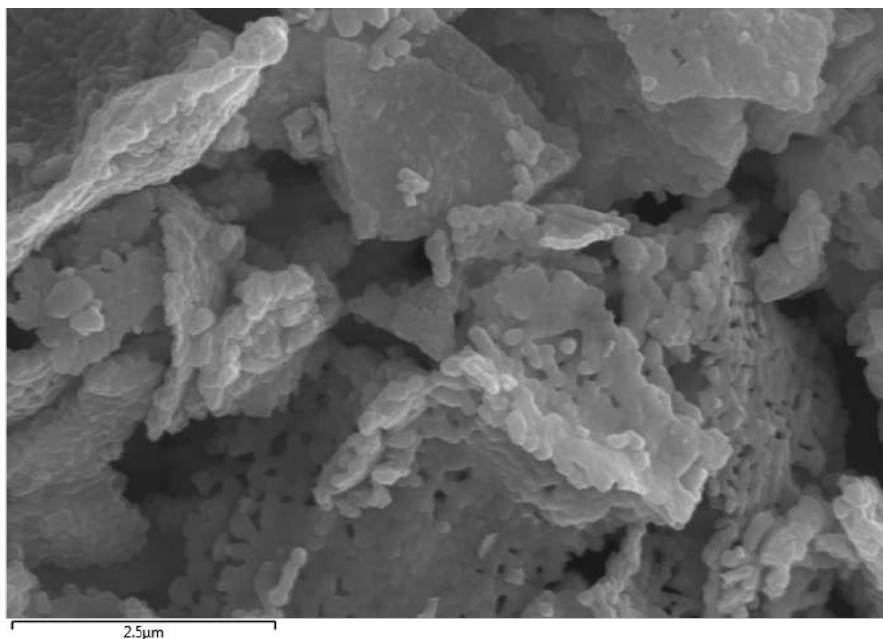


Figura 6.19: Micrografia eletrônica de varredura, com ampliação de 60.000 vezes, de uma região da amostra do sistema $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 900 °C por uma hora.

As micrografias do sistema $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ revelam um desenvolvimento organizado e claramente visível. Na amostra calcinada a 600 °C (Figura 6.12), a microestrutura é caracterizada por formações planas que assemelham a "placas" ou lamelas que não compartilham uma única orientação e não parecem ter orientação preferencial. Essas "placas" parecem atuar como aglomerados de pequenos grãos que crescerão, transformando a morfologia da amostra.

Quando a temperatura de calcinação atinge 800 °C (Figura 6.14), acontece um aumento significativo no tamanho dessas placas, indicando a aglomeração de partículas menores e torna-se possível identificar pequenos grãos esferoidais que se sobressaem nas superfícies, sinal do início do destacamento e da individualização granular. À temperatura de 900 °C (Figura 6.15), as placas observadas desaparecem, dando lugar a grãos bem definidos e individualizados com faces poligonais (aproximadamente hexagonais, como na imagem aumentada na Figura 6.20). Embora os grãos permaneçam interconectados, a transição de uma estrutura de placas para uma morfologia granular evidencia o desenvolvimento cristalino da perovskita de alta entropia.

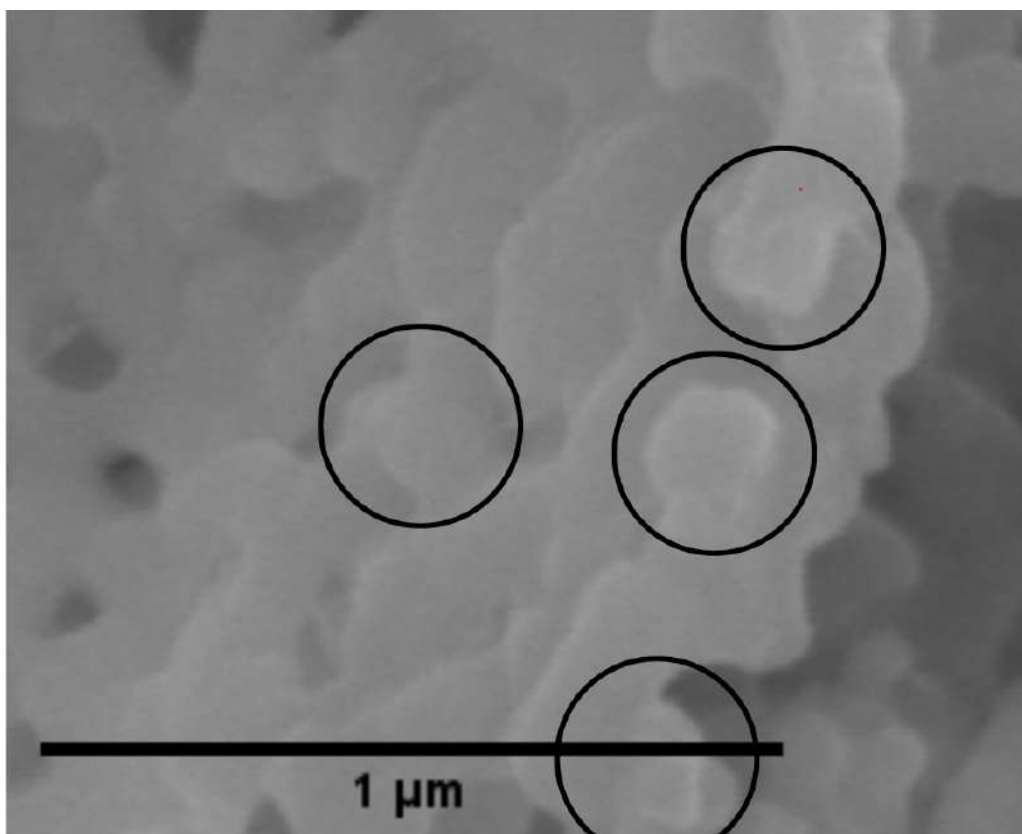


Figura 6.20: Micrografia eletrônica de varredura, com ampliação de 90.000 vezes, aproximada de uma região da amostra do sistema $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 900 °C por uma hora.

A evolução do sistema $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ segue uma dinâmica similar, porém com um aparente defasagem na definição dos grãos. À 600 °C e 700 °C (Figuras 6.16 e 6.17), a amostra exibe grandes estruturas aglomeradas em que os grãos individuais são muito pequenos, sugerindo um crescimento mais lento. A fragmentação dessas grandes estruturas parece iniciar efetivamente à 800 °C (Figura 6.18), temperatura na qual a morfologia começa a se assemelhar à forma granular observada no sistema com Cálcio.

À 900 °C (Figura 6.19), o processo de individualização dos grãos é evidente, apresentando morfologia idêntica à do sistema $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ tratada na mesma temperatura, como evidenciado na ampliação aumentada da Figura 6.21. A taxa de granularização ligeiramente diferente é percebida por meio da permanência de estruturas de placa mesmo à mais alta temperatura, 900 °C, possivelmente pela presença do cátion Bi^{3+} .

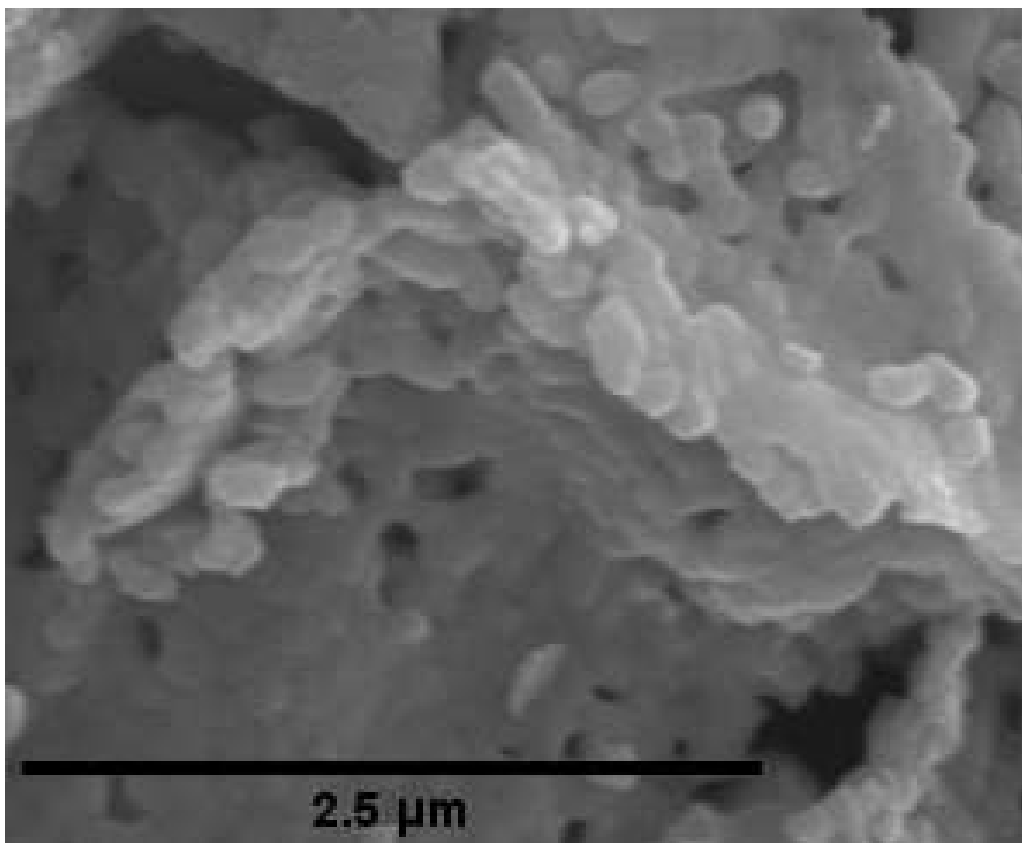


Figura 6.21: Micrografia eletrônica de varredura, com ampliação de 60.000 vezes, aproximada de uma região da amostra do sistema $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 900 °C por uma hora.

A evolução gradual e evidente em ambos os sistemas reflete justamente o efeito da difusão lenta, discutido na subseção 3.3.4. A transição de estruturas lamelares para grãos poligonais bem definidos ocorre de forma progressiva ao longo da faixa de temperaturas de tratamento térmico.

6.3.1 Espectroscopia de raios X por dispersão de energia

As amostras $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ e $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ foram submetidas também a análises de espectroscopia de raios X por dispersão de energia, que foca na correspondência entre a distribuição espacial de cada cátion e a morfologia da amostra, servindo como uma ferramenta complementar aos dados de microscopia eletrônica de varredura, constituindo uma técnica essencial para a validação da formação dos OAE.

Os mapas de distribuição elementar a seguir permitem verificar qualitativamente a homogeneidade das amostras de ambos os sistemas calcinados à 600 °C, 700 °C, 800 °C e 900 °C. Neles, os sinais dos elementos ferro, ítrio, lantânio, neodímio e praseodímio correspondem aos

de cores laranja, anil, rosa, roxo e verde, respectivamente, enquanto Cálcio e Bismuto foram deliberadamente representados como amarelo, para facilitar a visualização. Os mapas de distribuição elementares individuais de cada cátion por amostra analisada encontram-se dispostos no Apêndice C:

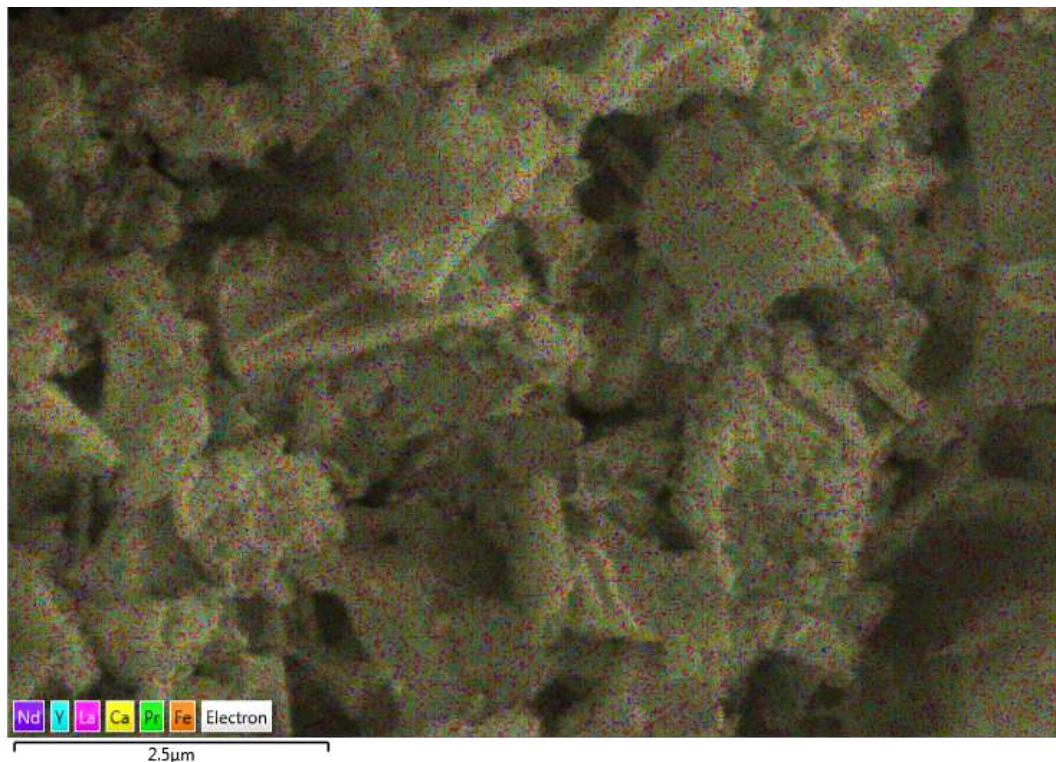


Figura 6.22: Sobreposição, com ampliação de 60.000 vezes, de mapas elementares de distribuição dos cátions presentes na série $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 600 °C por uma hora.

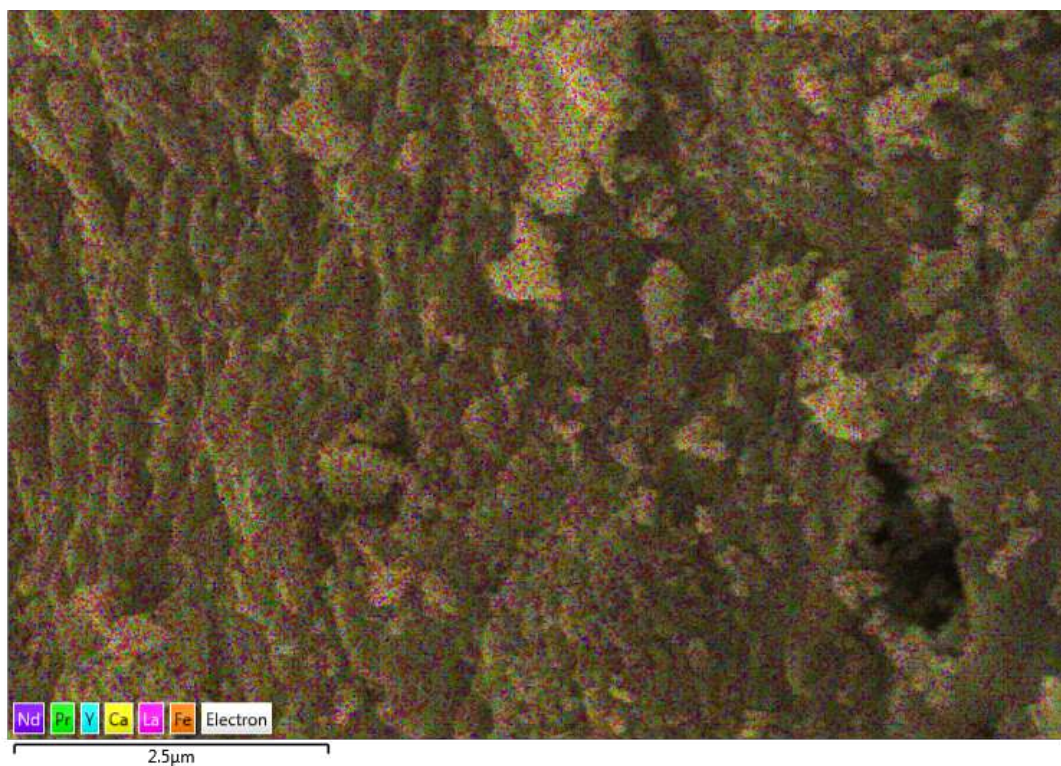


Figura 6.23: Sobreposição, com ampliação de 60.000 vezes, de mapas elementares de distribuição dos cátions presentes na série $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0.2}FeO_3$ calcinada a 700 °C por uma hora.

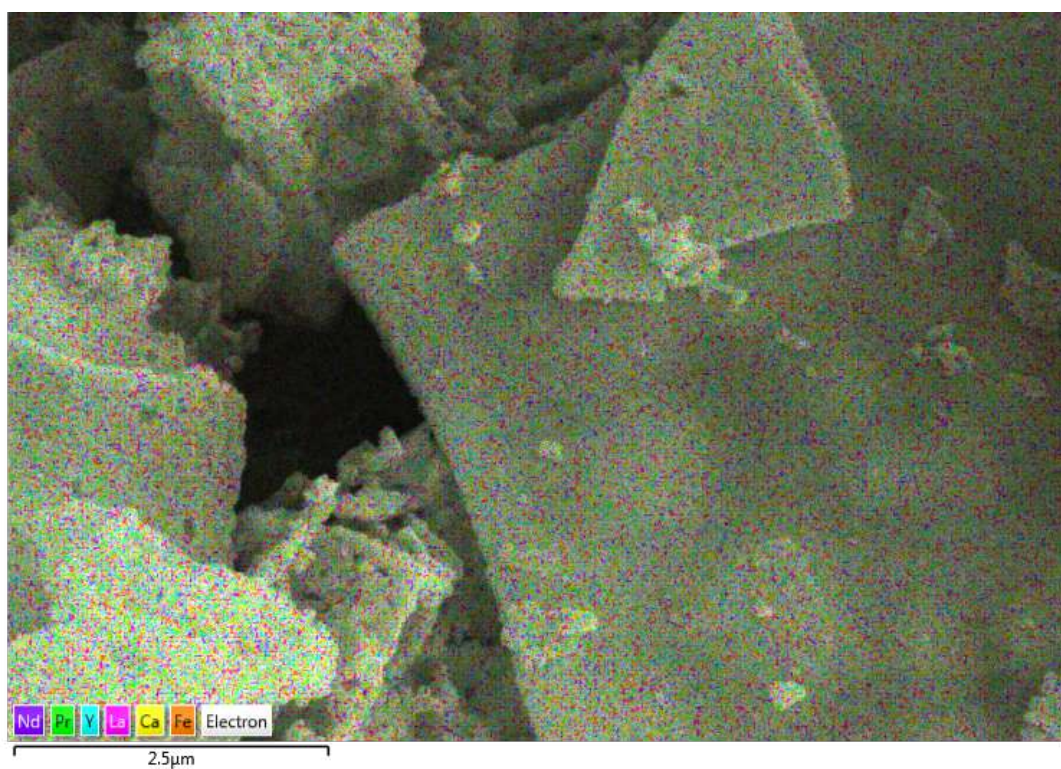


Figura 6.24: Sobreposição, com ampliação de 60.000 vezes, de mapas elementares de distribuição dos cátions presentes na série $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0.2}FeO_3$ calcinada a 800 °C por uma hora.

