



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS – UFAM

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E

ENGENHARIA DE MATERIAIS – PPGCEM



**Caracterização de cerâmicas complexas dos sistemas Sm_3NbO_7 , $\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ e SmXO_3
($\text{X} = \text{Cr}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$) sintetizadas por moagem mecânica de alta energia**

CAMILA DA COSTA PINTO

MANAUS

2020

CAMILA DA COSTA PINTO

**Caracterização de cerâmicas complexas dos sistemas Sm_3NbO_7 , $\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ e SmXO_3
($\text{X} = \text{Cr}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$) sintetizadas por moagem mecânica de alta energia**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Michielon de Souza

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

P659c Pinto, Camila da Costa
Caracterização de cerâmicas complexas dos sistemas Sm_3NbO_7 , $\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ e SmXO_3 ($X = \text{Cr}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$) sintetizadas por moagem mecânica de alta energia. / Camila da Costa Pinto . 2020
100 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Sérgio Michielon de Souza
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -
Universidade Federal do Amazonas.

1. Difração de Raios X. 2. Moagem Mecânica. 3. Elementos Terras Raras. 4. Perovskitas. I. Souza, Sérgio Michielon de. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

CAMILA DA COSTA PINTO

**Caracterização de cerâmicas complexas dos sistemas Sm_3NbO_7 , $\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ e SmXO_3
(X = Cr, Co, Fe, Mn) sintetizadas por moagem mecânica de alta energia**

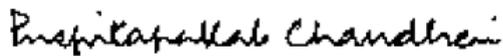
Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Aprovada em 31 de Julho de 2020.

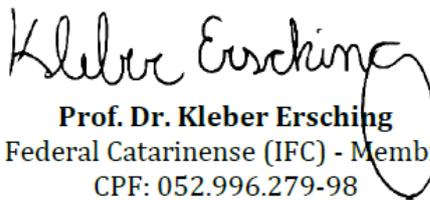
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Sérgio Michielon de Souza (Orientador e Presidente)
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM)



Prof. Dr. Puspitapallab Chaudhuri
Universidade Federal do Amazonas (UFAM)



Prof. Dr. Kleber Ersching
Instituto Federal Catarinense (IFC) - Membro Externo
CPF: 052.996.279-98

Dedico este trabalho à minha paciente família: esposo, irmã, pai, mãe e irmão; ao caro orientador e aos diversos amigos. Ciência não se faz sozinho.

Por fim, dedico aos poucos elementos essenciais para este trabalho: às amizades, à cafeína, à empolgação e à música.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a FAPEAM, que viabilizou esta pesquisa por meio do projeto “Síntese de Materiais Nanoestruturados a base de Terras Raras e Minerais Extraídos na Região Amazônica”. Também agradeço ao CNPq e UFAM pela estrutura de pesquisa, e aos laboratórios em que foram realizadas medidas para este trabalho: LabMat – UFAM, LAMAC – UFAM, LSCN – IFAM e LaMatE – UFSC.

Isolada em casa devido à pandemia do COVID-19, as reflexões do que ser grato são expandidas. O companheirismo sempiterno, e às vezes silencioso, de quem também enfrentava (ou já tinha vencido) o complexo processo de retomar os estudos no mestrado, ou mesmo de quem simplesmente estava torcendo por mim, por reconhecer nisto a importância deste retorno à vida acadêmica. Gratidão pela oportunidade e apoio familiar (Leo, Mônica, Mãe, Pai, Luciano, Yuri, Rodrigo, Monick) e de inúmeros amigos (Adrya, Patty, e tantos professores: Estevão, Elisa, Frederico, Vânia, José Costa) para, enfim, cursar um mestrado, retomando o lado acadêmico que tanto prezo. Gratidão pelas amizades, experiências, aprendizados dos colegas de laboratório (Aécio, André, Benjamin, Izaura, Larissa, Leonardo, Manuela, Miécio, Mitsuo, Pâmela, Querem, Roberta) e de curso (Alexandra, Rosane, tantos nomes! Mas em especial à pequena família que se formou na viagem para a SBPMat: Ana, Augusto, Bruna, Ítalo, Jorge, Juliana, Matheus Biondo e Tequinho, Sabrina). Ao meu caro colega de projeto, Darbens, que tanto trabalhou comigo em algumas das amostras deste projeto. Um agradecimento especial aos professores que se tornaram grandes amigos (Edgar, Pedro, Daniela, Renato, Angsula, Puspito, Marcos Marques): sem vocês, eu não estaria aqui. Destaco o apoio ímpar do guru-coach-quântico, orientador, psicólogo, chefe e amigo que foi o Prof Sérgio Michielon: sua visão, tranquilidade e fleuma, me fizeram entender que “controle é uma ilusão” e que “a natureza não segue o teórico”, mas ainda assim podemos nos divertir no processo de fazer ciência.