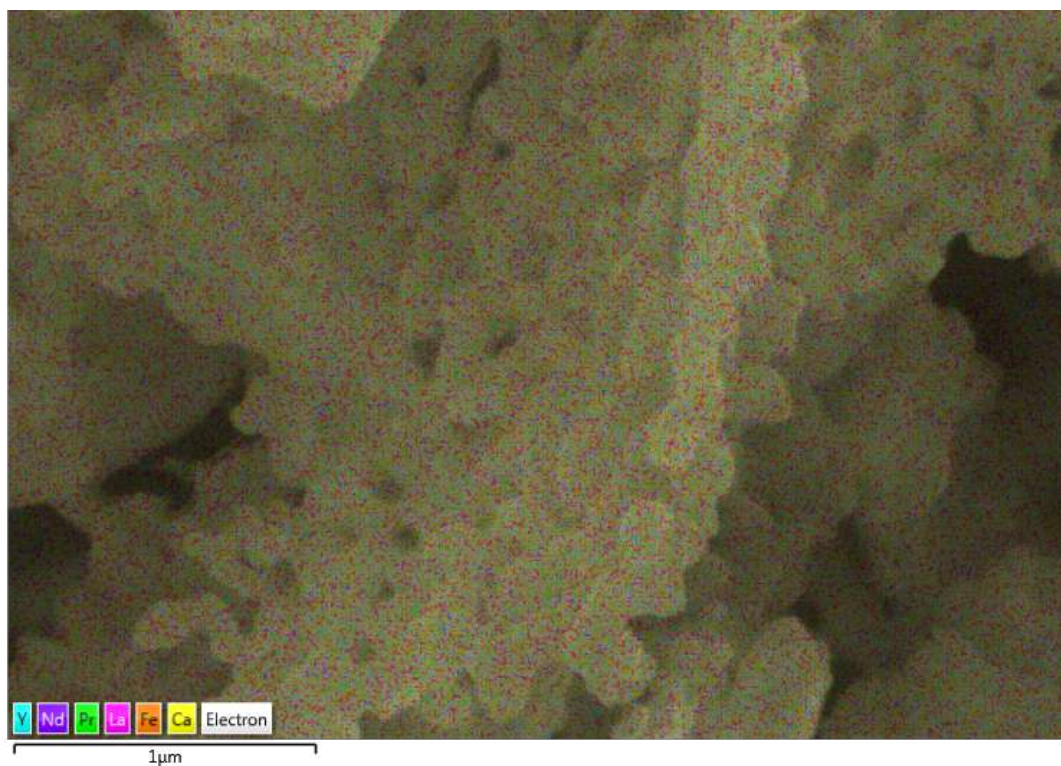


Figura 6.25: Sobreposição, com ampliação de 90.000 vezes, de mapas elementares de distribuição dos cátions presentes na série $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 900 °C por uma hora.



Figura 6.26: Sobreposição, com ampliação de 60.000 vezes, de mapas elementares de distribuição dos cátions presentes na série $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 600 °C por uma hora.



Figura 6.27: Sobreposição, com ampliação de 60.000 vezes, de mapas elementares de distribuição dos cátions presentes na série $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 700 °C por uma hora.

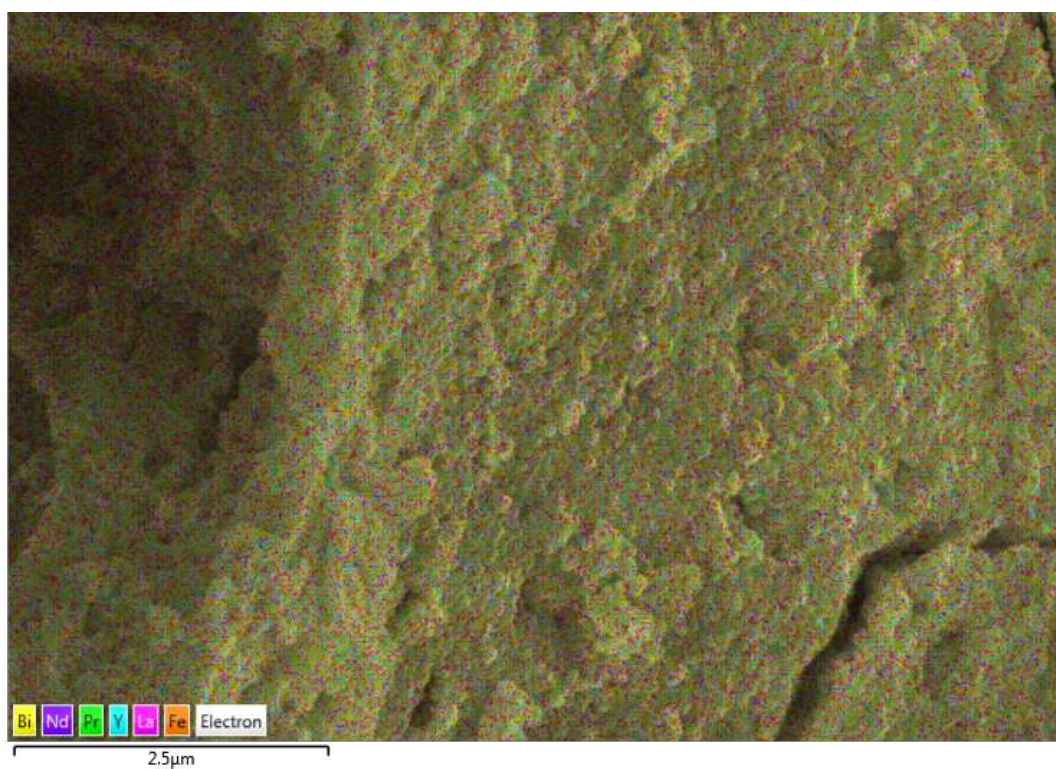


Figura 6.28: Sobreposição, com ampliação de 60.000 vezes, de mapas elementares de distribuição dos cátions presentes na série $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 800 °C por uma hora.

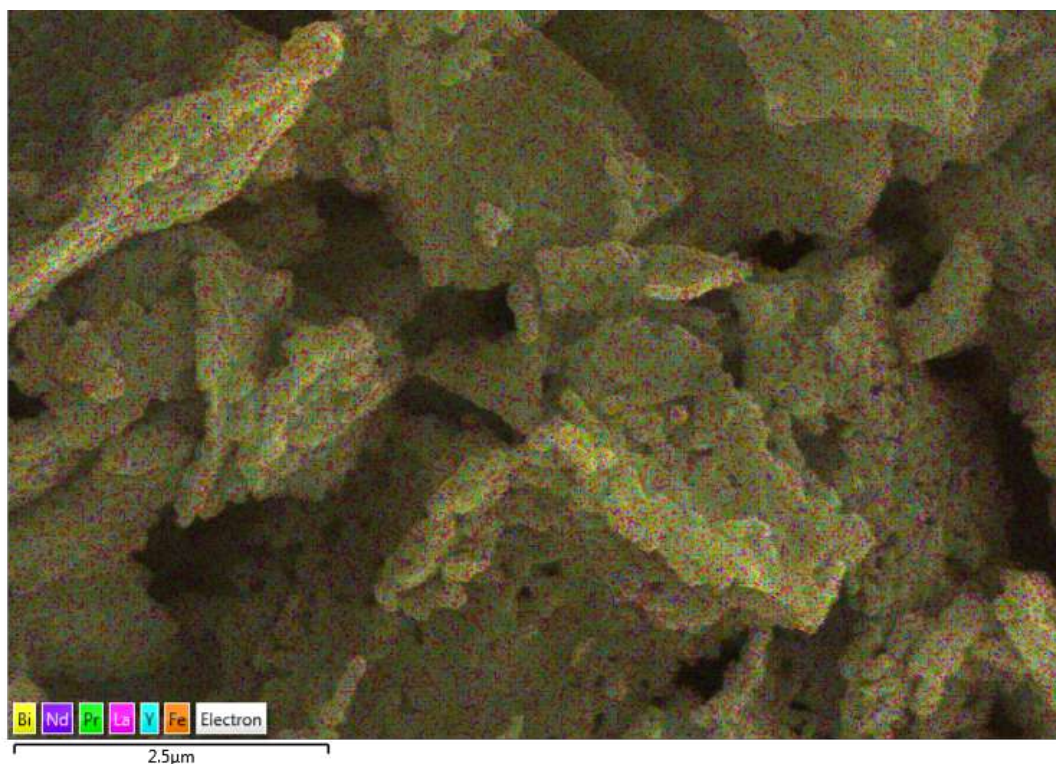


Figura 6.29: Sobreposição, com ampliação de 60.000 vezes, de mapas elementares de distribuição dos cátions presentes na série $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 900 °C por uma hora.

A análise dos mapas de distribuição reforça a eficácia do método sol-gel na obtenção de uma solução sólida quimicamente homogênea. As sobreposições dos mapas mostram boa homogeneidade química de forma generalizada, caracterizada por pouca ou nenhuma aglomeração de elementos.

Acerca do sistema $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$, os mapas de EDS da amostra calcinada a 600 °C (Figuras 6.22 e C.1) revelam uma distribuição uniforme de todos os cátions constituintes, indicando que, logo no início da cristalização, o sistema se apresenta equilibrado e sem evidências de segregação de fases. À medida que a temperatura de tratamento térmico é elevada para 700 °C (Figuras 6.23 e C.2), há uma deficiência clara, porém homogênea, na intensidade do sinal referente ao ítrio, não configurando a formação de aglomerados ou regiões ricas em outros elementos. Uma mudança sutil que não compromete a fase perovskita, como verificado anteriormente nas análises de DRX (seção 6.1).

Nos conjuntos de mapas referentes à mesma série, embora calcinada em temperaturas de 800 °C e 900 °C, a homogeneidade química manteve-se consistente. Na amostra calcinada a 800 °C (Figuras 6.24 e C.3), todos os elementos apresentam-se bem distribuídos, reforçando a estabilidade do OAE nesta faixa térmica. Para a amostra tratada à 900 °C (Figuras 6.25 e C.4),

embora os mapas apresentem regiões pontuais de ausência de sinal, a correlação direta com as imagens de elétrons secundários obtidas por MEV (observada na sobreposição da Figura 6.25) confirmam que essas regiões são realmente vazias e não zonas de exclusão química ou segregação. Assim, a preservação da homogeneidade elementar em toda a faixa de 600 °C a 900 °C corrobora a ideia de que a desordem configuracional é o fator dominante na estabilização da fase única.

Com relação à série $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$, o mapeamento elementar por EDS revela um cenário diferente e curioso. Os mapas da amostra calcinada a 600 °C (Figuras 6.26 e C.5), ocorre uma deficiência generalizada nos sinais de ítrio e Bismuto. Embora os elementos estejam presentes, a menor intensidade relativa nesses mapas sugere que, no início da formação da fase cristalina, a incorporação desses cátions na rede pode estar sujeita a gradientes de concentração locais.

Na amostra calcinada a 700 °C (Figuras 6.27 e C.6), ocorre uma deficiência generalizada de Y e Bi concentrada na metade esquerda dos mapas, enquanto na amostra tratada a 800 °C (Figuras 6.28 e C.7) essa deficiência se localiza no quadrante superior esquerdo. A boa distribuição observada nos demais elementos torna estatisticamente improvável que o fenômeno observado nessas duas amostras decorra de alguma inclinação dos grãos com relação ao aparelho, sendo possível atribuir as deficiências a eventuais falhas de detecção.

Por fim, na temperatura de 900 °C (Figuras 6.29 e C.8), novamente há regiões com ausência de sinal nos mapas de ítrio e Bismuto, as quais coincidem precisamente com porosidades e depressões identificadas nas imagens de elétrons secundários (MEV). No entanto, a persistente dificuldade de detecção plena de Y e Bi em comparação aos demais cátions (La, Nd, Pr e Fe) reforça a hipótese de que o sistema com Bismuto apresenta uma estabilidade química mais sensível, possivelmente influenciada pela volatilidade do *Bi* em altas temperaturas, o que corrobora a maior instabilidade detectada via refinamento estrutural Rietveld.

6.4 Espectroscopia Mössbauer

A técnica de Espectroscopia Mössbauer de transmissão foi empregada a fim de investigar o ambiente local do ferro nos sistemas $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ e $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinadas a 900 °C.

Os espectros Mössbauer apresentados nas Figuras 6.30 e 6.31 foram ajustados usando o

programa MoessFit (TU-Dresden), utilizando um Hamiltoniano de interação hiperfina magnética (desdobramento quadrupolar magnético), sem a inclusão de desdobramento quadrupolar elétrico, uma vez que, segundo Christensen et al. [56], em materiais de alta simetria local, os efeitos de quadrupolo elétrico são muito pequenos. Os parâmetros extraídos dos ajustes estão consolidados na Tabela 6.9, bem como os parâmetros correspondentes relativos aos espectros Mössbauer para as ortoferritas baseadas nos elementos terras raras escolhidos para ambas as composições estudadas:

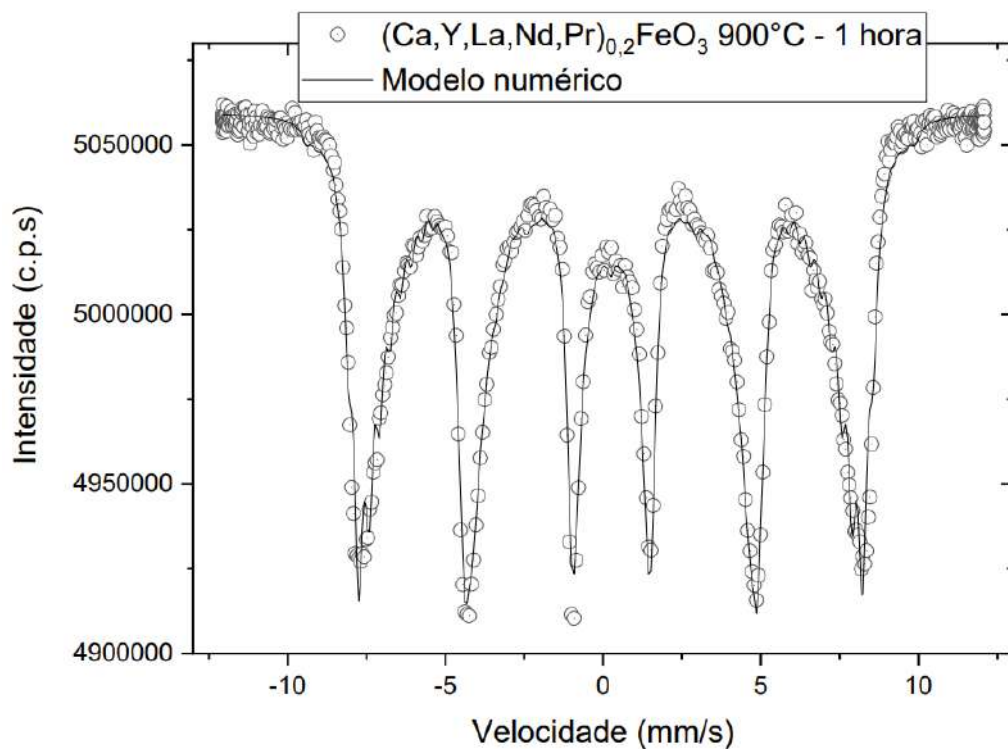


Figura 6.30: Espectro Mössbauer (conjunto de pontos) e ajuste numérico (linha contínua) obtidos para a amostra $(Ca,Y,La,Nd,Pr)_{0.2}FeO_3$ no intervalo de -13mm/s a 13mm/s.

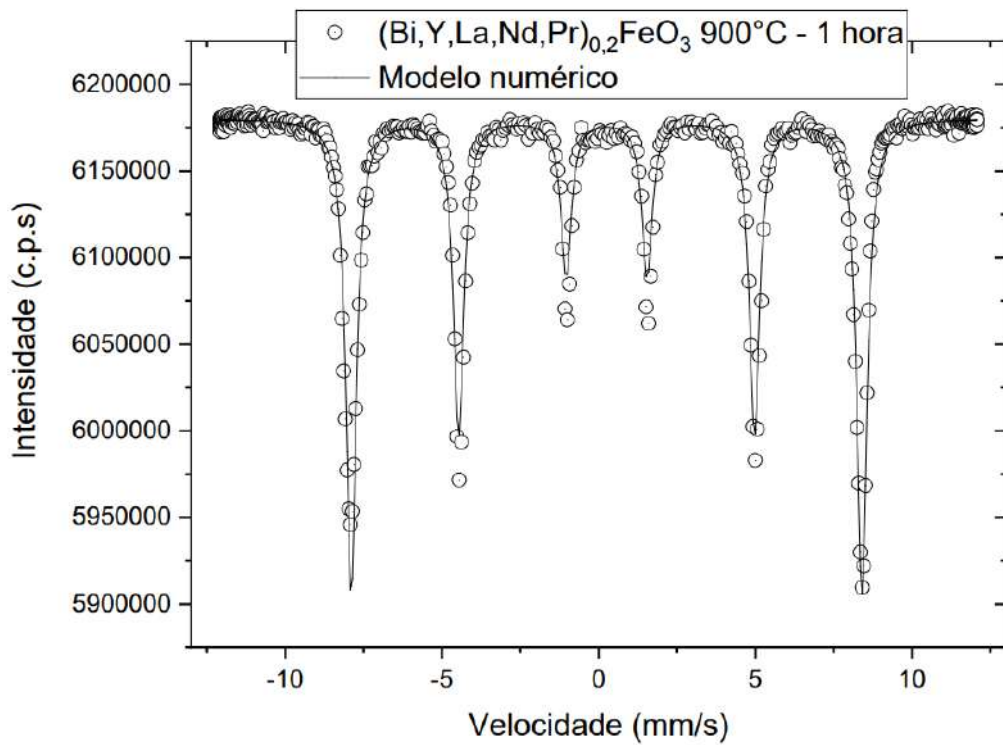


Figura 6.31: Espectro Mössbauer (conjunto de pontos) e ajuste numérico (linha contínua) obtidos para a amostra $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ no intervalo de -13mm/s a 13mm/s.

Tabela 6.9: Parâmetros hiperfinos obtidos dos espectros Mössbauer medidos a 25 °C para os sistemas $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ e $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ e valores de referência para ortoferritas similares e mais simples, a saber: $YFeO_3$ ([57]), $PrFeO_3$ ([58]), $LaFeO_3$ ([59]), $NdFeO_3$ ([60]) e $BiFeO_3$ ([61]). B_{hf} representa o campo hiperfino, IS o deslocamento isomérico e w a largura de linha. Observação: os valores com "*" foram fixos para toda a distribuição.

Composto	B_{hf} (T)	IS (mm/s)	w (mm/s)
$(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$	$49,672 \pm 0,01$	$0,33710 \pm *$	$0,17209 \pm *$
$(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$	$50,67 \pm 0,01$	$0,3638 \pm 0,0006$	$0,1992 \pm 0,0009$
$YFeO_3$	49,77	0,361	0,333
$PrFeO_3$	51,50	0,392	-
$LaFeO_3$	52,40	0,260	0,390
$NdFeO_3$	50,52	0,370	-
$BiFeO_3$	48,70	0,388	0,397

O espectro da amostra $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ apresentou uma distribuição de campo magnético hiperfino muito simétrica, enquanto o espectro da amostra $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ apresentou um sexteto simétrico bem definido, evidenciando a formação de uma fase única e da ocupação de apenas um sítio cristalográfico pelos íons de ferro. Os valores de deslocamento isomérico (IS) de 0,363 mm/s para o sistema $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ e 0,337 mm/s para o sistema $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ são indicativos da presença de íons de Fe^{3+} em estado

de alto spin, coordenados octaedricamente [62]. O campo magnético hiperfino (B_{hf}) para a amostra com Bismuto ($50,67 \pm 0,01$ T) mostrou-se superior ao da amostra com Cálcio ($49,67 \pm 0,01$ T). Essa variação de 1,0 T reflete o impacto da "distorção severa da rede" nas interações de super troca nessa amostra.

Além disso, a largura de linha (w) muito estreita para o sistema contendo Bismuto é um resultado notável para OAE. Em sistemas desordenados, é comum observar o alargamento das linhas devido à distribuição de campos hiperfinos causada pela vizinhança química variada, fenômeno observado no espectro da amostra contendo Cálcio [63]. No entanto, a estreiteza das linhas observadas no primeiro caso atesta a alta cristalinidade e a boa homogeneidade química alcançada na síntese à 900 °C, validando a eficácia do método sol-gel para a produção desses novos materiais.

Os valores obtidos nas análises Mössbauer são similares aos reportados na literatura (dispostos também na Tabela 6.9), o que mostra que as fases foram, de fato, obtidas e confirma a alocação do ferro no sítio B, apesar de o deslocamento isomérico da fase $LaFeO_3$ disposto na Tabela 6.9 não corresponder, aparentemente, ao valor referente ao α -Fe.

Vale ressaltar a comparação entre as larguras de linha (w), pois enquanto as perovskitas encontradas na literatura apresentam valores entre 0,33 mm/s e 0,40 mm/s, as amostras de alta entropia estudadas exibiram larguras consideravelmente menores (0,17 mm/s a 0,20 mm/s). Esse resultado indica que, apesar da extrema desordem química no sítio A, a estabilização por entropia promoveu um ambiente local para o ferro com homogeneidade substancial, novamente validando o protocolo de síntese de amostras adotado.

Capítulo 7

Conclusões

Visando investigar o potencial dos Óxidos de Alta Entropia para superar as limitações das cerâmicas tradicionais em muitas aplicações práticas, esse trabalho demonstrou a viabilidade da síntese de perovskitas de alta entropia utilizando o método sol-gel modificado, empregando álcool polivinílico para superar o desafio da homogeneidade catiônica, permitindo a distribuição uniforme de cinco diferentes íons no sítio A da estrutura perovskita. As análises estruturais por difratometria de raios X e refinamento estrutural Rietveld confirmaram a obtenção de fases únicas ortorrômbicas (grupo espacial $Pbnm$) em temperaturas significativamente baixas (550 °C e 600 °C), um resultado que sugere que a contribuição da entropia configuracional, aliada a uma rota química eficiente, é capaz de estabilizar soluções complexas, de difícil obtenção por métodos de estado sólido convencionais. A integridade dessas fases foi ratificada por microscopia eletrônica de varredura, que não detectou segregações elementares, validando a robustez do método de síntese para as formulações $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ e $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$. As caracterizações magnéticas por magnetometria de amostra vibrante e espectroscopia Mössbauer mapearam o ordenamento local e revelaram que, embora o comportamento macroscópico seja predominantemente antiferromagnético, há variações nos campos coercivos e no ambiente hiperfino do ferro. O conjunto de resultados indica que a alta entropia pode estar estabilizando as estruturas e modulando as interações magnéticas em ambos os sistemas. A obtenção de materiais com alta cristalinidade, pureza de fase e homogeneidade química confirma que a engenharia de entropia é uma rota sólida para projetar novos óxidos funcionais, o que configura as perovskitas obtidas como candidatas promissoras para futuras aplicações em catálise e energia renovável, cumprindo os objetivos estabelecidos nessa dissertação.

Capítulo 8

Perspectivas

Dentre as várias possibilidades de complementação e aprofundamento para a pesquisa desenvolvida nessa dissertação, destacam-se:

- Uma avaliação dos valores de *bandgap* de ambas as amostras calcinadas de 600 °C a 900 °C visando verificar a possibilidade de aplicação dessas composições em células fotovoltaicas;
- Reproduzir as sínteses controlando o pH para avaliar a sua influência;
- Verificar as mudanças estruturais e magnéticas de variações das composições aqui sintetizadas, ou seja, substituindo Ca e Bi por outros elementos;
- Adquirir dados de difratometria de raios X de mais alta resolução para as amostras sintetizadas a fim de melhorar a precisão e a qualidade dos refinamentos estruturais Rietveld;
- Aplicar a técnica de fluorescência de raios X a fim de precisar a proporção de íons presentes nas amostras após os tratamentos térmicos;

Bibliografia

- 1 Luca Angelo Betti, Aldo Bosetti, and Lorenzo Malavasi. High-entropy perovskite oxides for thermochemical solar fuel production. *Energy Technology*, 13(3):2401199, 2025. [22](#), [24](#), [49](#)
- 2 Christina M Rost, Edward Sachet, Trent Borman, Ali Moballegh, Elizabeth C Dickey, Dong Hou, Jacob L Jones, Stefano Curtarolo, and Jon-Paul Maria. Entropy-stabilized oxides. *Nature communications*, 6(1):8485, 2015. [22](#), [25](#), [26](#), [27](#), [29](#), [30](#)
- 3 J-W Yeh, S-K Chen, S-J Lin, J-Y Gan, T-S Chin, T-T Shun, C-H Tsau, and S-Y Chang. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced engineering materials*, 6(5):299–303, 2004. [22](#), [38](#)
- 4 Gracita M Tomboc, Xiandi Zhang, Songa Choi, Daekyu Kim, Lawrence Yoon Suk Lee, and Kwangyeol Lee. Stabilization, characterization, and electrochemical applications of high-entropy oxides: critical assessment of crystal phase–properties relationship. *Advanced Functional Materials*, 32(43):2205142, 2022. [22](#), [29](#), [31](#), [33](#), [38](#)
- 5 Dalibor Tatar, Habib Ullah, Mohit Yadav, Jelena Kojcinovic, Stjepan Saric, Imre Szenti, Tina Skalar, Matjaz Finsgar, Mi Tian, Ákos Kukovecz, et al. High-entropy oxides: a new frontier in photocatalytic co2 hydrogenation. *ACS applied materials & interfaces*, 16(23):29946–29962, 2024. [22](#), [36](#)
- 6 Yangsen Xu, Xi Xu, and Lei Bi. A high-entropy spinel ceramic oxide as the cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells. *Journal of Advanced Ceramics*, 11(5):794–804, 2022. [23](#), [34](#), [36](#)
- 7 Stjepan Šarić, Jelena Kojčinović, Dalibor Tatar, and Igor Djerdj. Overview of recent advances in rare-earth high-entropy oxides as multifunctional materials for next-gen technology applications. *Molecules*, 30(5):1082, 2025. [23](#), [30](#), [39](#), [49](#)
- 8 Cardoso Andre Lair Ferreira. Síntese e estudo de prospecção de sinterização de óxidos nanoestruturados de alta entropia. 2019. [25](#), [82](#)
- 9 Sicong Jiang, Tao Hu, Joshua Gild, Naixie Zhou, Jiuyuan Nie, Mingde Qin, Tyler Harrington, Kenneth Vecchio, and Jian Luo. A new class of high-entropy perovskite oxides. *Scripta Materialia*, 142:116–120, 2018. [26](#), [73](#)
- 10 Nan Qiu, Hong Chen, Zhaoming Yang, Sen Sun, Yuan Wang, and Yanhua Cui. A high entropy oxide (mg0. 2co0. 2ni0. 2cu0. 2zn0. 2o) with superior lithium storage performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 777:767–774, 2019. [27](#)
- 11 Gen Wang, Jing Qin, Youyou Feng, Bingxi Feng, Shengjiong Yang, Zheng Wang, Yongxi Zhao, and Jing Wei. Sol–gel synthesis of spherical mesoporous high-entropy oxides. *ACS applied materials & interfaces*, 12(40):45155–45164, 2020. [27](#)

- 12 Juliusz Dąbrowa, Mirosław Stygar, Andrzej Mikuła, Arkadiusz Knapik, Krzysztof Mroczka, Waldemar Tejchman, Marek Danielewski, and Manfred Martin. Synthesis and microstructure of the (co, cr, fe, mn, ni) 3o_4 high entropy oxide characterized by spinel structure. *Materials Letters*, 216:32–36, 2018. [28](#)
- 13 Jinxu Ma, Tianyu Liu, Wenhui Ye, Qiang He, and Kepi Chen. High-entropy perovskite oxides for energy materials: A review. *Journal of Energy Storage*, 90:111890, 2024. [iv](#), [28](#), [29](#), [50](#), [51](#)
- 14 David Bérardan, Sylvain Franger, Diana Dragoë, Arun Kumar Meena, and Nita Dragoë. Colossal dielectric constant in high entropy oxides. *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, 10(4):328–333, 2016. [29](#)
- 15 John P Barber, William J Deary, Andrew N Titus, Gerald R Bejger, Saeed SI Almishal, and Christina M Rost. Disorder by design: Unveiling local structure and functional insights in high entropy oxides. *Materials Horizons*, 12(24):10453–10477, 2025. [29](#), [30](#), [31](#), [36](#), [38](#), [75](#)
- 16 Fuxiang X Zhang and Hong-Quan Song. Effect of atomic size mismatch and chemical complexity on the local lattice distortion of bcc solid solution alloys. *Materials Today Communications*, 33:104367, 2022. [34](#), [35](#), [48](#)
- 17 JM LÓPEZ and JA ALONSO. The atomic size-mismatch contribution to the enthalpy. *October 16*, 85:423, 2022. [35](#)
- 18 Yue Xin, Shuhui Li, Yayang Qian, Wenkun Zhu, Haibo Yuan, Pengyan Jiang, Ruihan Guo, and Liangbing Wang. High-entropy alloys as a platform for catalysis: progress, challenges, and opportunities. *Acs Catalysis*, 10(19):11280–11306, 2020. [iv](#), [38](#)
- 19 V Balaji and Anthony Xavier. Development of high entropy alloys (heas): Current trends. *Heliyon*, 10(7), 2024. [39](#)
- 20 SJCS Ranganathan. Alloyed pleasures: Multimetallc cocktails. (*No Title*), 2003. [39](#), [40](#), [105](#)
- 21 Romualdo Santos Silva Junior. Comportamento termomagnético multifuncional em perovskitas duplas desordenadas em dois sítios. 2023. [40](#), [41](#), [48](#), [49](#)
- 22 Charles Kittel. *Solid state physics*, volume 3. Shell Development Company Emeryville, 1955. [42](#), [43](#), [45](#), [53](#)
- 23 Wesley Burgei, Michael J Pechan, and Herbert Jaeger. A simple vibrating sample magnetometer for use in a materials physics course. *American Journal of Physics*, 71(8):825–828, 2003. [42](#), [61](#), [62](#)
- 24 Victor Barsan. Inverses of langevin, brillouin and related functions: a status report. *Rom. Rep. Phys*, 72:109, 2020. [43](#), [44](#), [105](#)
- 25 Sandeep Arya, Prerna Mahajan, Ramashanker Gupta, Ritu Srivastava, Naveen kumar Tailor, Soumitra Satapathi, R. Radhakrishnan Sumathi, Ram Datt, and Vinay Gupta. A comprehensive review on synthesis and applications of single crystal perovskite halides. *Progress in Solid State Chemistry*, 60:100286, 2020. [iv](#), [45](#), [46](#), [48](#)
- 26 Zhichao Zeng, Yueshan Xu, Zheshan Zhang, Zhansheng Gao, Meng Luo, Zongyou Yin, Chao Zhang, Jun Xu, Bolong Huang, Feng Luo, et al. Rare-earth-containing perovskite nanomaterials: design, synthesis, properties and applications. *Chemical Society Reviews*, 49(4):1109–1143, 2020. [45](#), [49](#), [50](#), [52](#)

- 27 RA Vargas, R Chiba, M Andreoli, and ESM Seo. Síntese e caracterização dos pós de Nd1-xSr xmno3 e $\text{La1-xSr xco1-yfeyo3}$. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 12:8–21, 2007. [iv](#), [46](#)
- 28 Victor Moritz Goldschmidt. Die gesetze der krystallochemie. *Naturwissenschaften*, 14(21):477–485, 1926. [46](#), [47](#)
- 29 Mariana Nascimento Silva. Células solares de perovskita: Uma nova tecnologia emergente. Master’s thesis, 2016. [47](#), [48](#)
- 30 Robert D Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Foundations of Crystallography*, 32(5):751–767, 1976. [xiii](#), [50](#), [73](#)
- 31 LD Whittig and WR Allardice. X-ray diffraction techniques. *Methods of Soil Analysis: Part 1 Physical and Mineralogical Methods*, 5:331–362, 1986. [53](#), [54](#)
- 32 Shimadzu Shimadzu. *XRD-7000*. Shimadzu Corporation, Japan, c141-e006h edition, 2017. Disponível em: <https://www.shimadzu.co.kr/products/elemental-analysis/x-ray-diffraction/maximax-xrd-7000/applications.html>. Acesso em: 26/dezembro/2025. [iv](#), [55](#)
- 33 Hugo M Rietveld. The rietveld method. *Physica Scripta*, 89(9):098002, 2014. [57](#)
- 34 Juan Rodríguez-Carvajal. An introduction to the program. *Laboratoire Léon Brillouin*, 2001. [59](#), [60](#), [88](#)
- 35 Simon Foner. Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer. *Review of Scientific Instruments*, 30(7):548–557, 1959. [v](#), [60](#), [61](#), [62](#)
- 36 Muhazri Abd Mutalib, MA Rahman, MHD Othman, Ahmad Fauzi Ismail, and J Jaafar. Scanning electron microscopy (sem) and energy-dispersive x-ray (edx) spectroscopy. In *Membrane characterization*, pages 161–179. Elsevier, 2017. [64](#)
- 37 Luděk Frank. Advances in scanning electron microscopy. In *Advances in Imaging and Electron Physics*, volume 123, pages 327–373. Elsevier, 2002. [64](#)
- 38 Vasile-Dan Hodoroaba. Energy-dispersive x-ray spectroscopy (eds). In *Characterization of nanoparticles*, pages 397–417. Elsevier, 2020. [65](#)
- 39 Daisuke Shindo and Tetsuo Oikawa. Energy dispersive x-ray spectroscopy. In *Analytical electron microscopy for materials science*, pages 81–102. Springer, 2002. [v](#), [65](#), [66](#)
- 40 Philipp Gütlich, Christian Schröder, and Volker Schünemann. Mössbauer spectroscopy—an indispensable tool in solid state research. *Spectroscopy Europe*, 24(4):21, 2012. [67](#), [69](#)
- 41 TE Cranshaw. Mössbauer spectroscopy. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 7(7):497–505, 1974. [68](#)
- 42 GK Shenoy. Mössbauer-effect isomer shifts. In *Mössbauer spectroscopy applied to inorganic chemistry*, pages 57–76. Springer, 1984. [69](#)
- 43 Hartmut Spiering. The electric field gradient and the quadrupole interaction. In *Mössbauer spectroscopy applied to inorganic chemistry*, pages 77–170. Springer, 1984. [69](#)

- 44 Otávio Bianchi, Charles Dal Castel, Ricardo VB de Oliveira, Paula T Bertuoli, and Everton Hillig. Avaliação da degradação não-isotérmica de madeira através de termogravimetria-tga. *Polímeros*, 20:395–400, 2010. [70](#)
- 45 a H Schmidt. Chemistry of material preparation by the sol-gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100(1-3):51–64, 1988. [70](#)
- 46 Asad Mahmood, Fatih Tezcan, and Gulfeza Kardaş. Thermal decomposition of sol-gel derived zn0. 8ga0. 2o precursor-gel: A kinetic, thermodynamic, and dft studies. *Acta Materialia*, 146:152–159, 2018. [70](#), [71](#)
- 47 Rashid Dallaev, Tomáš Spusta, Mohammad M Allaham, Zdenek Spotz, and Dinara Sobola. Synthesis and band gap characterization of high-entropy ceramic powders. *Crystals*, 14(4):295, 2024. [74](#)
- 48 S Riaz, F Majid, SMH Shah, and S Naseem. Enhanced magnetic and structural properties of ca doped bifeo3 thin films. *Indian Journal of Physics*, 88(10):1037–1044, 2014. [75](#)
- 49 DM Fernandes, R Silva, AA Winkler Hechenleitner, E Radovanovic, MA Custódio Melo, and EA Gómez Pineda. Synthesis and characterization of zno, cuo and a mixed zn and cu oxide. *Materials Chemistry and Physics*, 115(1):110–115, 2009. [81](#)
- 50 AM Huízar-Félix, T Hernández, S De la Parra, J Ibarra, and B Kharisov. Sol-gel based pechini method synthesis and characterization of sm1- xcaxfeo3 perovskite. *Powder technology*, 229:290–293, 2012. [82](#)
- 51 Daniel B Miracle and Oleg N Senkov. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta materialia*, 122:448–511, 2017. [87](#)
- 52 Maria Čebela, Dejan Zagorac, Katarina Batalović, Jana Radaković, Bojan Stojadinović, Vojislav Spasojević, and Radmila Hercigonja. Bifeo3 perovskites: A multidisciplinary approach to multiferroics. *Ceramics international*, 43(1):1256–1264, 2017. [xiii](#), [92](#)
- 53 Luigi Sangaletti, Laura E Depero, Brigida Allieri, Patrizia Nunziante, and Enrico Traversa. An x-ray study of the trimetallic laxsm1- xfeo3 orthoferrites. *Journal of the European Ceramic Society*, 21(6):719–726, 2001. [xiii](#), [92](#), [95](#)
- 54 Shaima H Albedwawi, Asala AlJaberi, Gregory N Haidemenopoulos, and Kyriaki Polychronopoulou. High entropy oxides-exploring a paradigm of promising catalysts: A review. *Materials & Design*, 202:109534, 2021. [93](#)
- 55 Lei Su, Huaixun Huyan, Abhishek Sarkar, Wenpei Gao, Xingxu Yan, Christopher Addiego, Robert Kruk, Horst Hahn, and Xiaoqing Pan. Direct observation of elemental fluctuation and oxygen octahedral distortion-dependent charge distribution in high entropy oxides. *Nature communications*, 13(1):2358, 2022. [99](#)
- 56 Per H Christensen, Bjerne S Clausen, et al. Magnetic hyperfine splitting in superparamagnetic particles in external magnetic fields. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 68(2):160–170, 1987. [119](#)
- 57 V Jagadeesha Angadi, AT Kozakov, AV Nikolsky, SP Kubrin, Mohd Ubaidullah, Bidhan Pandit, and Chander Prakash. Investigation of the electronic structure of yfeo3 and y (hfe) o3 using x-ray photoelectron and mössbauer spectroscopy. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34(11):984, 2023. [xiv](#), [120](#)

- 58 Anh Tien Nguyen, Ngoc Tram Nguyen, Irina Yakovlevna Mittova, Nikolai Sergeevich Perov, Valentina Olegovna Mittova, Thi Cam Chuong Hoang, Van My Nguyen, Van Hung Nguyen, Vinh Pham, and Xuan Vuong Bui. Crystal structure, optical and magnetic properties of prfeo3 nanoparticles prepared by modified co-precipitation method. *Processing and Application of Ceramics*, 14(4):355–361, 2020. [xiv](#), [120](#)
- 59 Puyue Xia, Jiajun Mo, Zeyi Lu, Qinghang Zhang, Yan Chen, Min Liu, and Xinyu Wang. Magnetic properties and mössbauer investigation of lafe0.75cr0.25o3 perovskite. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 35(11):3271–3275, 2022. [xiv](#), [120](#)
- 60 J Ramesh, N Raju, S Shravan Kumar Reddy, M Sreenath Reddy, Ch Gopal Reddy, P Yadagiri Reddy, K Rama Reddy, and V Raghavendra Reddy. 57fe mössbauer study of spin reorientation transition in polycrystalline ndfeo3. *Journal of Alloys and Compounds*, 711:300–304, 2017. [xiv](#), [120](#)
- 61 Angelika Pierzga, A Błachowski, Kamila Komędera, Krzysztof Ruebenbauer, A Kalvane, and Renata Bujakiewicz-Korońska. Orientation of the electric field gradient and ellipticity of the magnetic cycloid in multiferroic bifeo3. *Philosophical Magazine*, 97(3):168–174, 2017. [xiv](#), [120](#)
- 62 K Spartalian and Carl J Carrano. Mössbauer spectroscopy on high-spin d 5 iron complexes: Crystal field calculations. *The Journal of Chemical Physics*, 78(8):4811–4816, 1983. [121](#)
- 63 Be WindOw. Hyperfine field distributions from mossbauer spectra. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 4(5):401–402, 1971. [121](#)

Apêndice A

Difratometria de raios X

Neste Apêndice, apresentam-se os difratogramas obtidos conforme descrito na seção 6.1, dispostos em ordem crescente de temperatura de tratamento térmico e separados por composição, Figuras A.1 a A.7 para o sistema $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ e Figuras A.8 a A.14 para o sistema $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$:

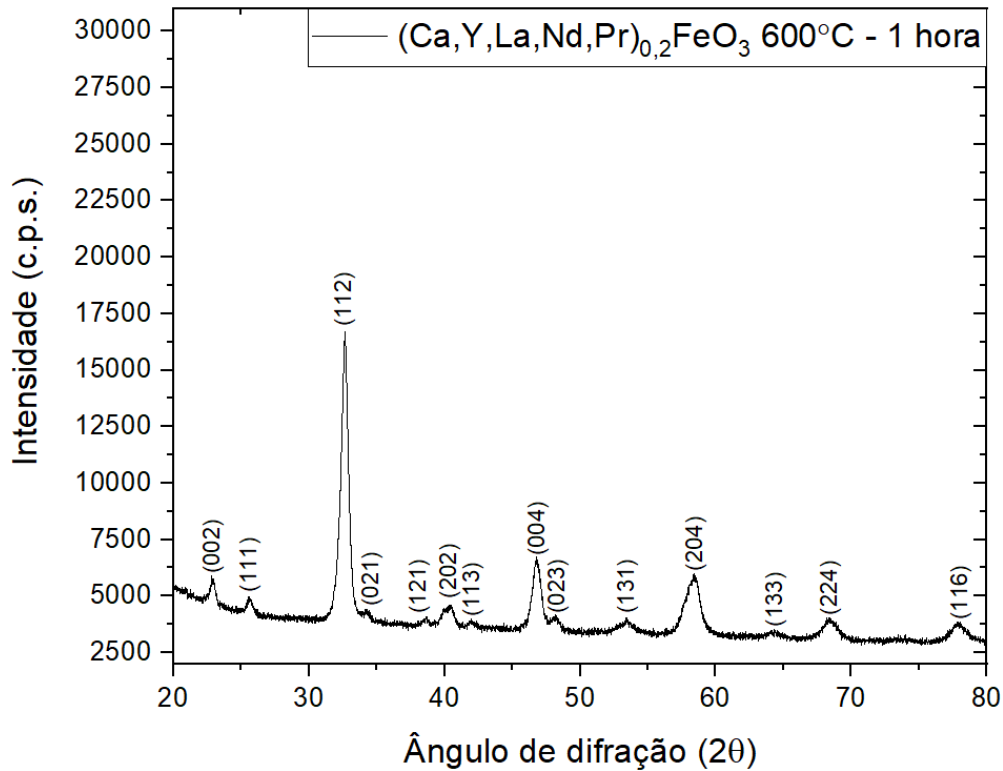


Figura A.1: Padrão de difração da amostra $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 600 °C por uma hora, no intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$.