Muitas escolhas difíceis culminaram em, por fim, conseguir concluir este prazeroso, ainda que muito difícil, processo de obtenção do título de mestre. E depois de gastar o verbo em tantos projetos, cursos, viagens, eventos e até artigos (quem diria!), parece que agora me faltam palavras para definir bem tudo e todos que sou grata. Neste momento de isolamento, porém, fica ainda mais claro o que mais faz falta no meio de todo este isolamento social é aquilo pelo qual sou mais grata: o companheirismo e a presença de todas as pessoas que fizeram parte neste processo, foram pacientes comigo e não me permitiram titubear.

Ainda que negligencie alguns nomes, agradeço a toda a equipe do LabMat, cujo incentivo ímpar me fez conseguir, com minhas naturais dificuldades, enfim concluir este processo. Sua amizade e companheirismo me permitiram realmente encontrar mais um lar. Obrigada.

Refletindo sobre o processo, transbordam meus sentimentos de poder, no futuro, compartilhar com outros a alegria de também alcançar este título, e por isto gostaria de seguir até o doutorado. Por esta perspectiva futura, também sou grata. Enfim, são tantos sentimentos que mesmo a mim, prolixa nata, faltam palavras. Volto então aos agradecimentos mais simples: às amizades, à cafeína, à empolgação e à música.

“...In my own funny ways I find I learn much more”

Gentle Giant

RESUMO

Foram investigadas por medidas de difração de raios x *ex situ* (DRX) e método de Rietveld o mecanismo de formação de cerâmicas complexas a partir da combinação de óxido de samário (Sm_2O_3) com metais de alta pureza ($X = \text{Sn}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Nb}, \text{Ta}$) submetidas a moagem mecânica de alta energia. Foram obtidas perovskitas para $X = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co}$, piroclorita $\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ para $X = \text{Sn}$ e para $X = \text{Nb}$ uma estrutura do tipo fluorita defeituosa (Sm_3NbO_7) sintetizada pela primeira vez por moagem mecânica, sem tratamento térmico. A estabilidade térmica da fluorita defeituosa foi investigada por calorimetria diferencial de varredura combinadas com tratamento térmico, DRX e espectroscopia Raman.

Palavras chaves: Difração de Raios X, Moagem Mecânica, Elementos Terras Raras, Perovskitas.

ABSTRACT

Ex situ x-ray diffraction (XRD) and Rietveld method investigated the kinetics of complex ceramics formation by combining samarium oxide (Sm_2O_3) with high purity metals ($X = \text{Sn, Mn, Fe, Cr, Co, Nb, Ta}$) subjected to high energy mechanical alloying. Perovskites were obtained for $X = \text{Mn, Fe, Cr, Co}$, pyrochlorite $\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ for $X = \text{Sn}$ and for $X = \text{Nb}$ a defect fluorite-type structure (Sm_3NbO_7) synthesized for the first time through mechanical alloying, without thermal treatment. The thermal stability of the defect fluorite was investigated by differential scanning calorimetry combined with heat treatment, XRD and Raman spectroscopy.

Keywords: X-ray diffraction, Mechanical Alloying, Rare Earth Elements, Perovskites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Perovskitas cúbicas, ortorrômbricas e tetragonais, conforme fator geométrico. (alterado de [25] e [26]).....	20
Figura 2 – Similaridades entre fluorita (esquerda) e pirocloritas (direita) [46].....	24
Figura 3 – Diagrama de fases a partir de samário, nióbio e oxigênio segundo cálculos DFT do OQMD [90], mostrando as fórmulas químicas das fases estáveis.	35
Figura 4 – Difratoograma experimental do precursor de nióbio sobreposto aos padrões calculados pelo CIF de Nb e NbO.	36
Figura 5 – Difratoograma experimental do precursor de óxido de samário sobreposto aos padrões calculados pelo CIF de Sm ₂ O ₃ e Sm(OH) ₃	37
Figura 6 – Cella unitária do a) Sm ₂ O ₃ e do Sm(OH) ₃	38
Figura 7 – Padrões de DRX mostrando a evolução estrutural em função da moagem da amostra obtida na combinação dos precursores de Sm ₂ O ₃ e Nb.	39
Figura 8 – Refinamento de Rietveld com quantificação de fases aos 30' de moagem.	41
Figura 9 – Refinamento Rietveld das medidas de difração de raios X aos a) 60' e b)180' de moagem.....	41
Figura 10 – Refinamento de Rietveld das amostras aos a) 300', b)420' e 540' de moagem.	42
Figura 11 – Refinamento de Rietveld da amostra com 420' de moagem.....	43
Figura 12 – Refinamento de Rietveld da amostra 780' de moagem.....	44
Figura 13 – Difratoograma experimental da amostra de Sm ₃ NbO ₇ aos 1020' de moagem sobreposto ao aos padrões calculados pelo CIF de Rooksby [98].....	44
Figura 14 – Refinamento de Rietveld da amostra 1020'	45
Figura 15 – Cella unitária da Sm ₃ NbO ₇ , mostrando as distâncias interatômicas dos átomos.....	46