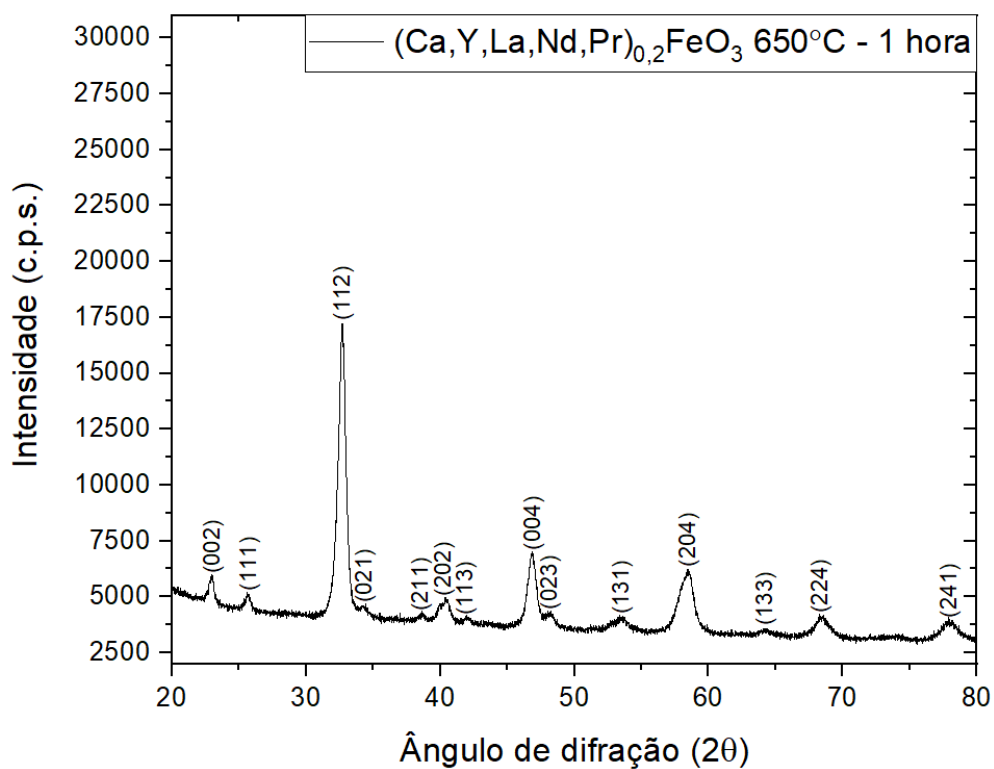


Figura A.2: Padrão de difração da amostra $(Ca,Y,La,Nd,Pr)_{0.2}FeO_3$ calcinada a 650 °C por uma hora, no intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$.

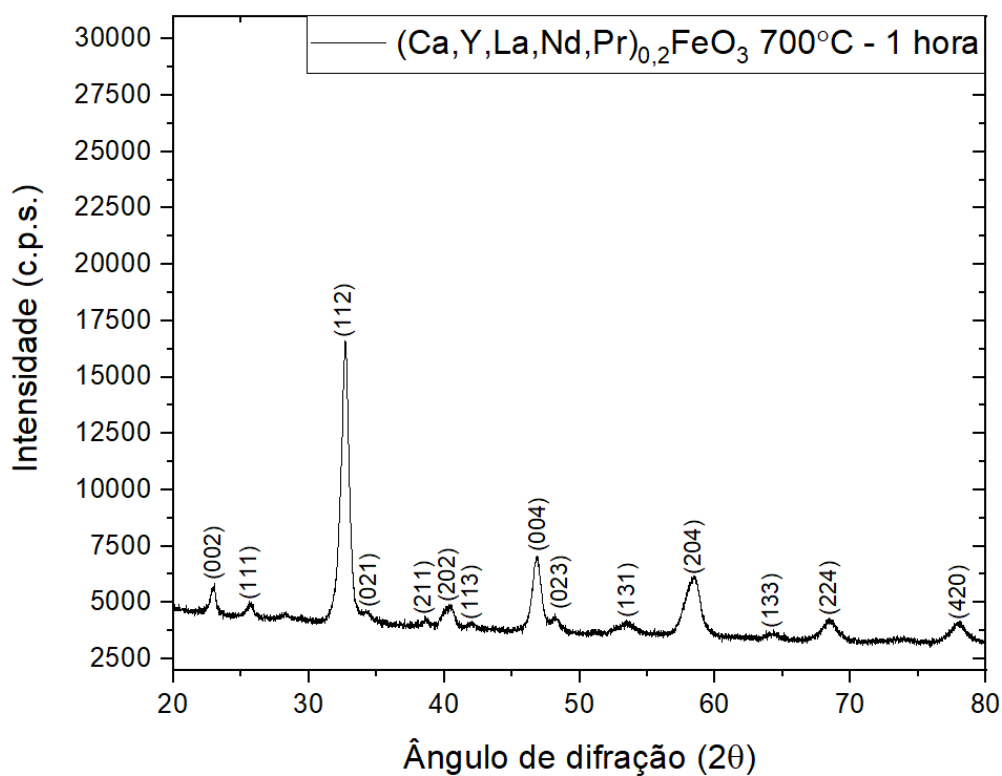


Figura A.3: Padrão de difração da amostra $(Ca,Y,La,Nd,Pr)_{0.2}FeO_3$ calcinada a 700 °C por uma hora, no intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$.

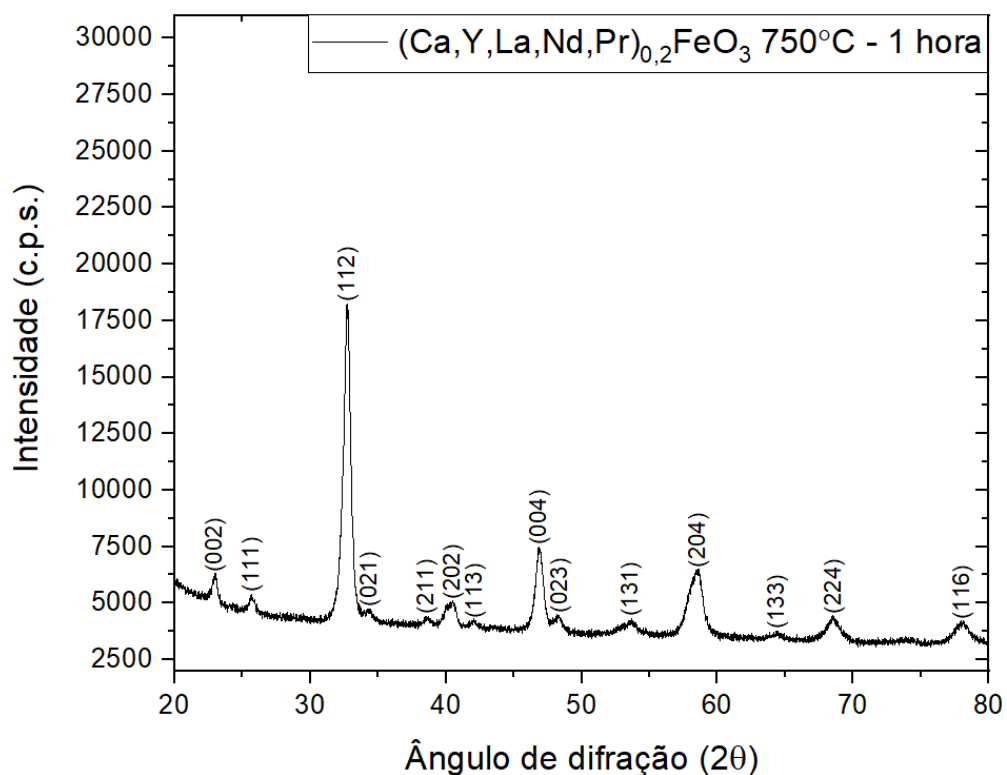


Figura A.4: Padrão de difração da amostra $(Ca,Y,La,Nd,Pr)_{0.2}FeO_3$ calcinada a 750 °C por uma hora, no intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$.

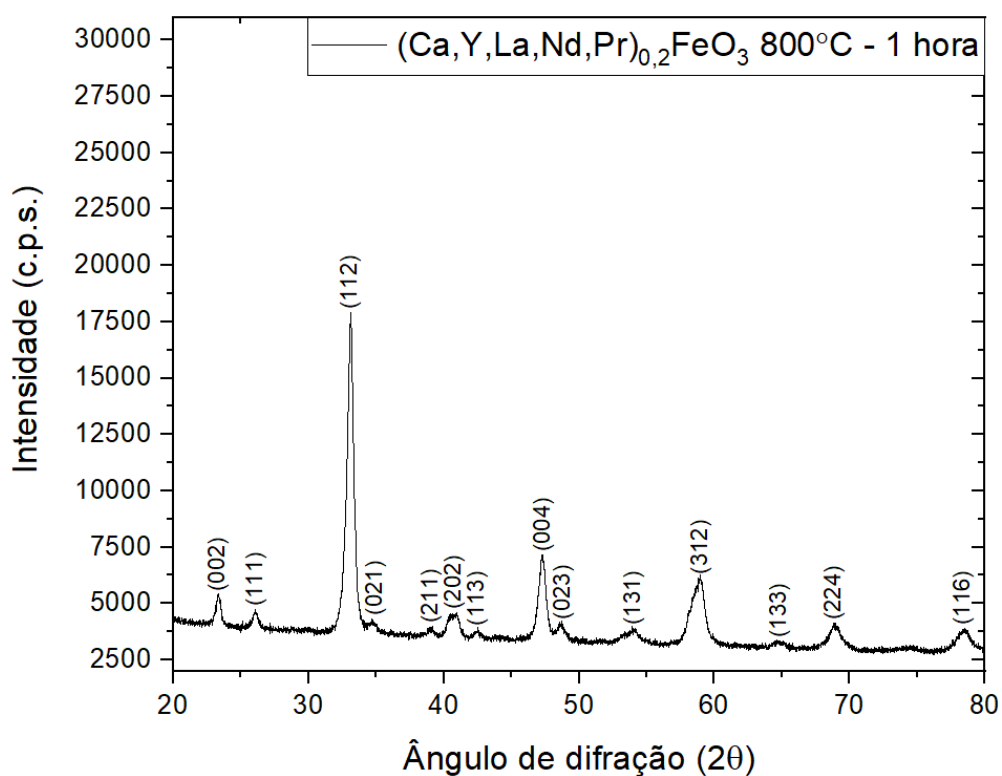


Figura A.5: Padrão de difração da amostra $(Ca,Y,La,Nd,Pr)_{0.2}FeO_3$ calcinada a 800 °C por uma hora, no intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$.

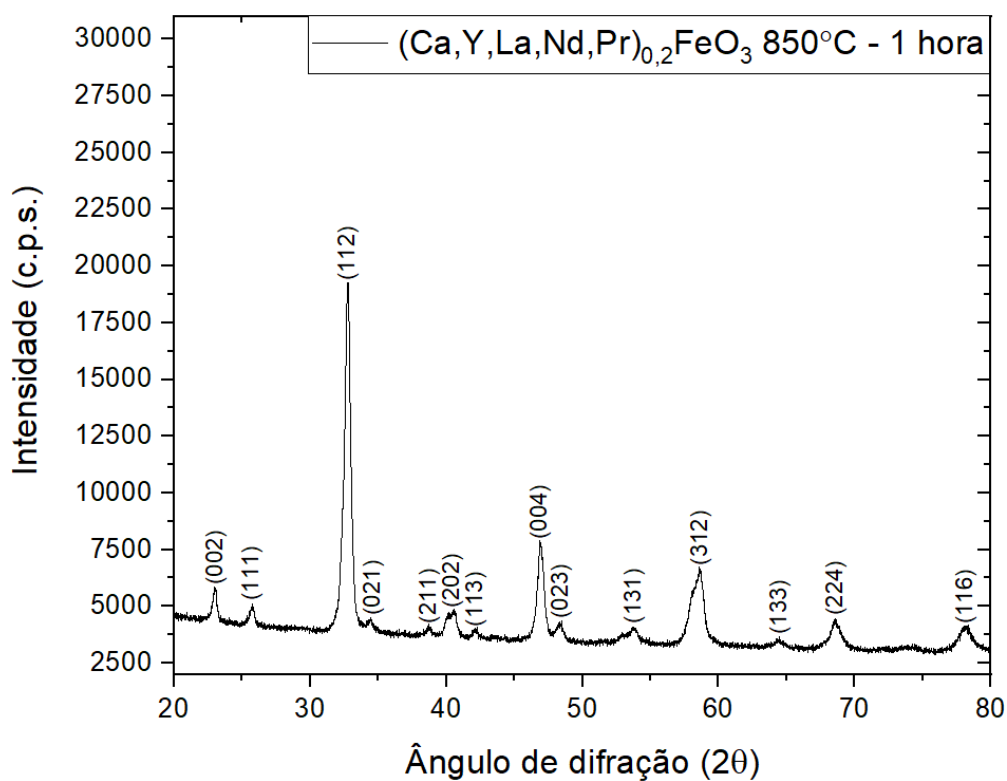


Figura A.6: Padrão de difração da amostra $(Ca,Y,La,Nd,Pr)_{0.2}FeO_3$ calcinada a 850 °C por uma hora, no intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$.

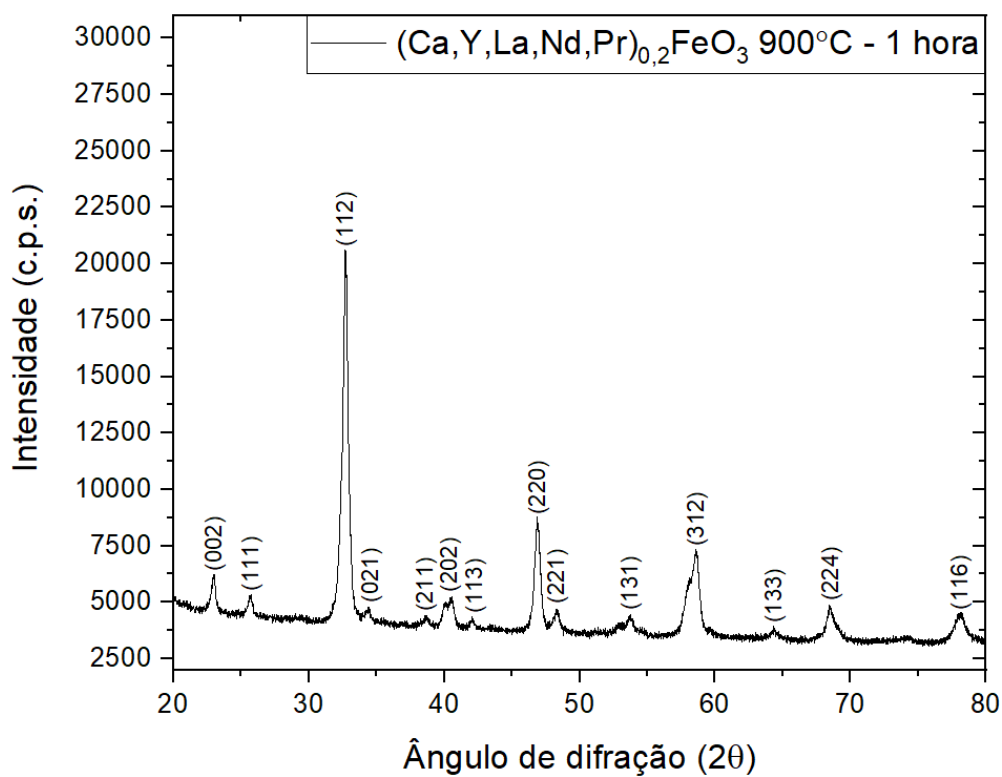


Figura A.7: Padrão de difração da amostra $(Ca,Y,La,Nd,Pr)_{0.2}FeO_3$ calcinada a 900 °C por uma hora, no intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$.

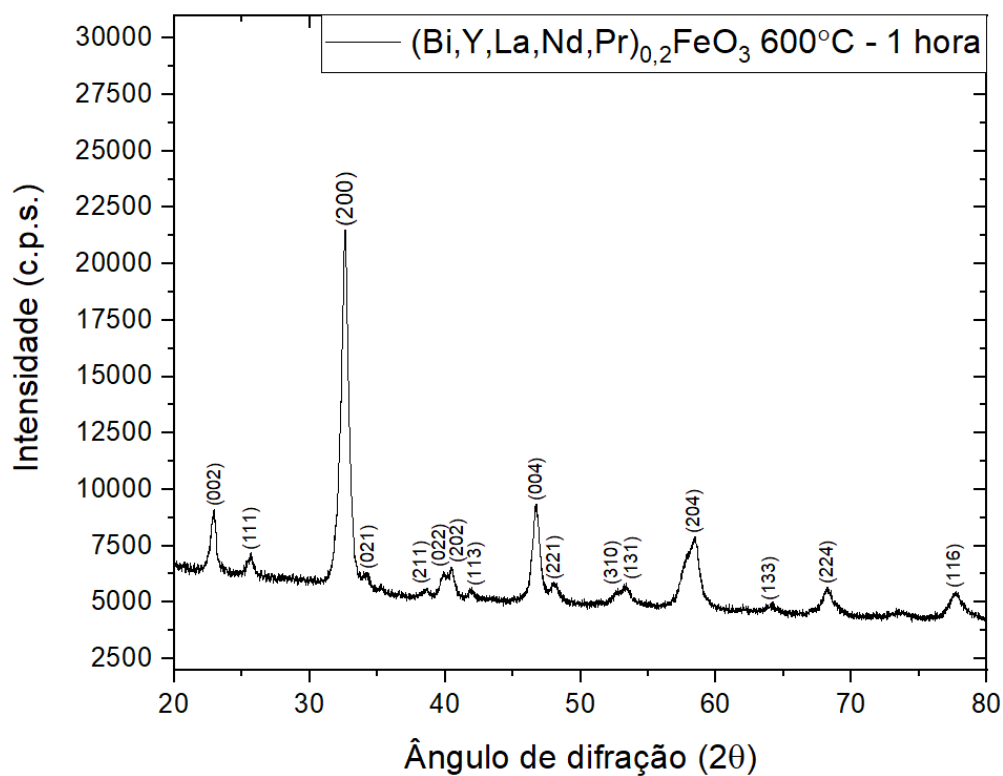


Figura A.8: Padrão de difração da amostra $(\text{Bi,Y,La,Nd,Pr})_{0.2}\text{FeO}_3$ calcinada a 600°C por uma hora, no intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$.

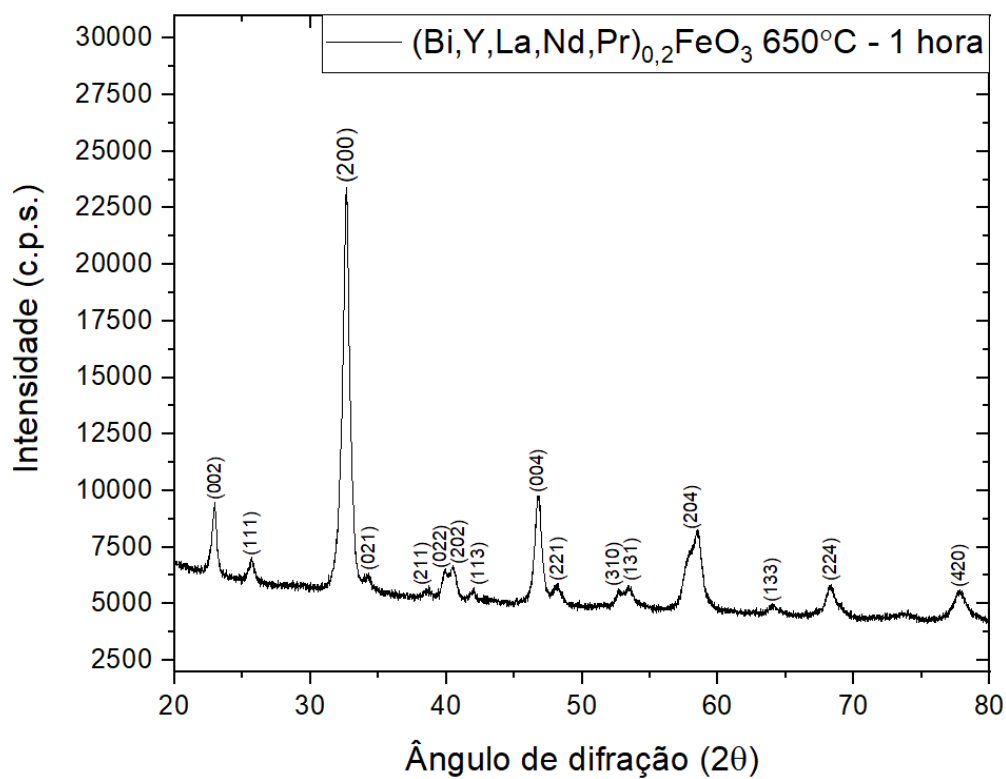


Figura A.9: Padrão de difração da amostra $(\text{Bi,Y,La,Nd,Pr})_{0.2}\text{FeO}_3$ calcinada a 650°C por uma hora, no intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$.

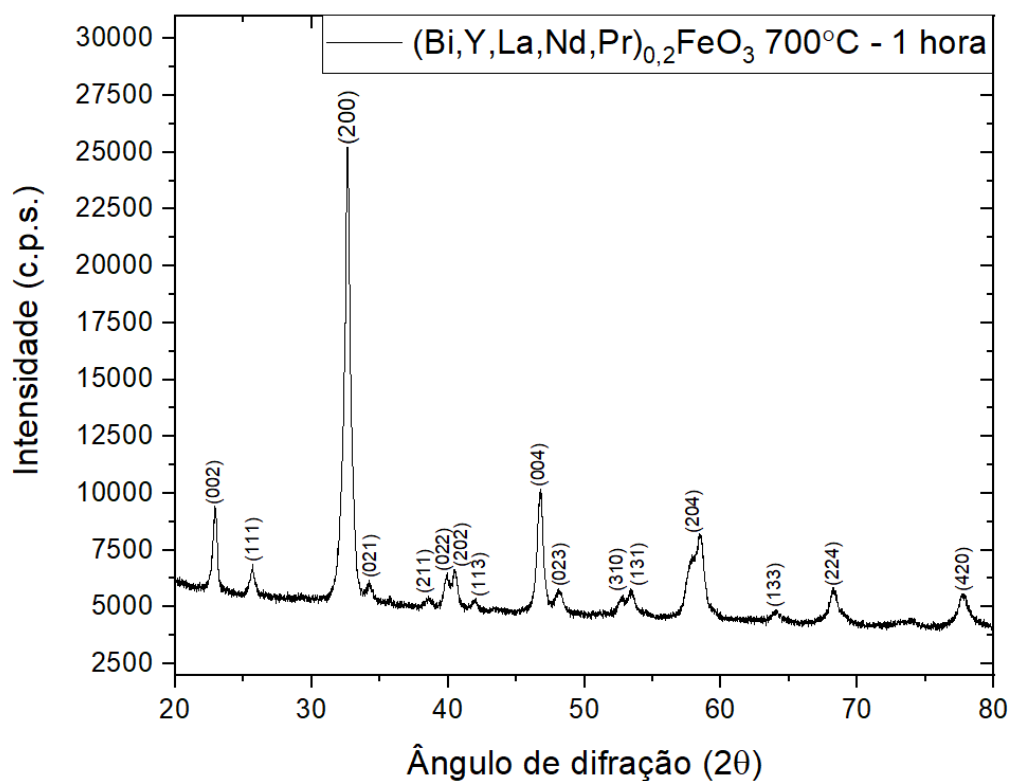


Figura A.10: Padrão de difração da amostra $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0.2}FeO_3$ calcinada a 700 °C por uma hora, no intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$.

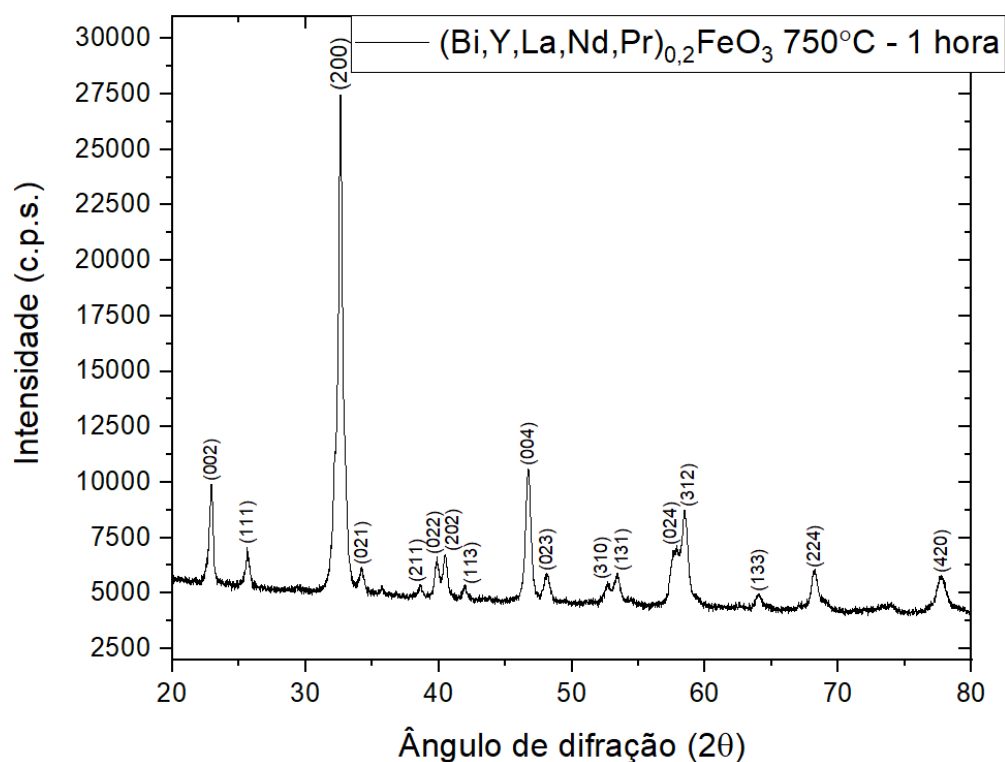


Figura A.11: Padrão de difração da amostra $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0.2}FeO_3$ calcinada a 750 °C por uma hora, no intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$.

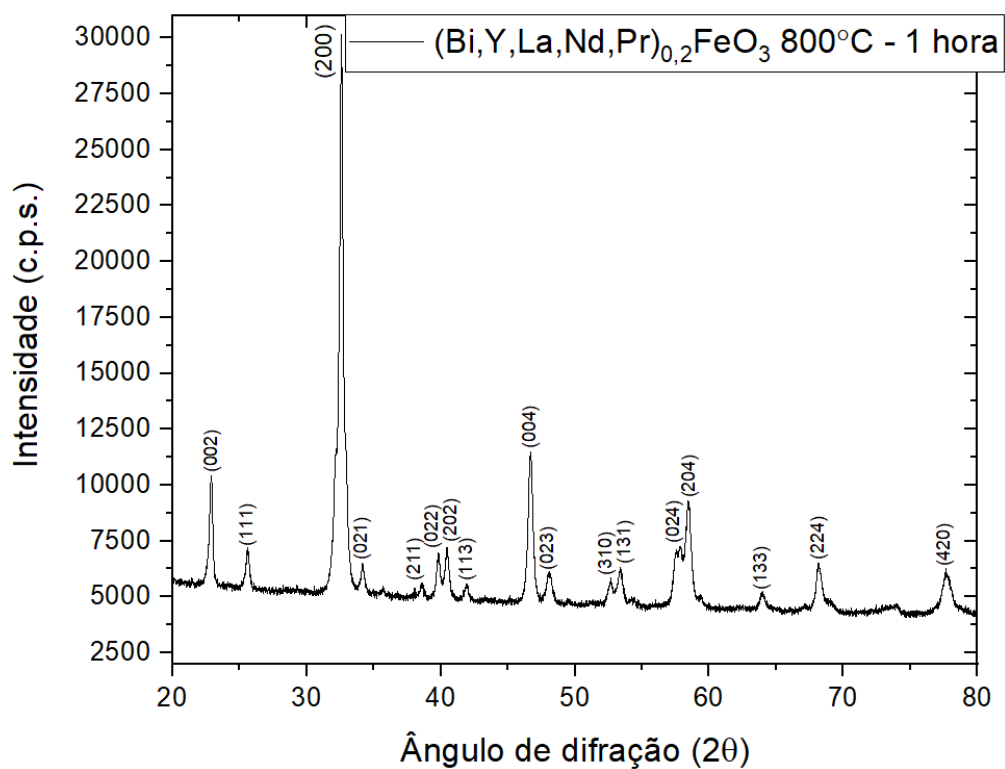


Figura A.12: Padrão de difração da amostra $(\text{Bi}, \text{Y}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr})_{0.2}\text{FeO}_3$ calcinada a 800°C por uma hora, no intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$.

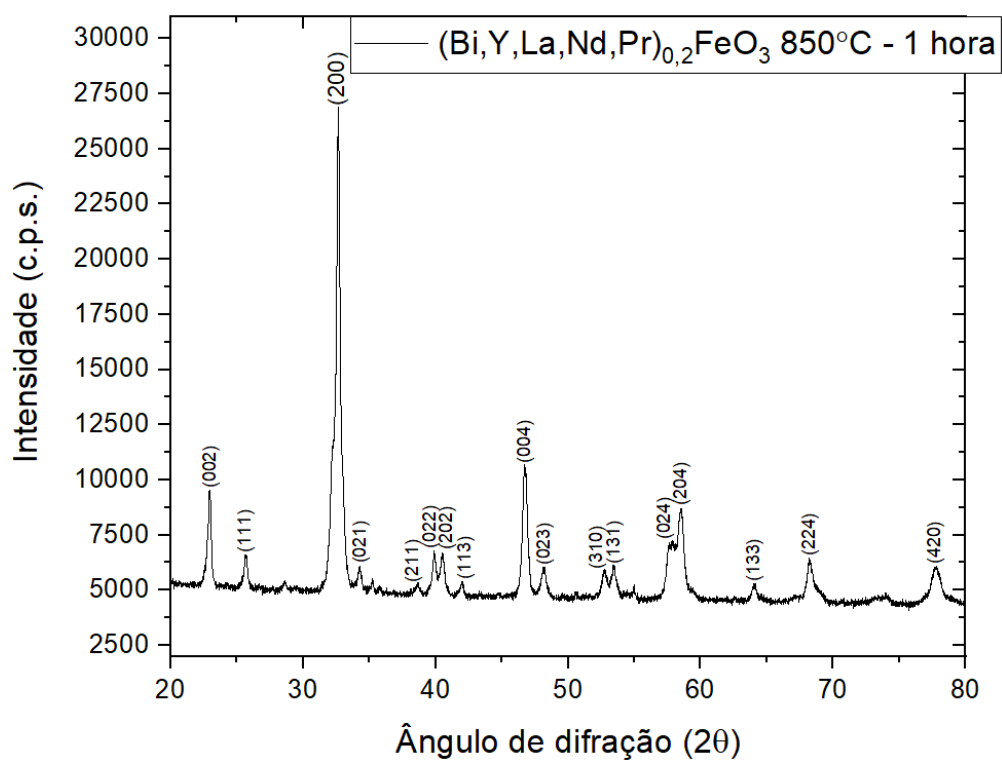


Figura A.13: Padrão de difração da amostra $(\text{Bi}, \text{Y}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr})_{0.2}\text{FeO}_3$ calcinada a 850°C por uma hora, no intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$.

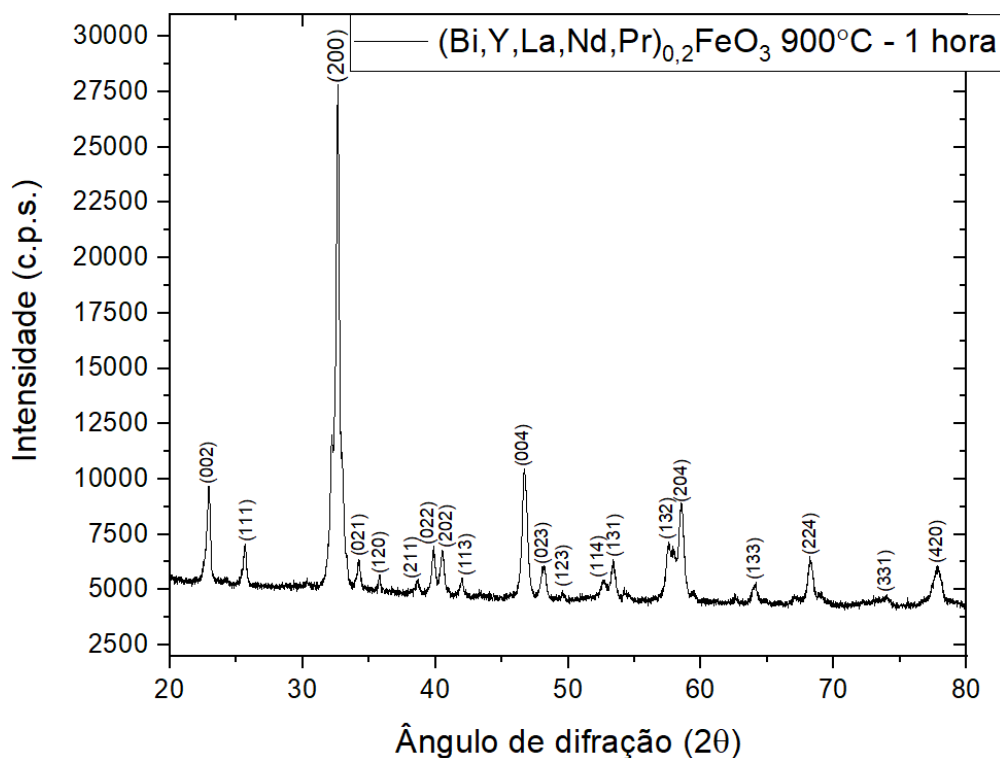


Figura A.14: Padrão de difração da amostra $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 900 °C por uma hora, no intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$.

A.1 Refinamentos de Rietveld.

Nesta seção, encontram-se os resultados visuais ou qualitativos dos refinamentos obtidos a partir da aplicação do procedimento descrito na subseção 6.1.2, organizados por ordem crescente de temperatura de calcinação nas Figuras A.15 a A.22 para o sistema $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ e Figuras A.23 a A.29 para o sistema $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$:

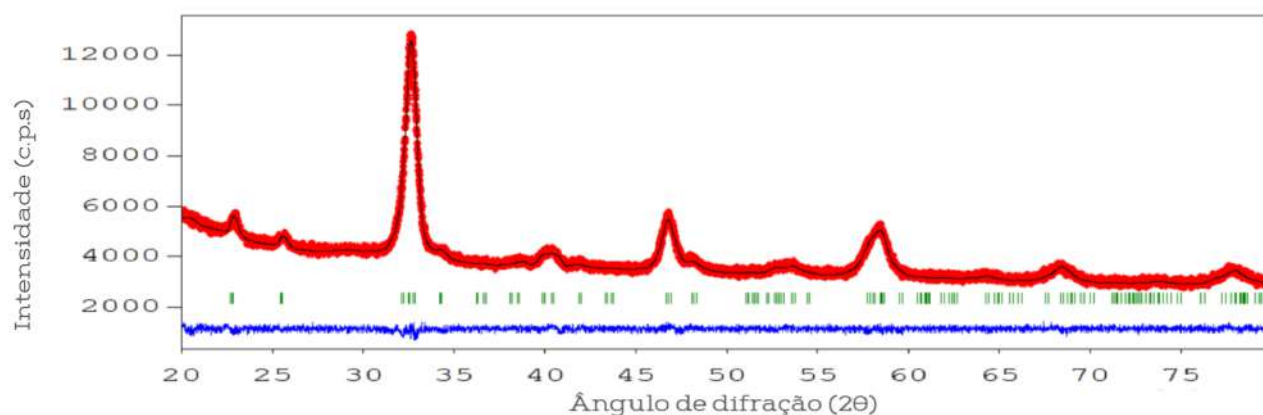


Figura A.15: Refinamento Rietveld da amostra $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 550 °C por uma hora.



Figura A.16: Refinamento Rietveld da amostra $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0.2}FeO_3$ calcinada a 600 °C por uma hora.



Figura A.17: Refinamento Rietveld da amostra $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0.2}FeO_3$ calcinada a 650 °C por uma hora.

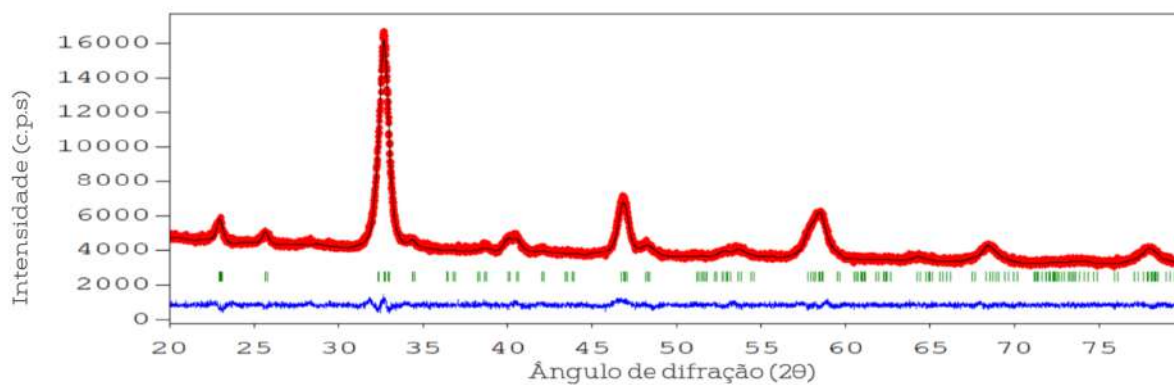


Figura A.18: Refinamento Rietveld da amostra $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0.2}FeO_3$ calcinada a 700 °C por uma hora.

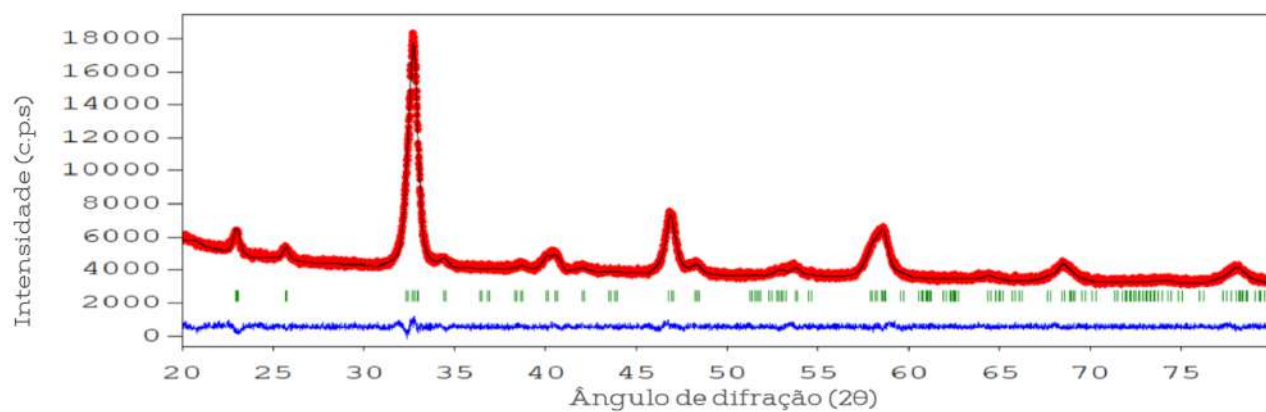


Figura A.19: Refinamento Rietveld da amostra $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0.2}FeO_3$ calcinada a 750 °C por uma hora.

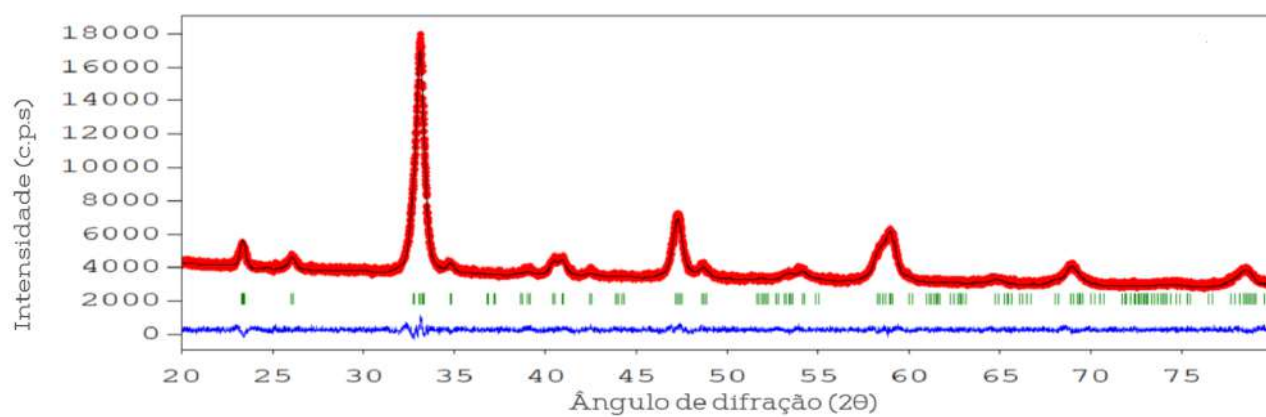


Figura A.20: Refinamento Rietveld da amostra $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0.2}FeO_3$ calcinada a 800 °C por uma hora.



Figura A.21: Refinamento Rietveld da amostra $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0.2}FeO_3$ calcinada a 850 °C por uma hora.

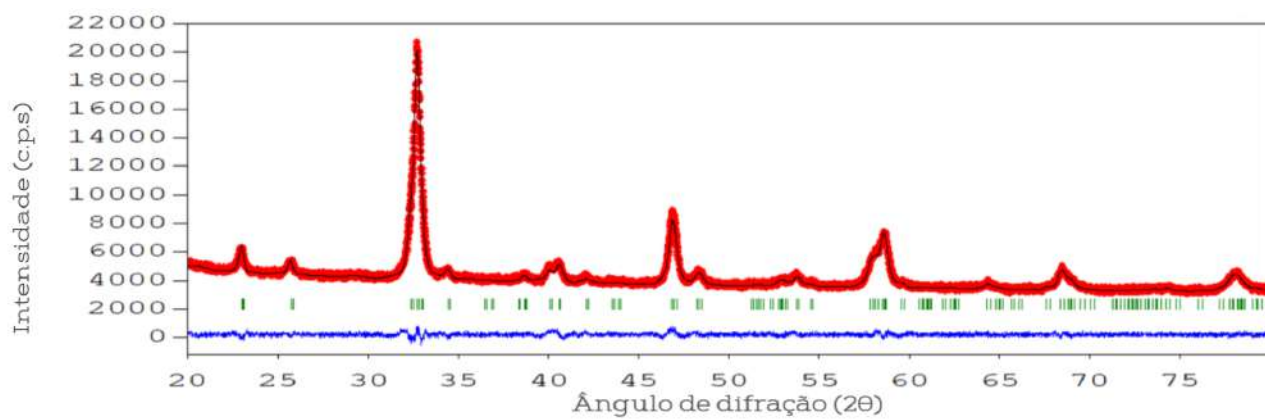


Figura A.22: Refinamento Rietveld da amostra $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 900 °C por uma hora.



Figura A.23: Refinamento Rietveld da amostra $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 600 °C por uma hora.

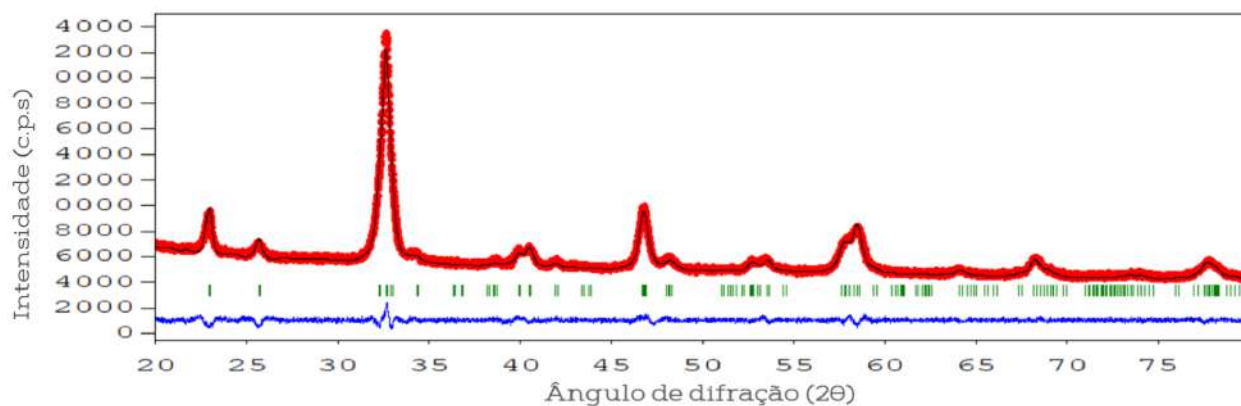


Figura A.24: Refinamento Rietveld da amostra $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 650 °C por uma hora.

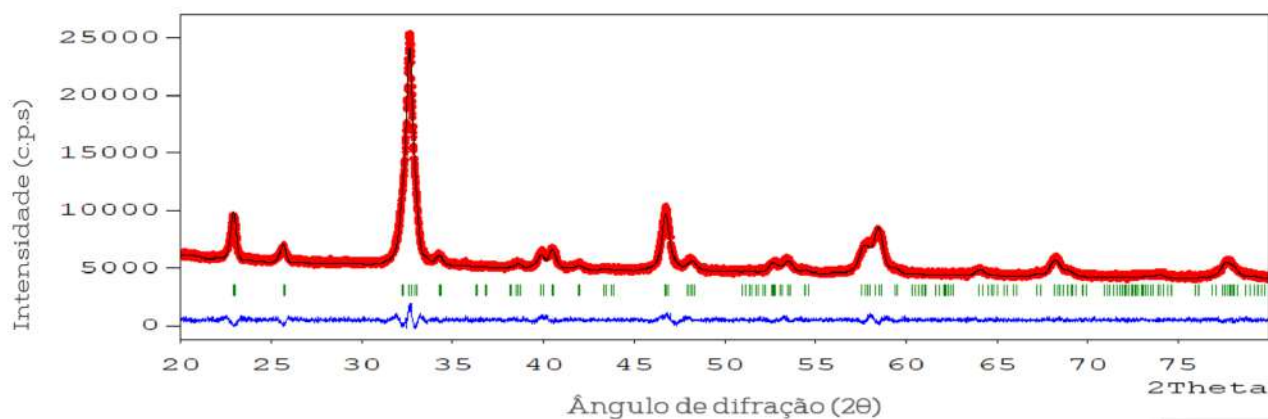


Figura A.25: Refinamento Rietveld da amostra $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 700 °C por uma hora.



Figura A.26: Refinamento Rietveld da amostra $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 750 °C por uma hora.



Figura A.27: Refinamento Rietveld da amostra $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 800 °C por uma hora.



Figura A.28: Refinamento Rietveld da amostra $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 850 °C por uma hora.

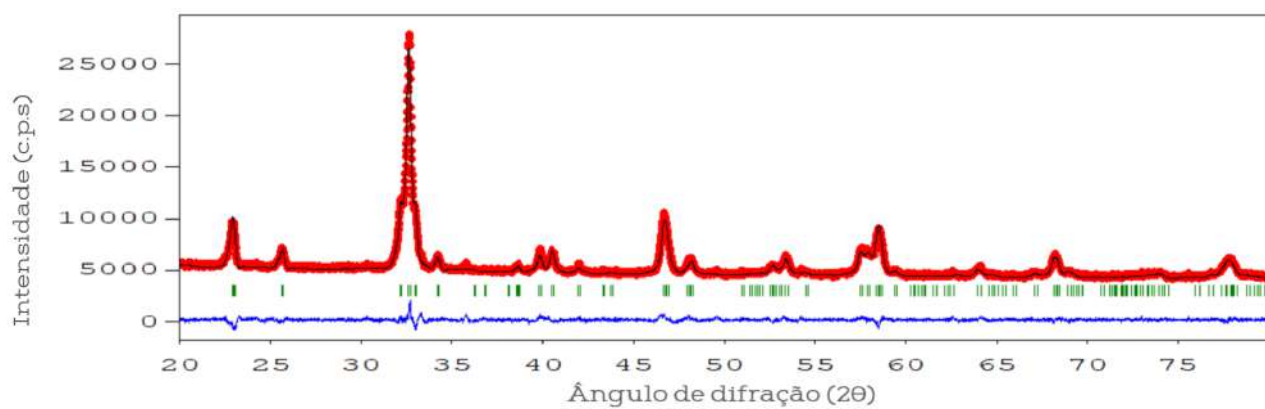


Figura A.29: Refinamento Rietveld da amostra $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 900 °C por uma hora.

Apêndice B

Magnetometria de amostra vibrante

Neste Apêndice encontram-se todas as curvas de magnetização (M) como função do campo magnético aplicado (H) obtidas em medidas de magnetometria de amostra vibrante, organizadas por composição e temperatura de calcinação. Os dados das amostras de $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ tratadas em diferentes temperaturas formam o conjunto das Figuras B.1 a B.4 e os dados referentes às amostras do sistema $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ estão representados pelas Figuras de B.5 a B.8:

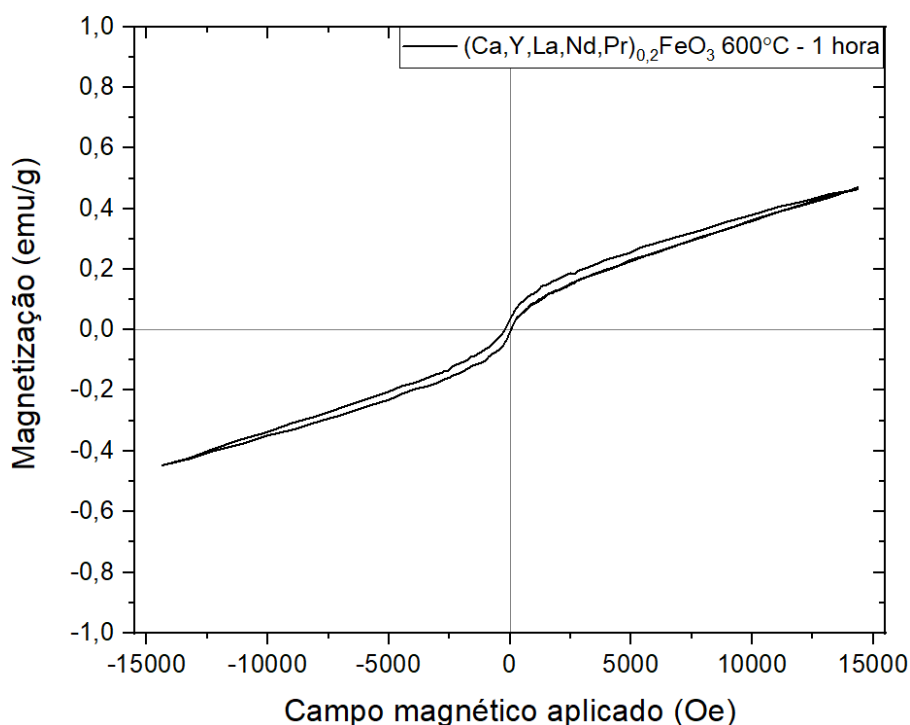


Figura B.1: Curva de histerese obtida via magnetometria de amostra vibrante da amostra $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 600 °C por uma hora, no intervalo de $-15.000 \text{ Oe} \leq H \leq 15.000 \text{ Oe}$.

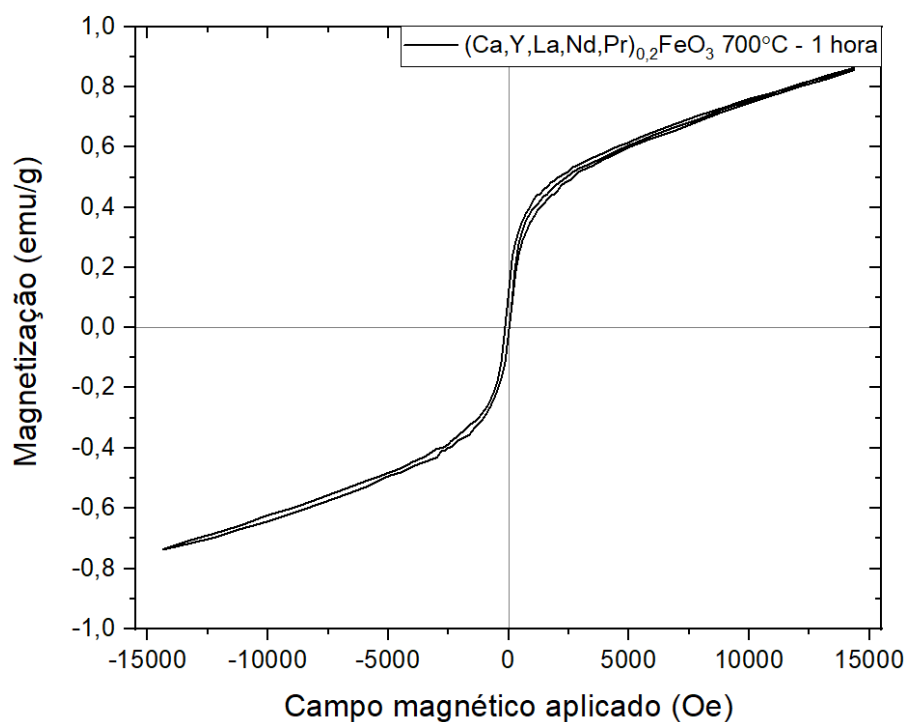


Figura B.2: Curva de histerese obtida via magnetometria de amostra vibrante da amostra $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0.2}FeO_3$ calcinada a 700 °C por uma hora, no intervalo de $-15.000 \text{ Oe} \leq H \leq 15.000 \text{ Oe}$.

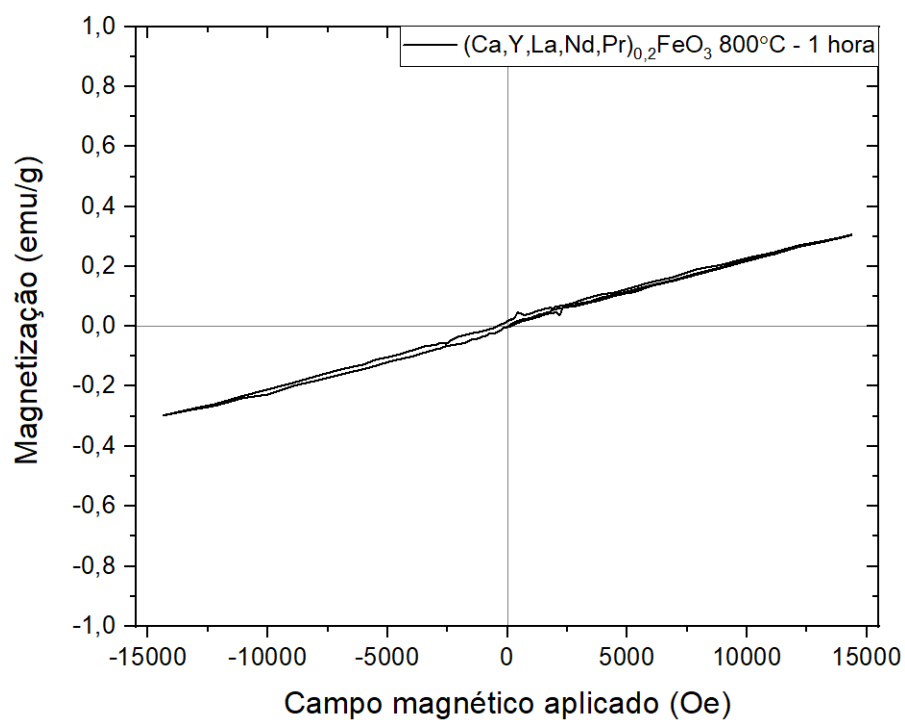


Figura B.3: Curva de histerese obtida via magnetometria de amostra vibrante da amostra $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0.2}FeO_3$ calcinada a 800 °C por uma hora, no intervalo de $-15.000 \text{ Oe} \leq H \leq 15.000 \text{ Oe}$.

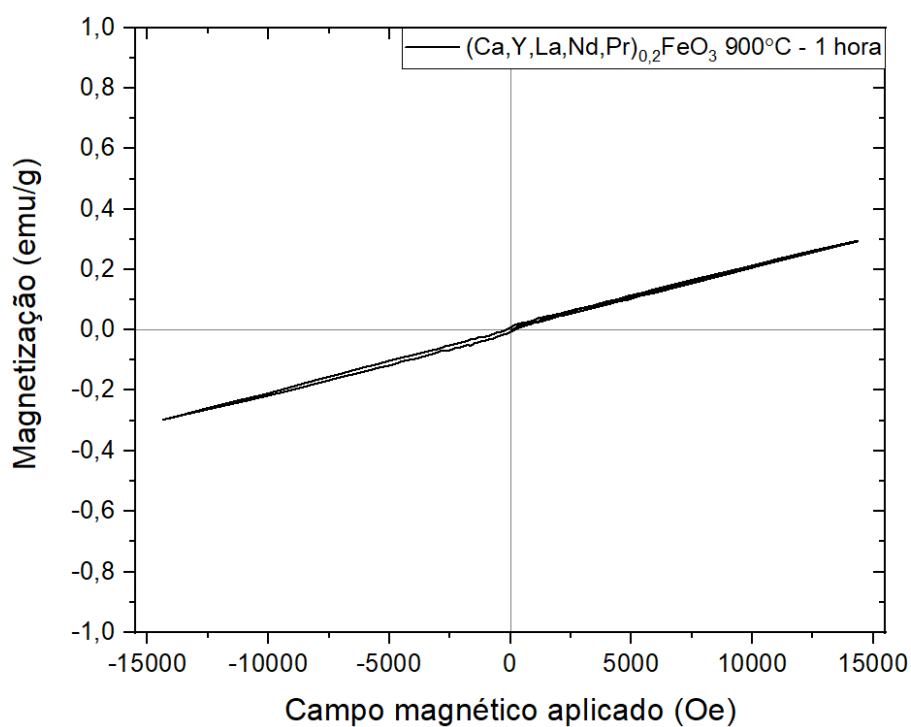


Figura B.4: Curva de histerese obtida via magnetometria de amostra vibrante da amostra $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0.2}FeO_3$ calcinada a 900 °C por uma hora, no intervalo de $-15.000 \text{ Oe} \leq H \leq 15.000 \text{ Oe}$.

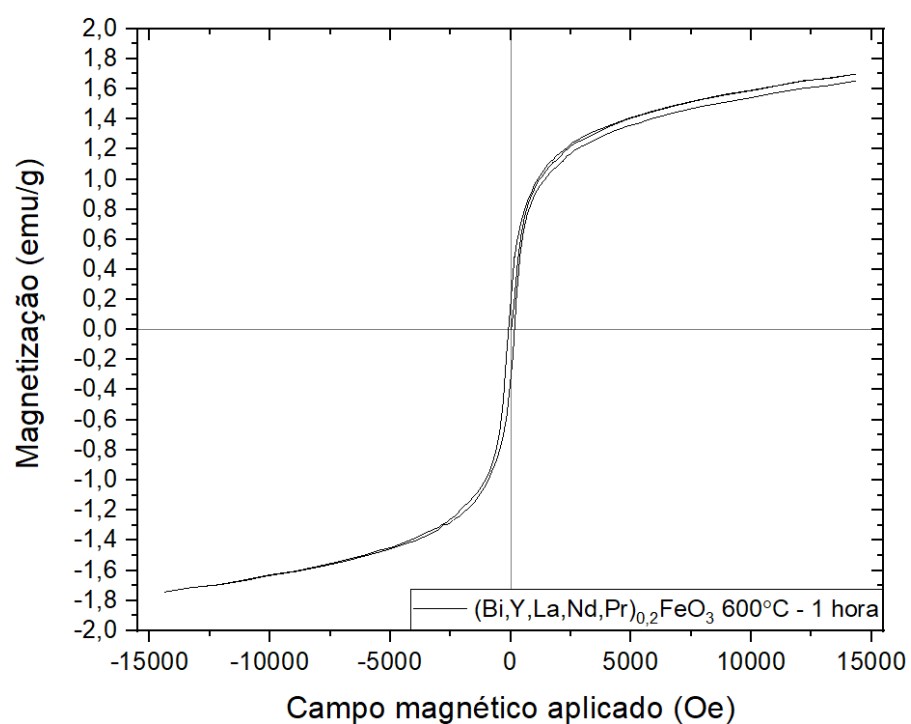


Figura B.5: Curva de histerese obtida via magnetometria de amostra vibrante da amostra $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0.2}FeO_3$ calcinada a 600 °C por uma hora, no intervalo de $-15.000 \text{ Oe} \leq H \leq 15.000 \text{ Oe}$.

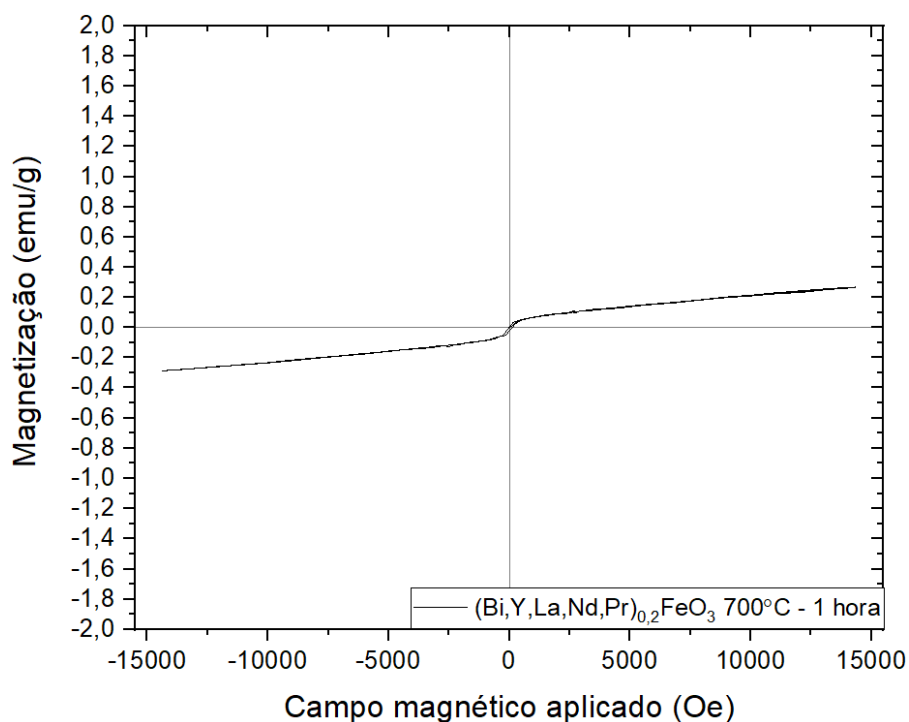


Figura B.6: Curva de histerese obtida via magnetometria de amostra vibrante da amostra $(\text{Bi,Y,La,Nd,Pr})_{0.2}\text{FeO}_3$ calcinada a 700 °C por uma hora, no intervalo de $-15.000 \text{ Oe} \leq H \leq 15.000 \text{ Oe}$.

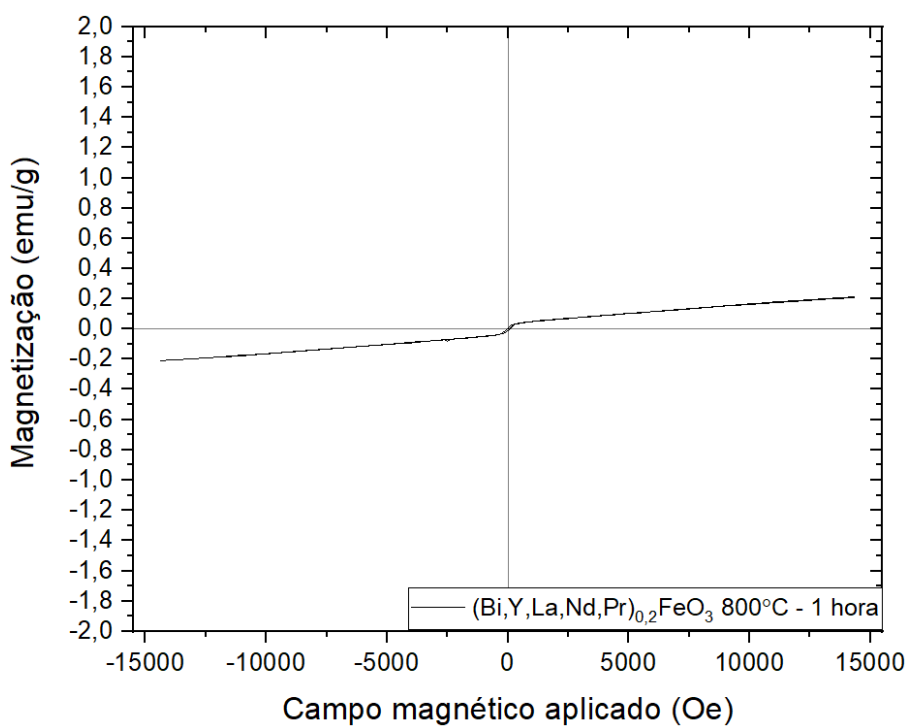


Figura B.7: Curva de histerese obtida via magnetometria de amostra vibrante da amostra $(\text{Bi,Y,La,Nd,Pr})_{0.2}\text{FeO}_3$ calcinada a 800 °C por uma hora, no intervalo de $-15.000 \text{ Oe} \leq H \leq 15.000 \text{ Oe}$.

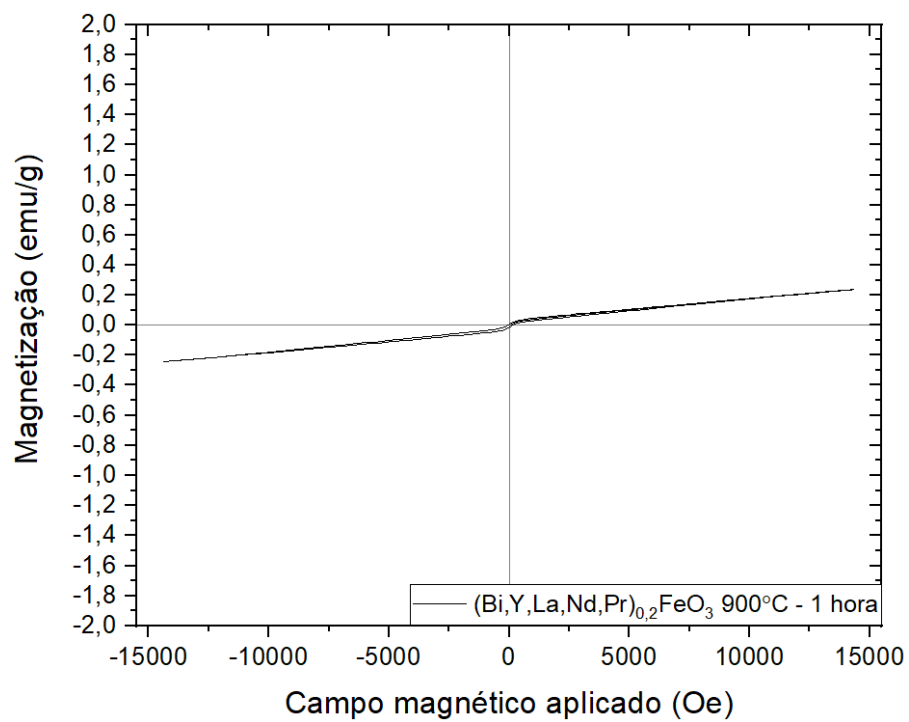


Figura B.8: Curva de histerese obtida via magnetometria de amostra vibrante da amostra $(\text{Ca}, \text{Y}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr})_{0.2}\text{FeO}_3$ calcinada a 900 °C por uma hora, no intervalo de $-15.000 \text{ Oe} \leq H \leq 15.000 \text{ Oe}$.

Apêndice C

Espectroscopia de raios X por dispersão de energia

Todos os mapas elementares de distribuição de cátions obtidos nas análises de espectroscopia de raios X por dispersão de energia estão dispostos neste Apêndice entre as figuras [C.1](#) a [C.8](#), ordenados pela composição, temperatura de tratamento e tipo de elemento, com Fe, Y, La, Nd e Pr correspondendo aos de cores laranja, anil, rosa, roxo e verde, respectivamente, enquanto cálcio e bismuto foram deliberadamente representados como amarelo, para facilitar a visualização:

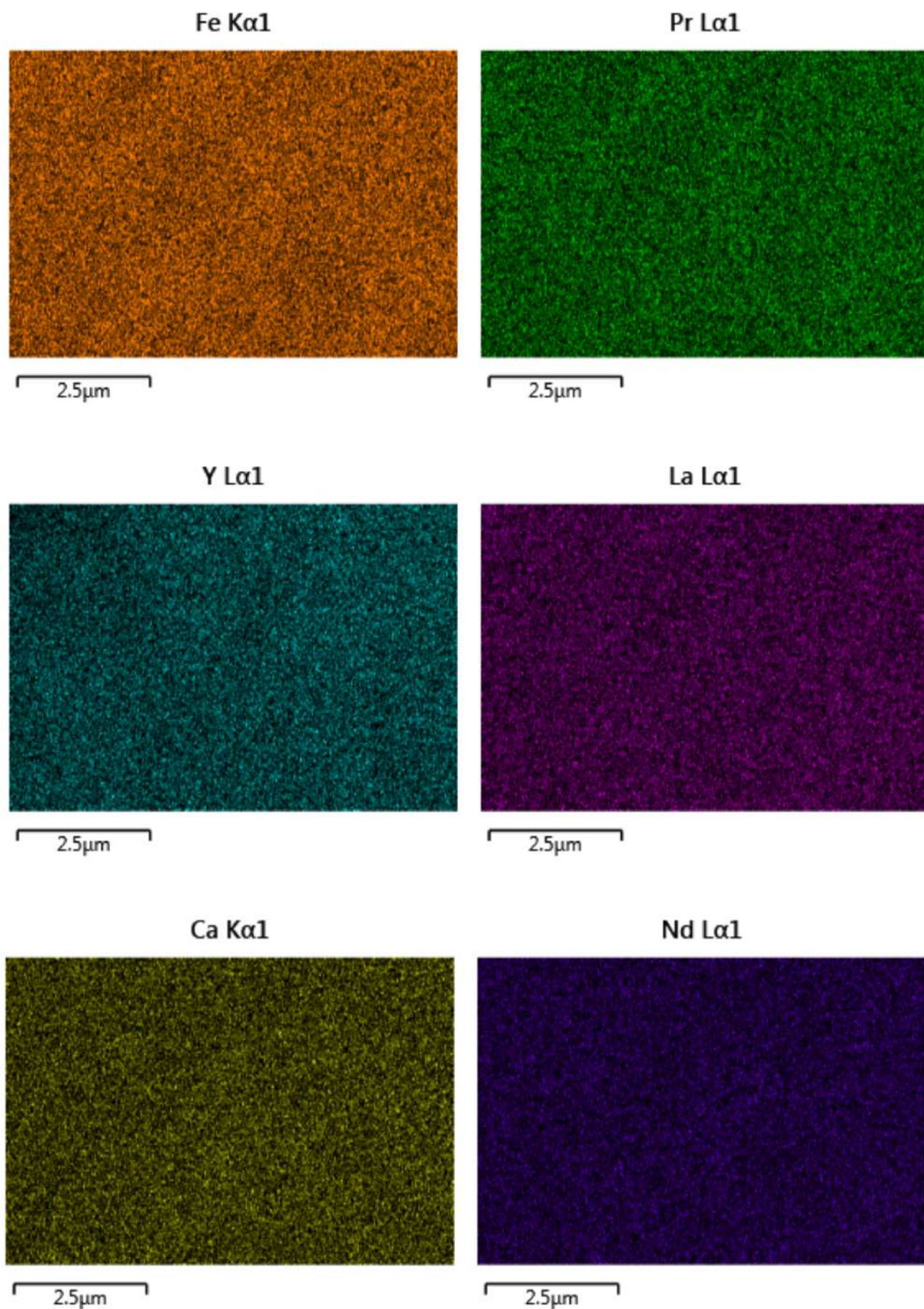


Figura C.1: Mapas de distribuição elementares, com ampliação de 60.000 vezes, dos cátions Fe, Ca, Y, La, Nd e Pr avaliados na amostra do sistema $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 600 °C por uma hora.

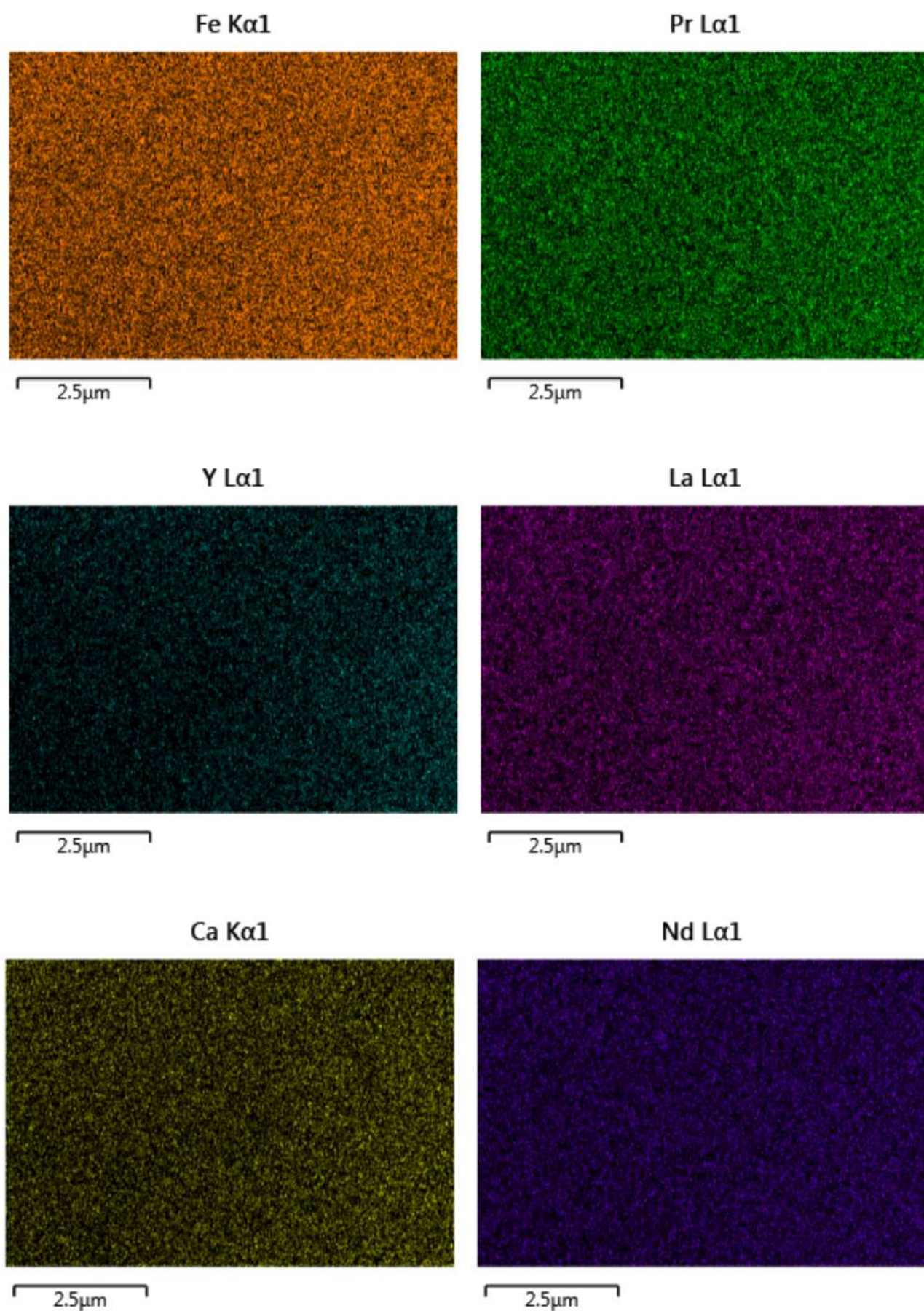


Figura C.2: Mapas de distribuição elementares, com ampliação de 60.000 vezes, dos cátions Fe, Ca, Y, La, Nd e Pr avaliados na amostra do sistema $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 700 °C por uma hora.

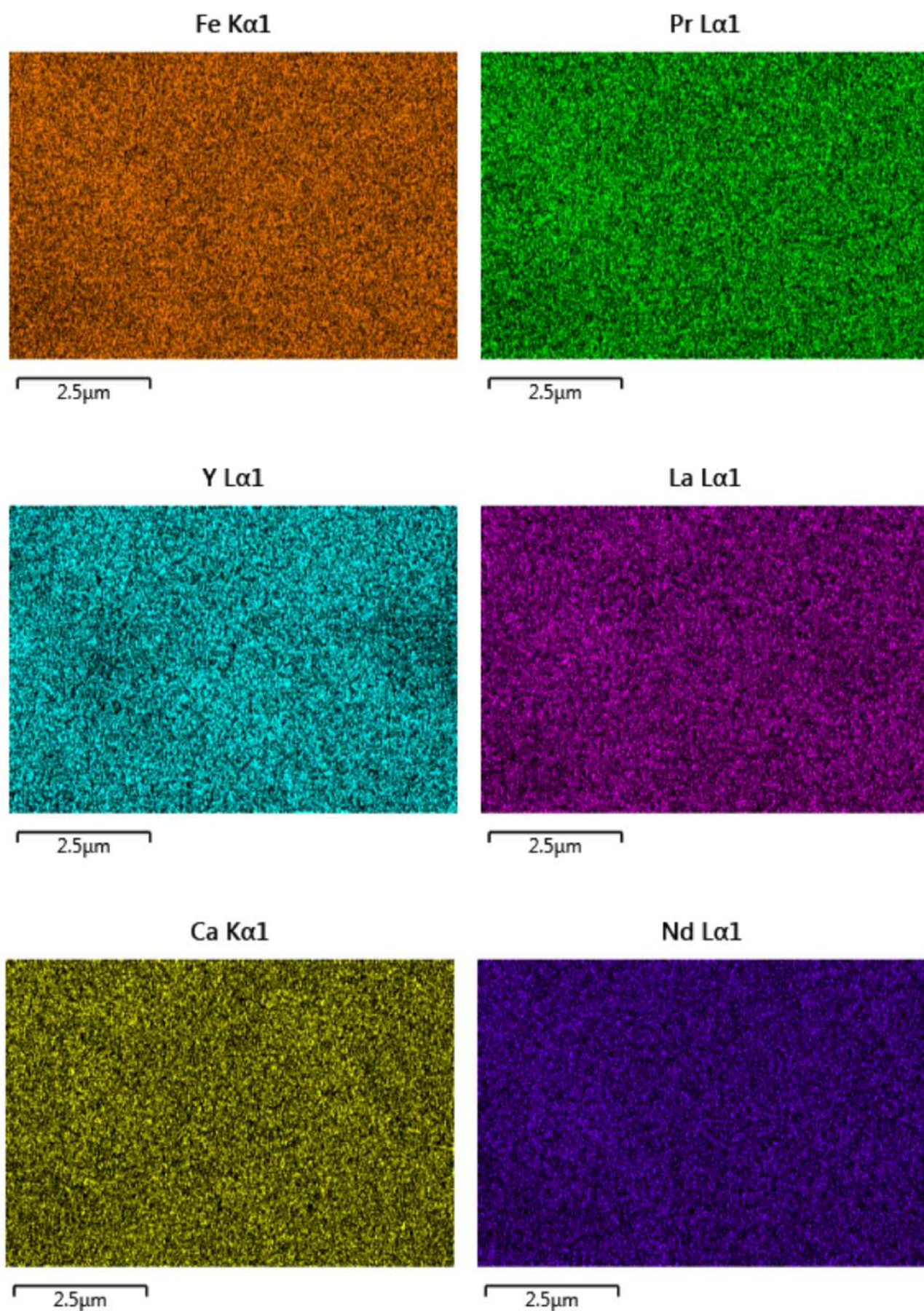


Figura C.3: Mapas de distribuição elementares, com ampliação de 60.000 vezes, dos cátions Fe, Ca, Y, La, Nd e Pr avaliados na amostra do sistema $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 800 °C por uma hora.

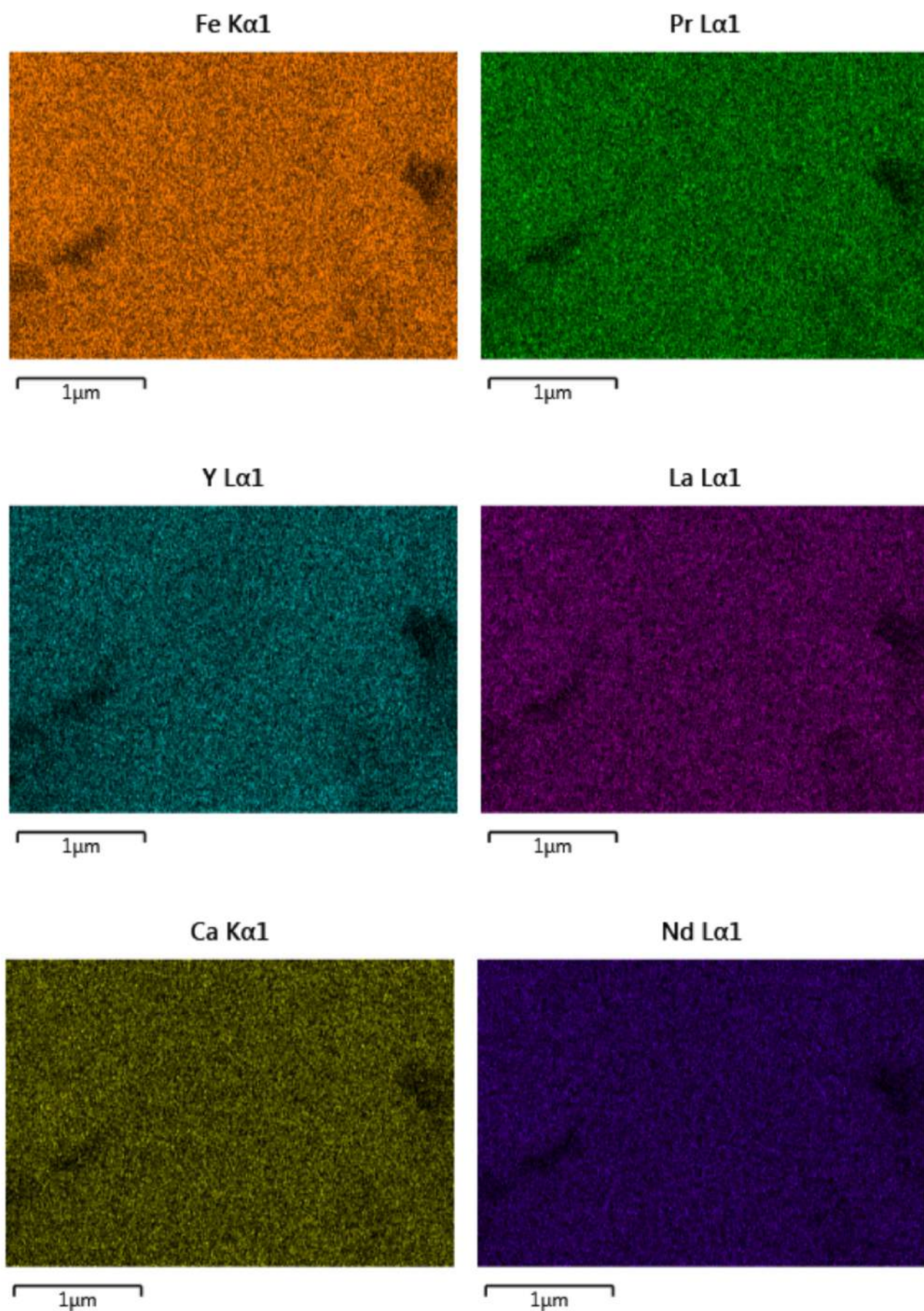


Figura C.4: Mapas de distribuição elementares, com ampliação de 90.000 vezes, dos cátions Fe, Ca, Y, La, Nd e Pr avaliados na amostra do sistema $(Ca, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 900 °C por uma hora.

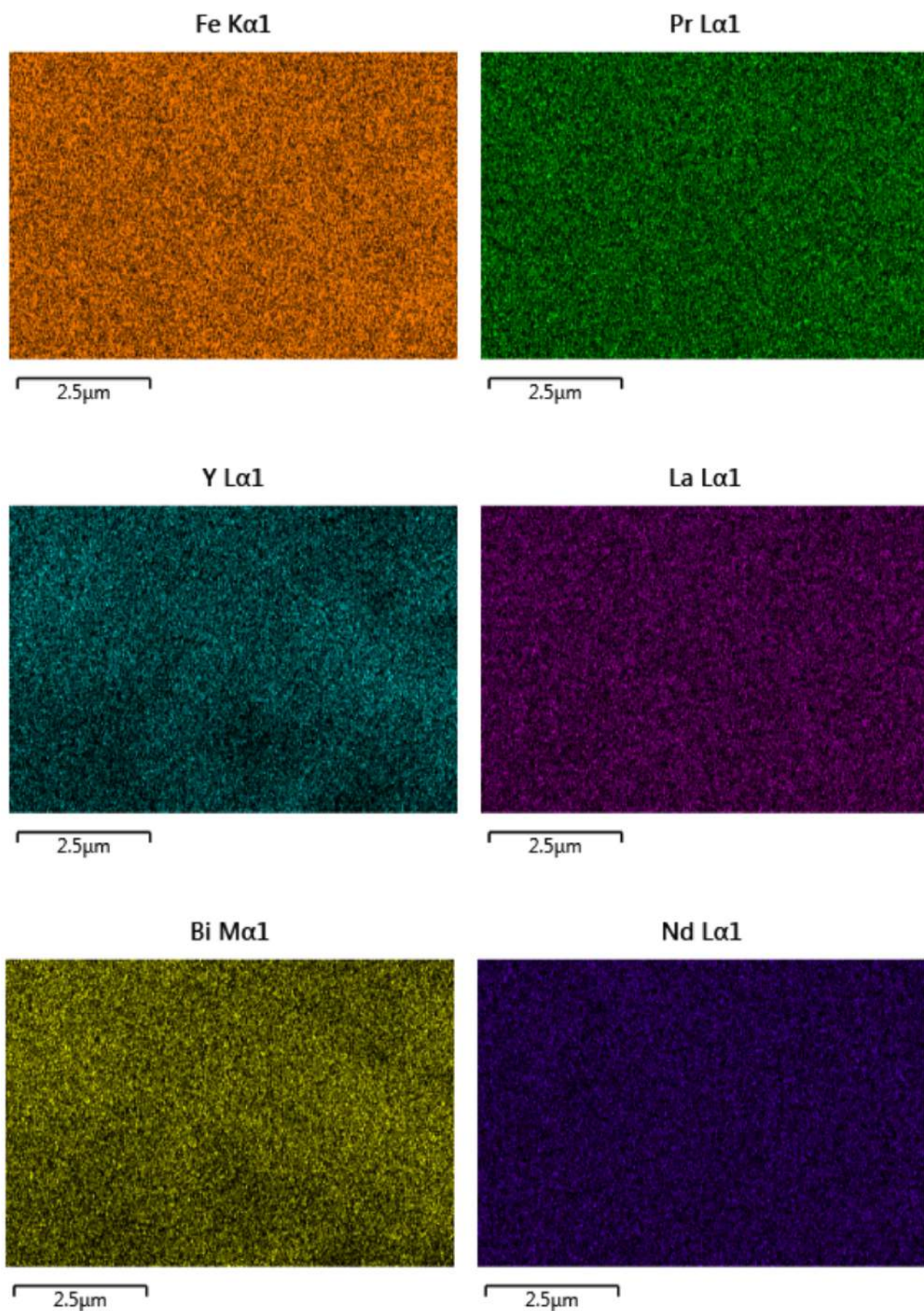


Figura C.5: Mapas de distribuição elementares, com ampliação de 60.000 vezes, dos cátions Fe, Ca, Y, La, Nd e Pr avaliados na amostra do sistema $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 600 °C por uma hora.

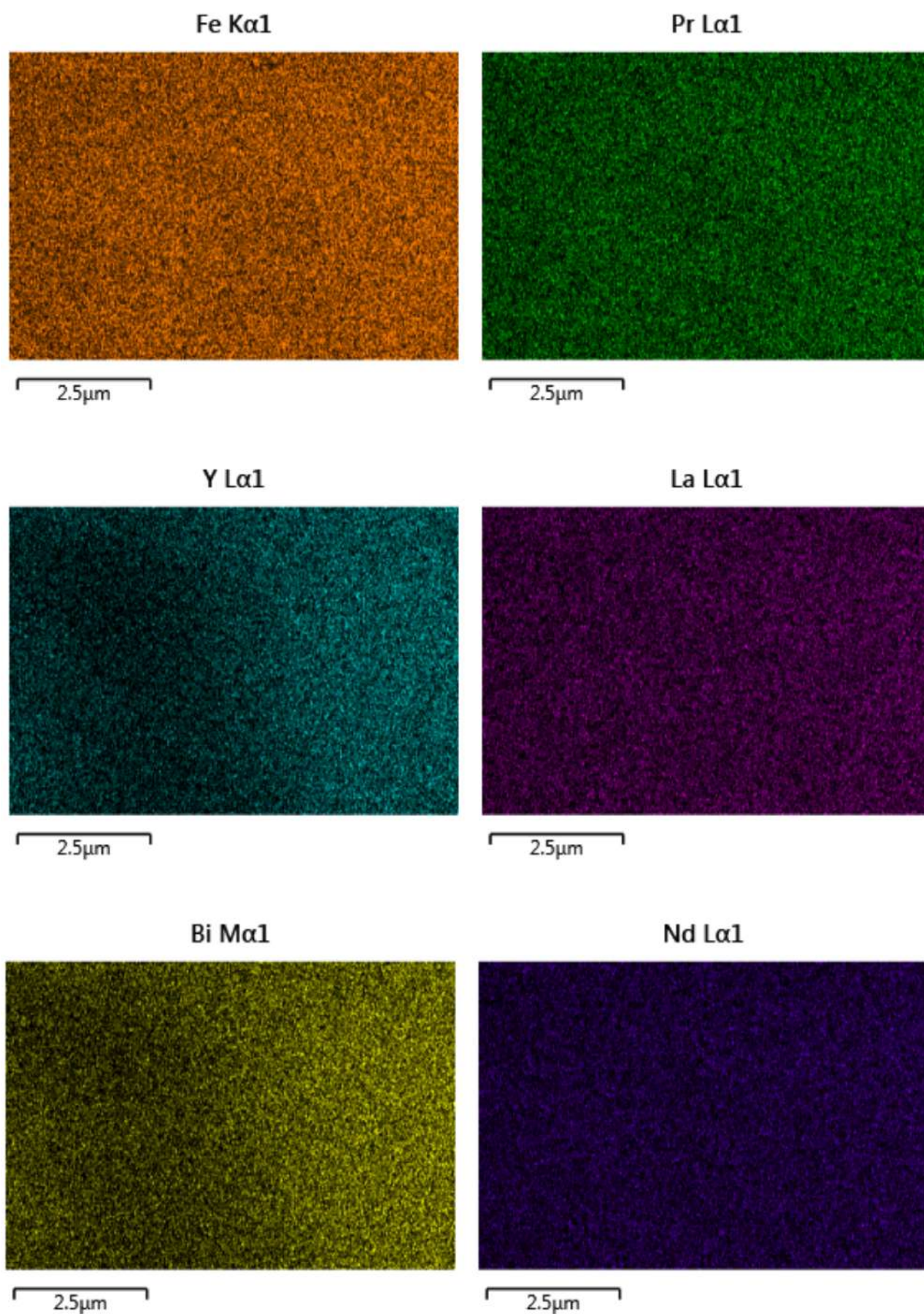


Figura C.6: Mapas de distribuição elementares, com ampliação de 60.000 vezes, dos cátions Fe, Ca, Y, La, Nd e Pr avaliados na amostra do sistema $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 700 °C por uma hora.

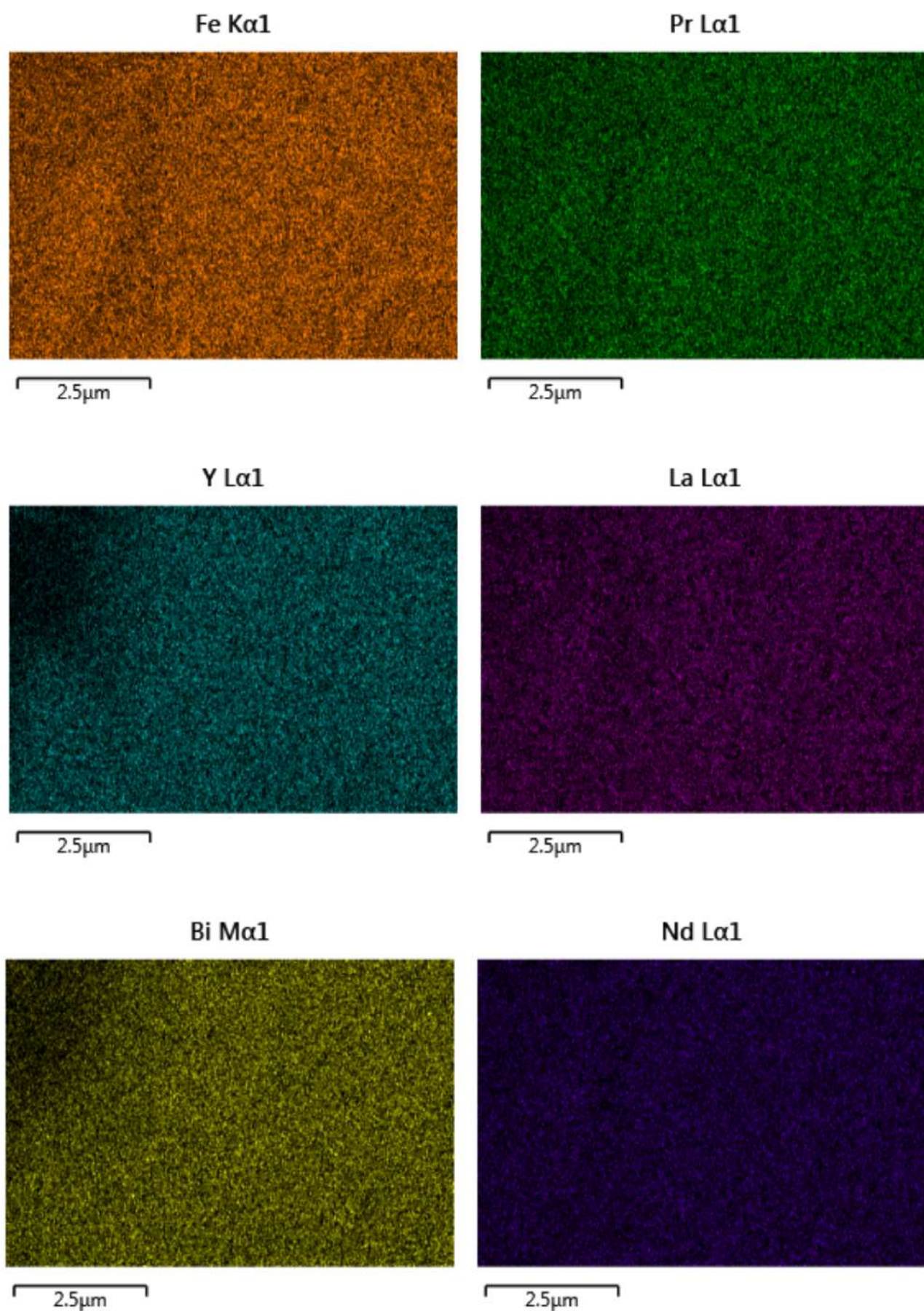


Figura C.7: Mapas de distribuição elementares, com ampliação de 60.000 vezes, dos cátions Fe, Ca, Y, La, Nd e Pr avaliados na amostra do sistema $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 800 °C por uma hora.

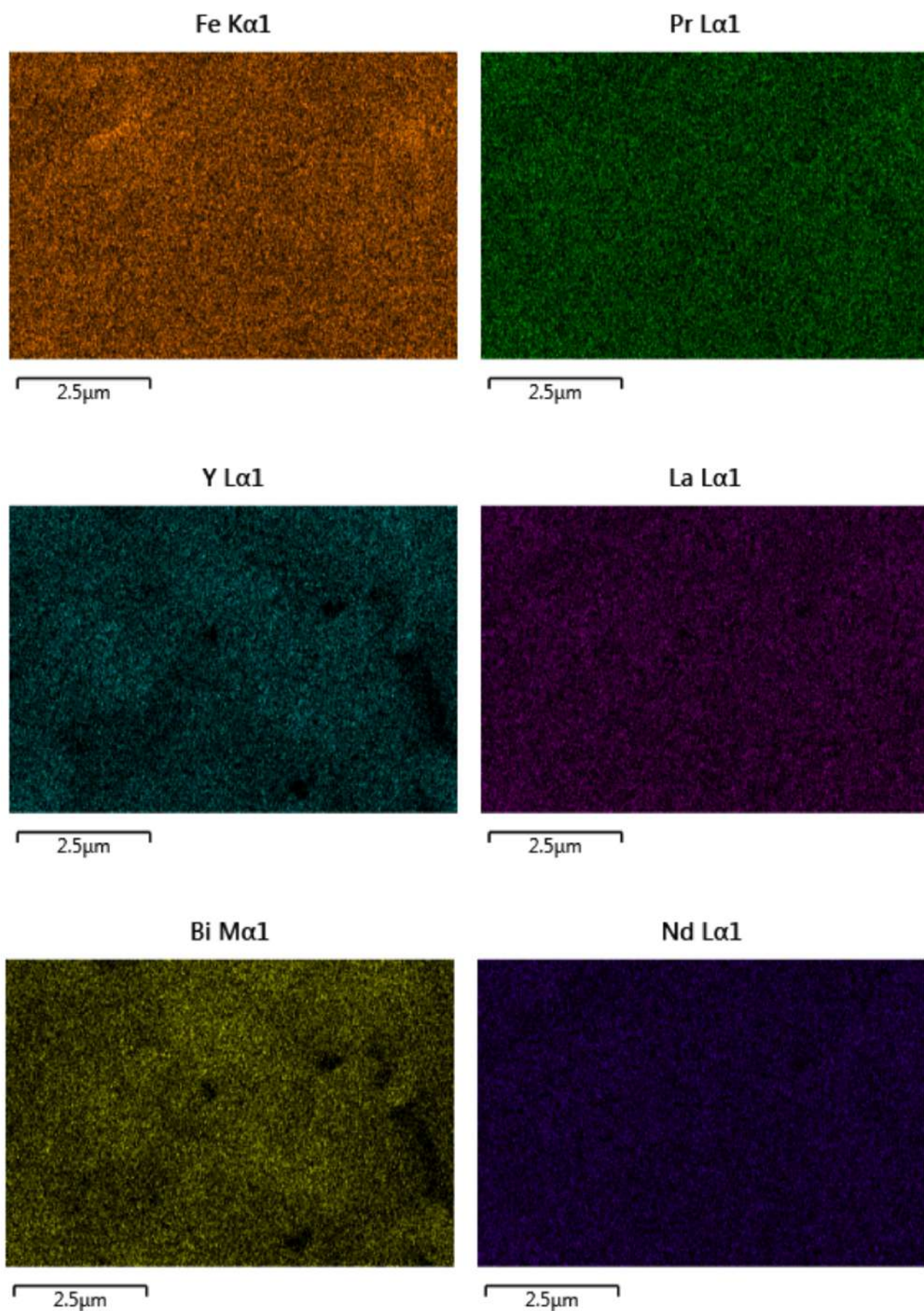


Figura C.8: Mapas de distribuição elementares, com ampliação de 60.000 vezes, dos cátions Fe, Ca, Y, La, Nd e Pr avaliados na amostra do sistema $(Bi, Y, La, Nd, Pr)_{0,2}FeO_3$ calcinada a 900 °C por uma hora.