Figura 16 – Medidas calorimétricas da amostra de Sm_3NbO_7 moído por 1020'	47
Figura 17 – Difratoograma das amostras moída (verde) e que foram sujeitas aos tratamentos térmicos em 800 (vermelho) e 1100 (preto) °C. Detalhe mostrando planos deslocados.....	48
Figura 18 – Refinamento de Rietveld da amostra de Sm_3NbO_7 tratada termicamente a 800 °C	49
Figura 19 – Refinamento de Rietveld da amostra de Sm_3NbO_7 tratada termicamente a 1100 °C	50
Figura 20 – Ajuste linear do FWHM pelo modelo de Williamson-Hall para estimar a isotropia da estrutura da amostra a) moída por 1020', b) tratada termicamente em 800 °C e c) em 1100 °C. d) Representação tridimensional da superfície de tensores de microdeformação da amostra moída por 1020'	52
Figura 21 – Espectroscopia Raman da amostra de Sm_3NbO_7 moída (preto) e tratada termicamente a 1100°C (azul)	54
Figura 22 – Comparação dos espectrogramas Raman do precursor de Sm_2O_3 e a amostra de Sm_3NbO_7 tratada termicamente	55
Figura 23 – Espectrograma Raman da amostra de Sm_3NbO_7 moída por 1020'	56
Figura 24 – Espectrograma Raman da amostra de Sm_3NbO_7 tratada termicamente a 1100°C	56
Figura 25 – Padrões de difração de raios x em função do tempo de moagem do SmCoO_3	59
Figura 26 – Diagrama de fases a partir de samário, cobalto e oxigênio segundo cálculos DFT do OQMD	60
Figura 27 – Difratoograma experimental da mistura de precursores para a obtenção do SmCoO_3 , sobreposto aos padrões calculados pelo CIF de polimorfos de Sm_2O_3 , de $\text{Sm}(\text{OH})_3$ e Co metálico.....	61
Figura 28 – Refinamento de Rietveld da amostra SmCoO_3 às 24h de moagem	62

Figura 29 – Termograma da amostra de SmCoO_3 submetida a 24h de moagem.	62
Figura 30 – Refinamento de Rietveld da amostra SmCoO_3 às 24h de moagem com tratamento térmico de 450°C por uma hora.	63
Figura 31 – Refinamento de Rietveld da amostra SmCoO_3 às 24h de moagem com tratamento térmico de 1100°C por uma hora.	64
Figura 32 – Padrões de difração de raios x em função do tempo de moagem do SmCrO_3	65
Figura 33 – Diagrama de fases a partir de samário, cromo e oxigênio segundo cálculos DFT do OQMD	65
Figura 34 – Padrão de difração de raios x dos precursores da amostra de SmCrO_3 , demonstrando contribuição do grafite usado com orientação	66
Figura 35 – Difratoograma experimental da mistura de precursores para a obtenção do SmCrO_3 , sobreposto aos padrões calculados pelo CIF de Sm_2O_3 e Cr metálico.	67
Figura 36 – Refinamento de Rietveld da amostra SmCrO_3 às 16h de moagem	68
Figura 37 – Refinamento de Rietveld da amostra SmCrO_3 com tratamento térmico de 1100°C	68
Figura 38 – Padrões de difração de raios x em função do tempo de moagem do SmMnO_3	69
Figura 39 – Diagrama de fases a partir de samário, manganês e oxigênio segundo cálculos DFT do OQMD	70
Figura 40 – Difratoograma experimental da mistura de precursores para a obtenção do SmMnO_3 , sobreposto aos padrões calculados pelo CIF de polimorfos de Sm_2O_3 e Mn.....	70
Figura 41 – Refinamento de Rietveld da amostra SmMnO_3 às 23h de moagem.....	72
Figura 42 – Padrões de difração de raios x em função do tempo de moagem do SmFeO_3	74

Figura 43 – Diagrama de fases a partir de samário, ferro e oxigênio segundo cálculos DFT do OQMD	74
Figura 44 – Difratoograma experimental da mistura de precursores para a obtenção do SmFeO_3	75
Figura 45 – Refinamento de Rietveld da amostra SmFeO_3 às 23h de moagem	77
Figura 46 – Padrões de difração de raios x em função do tempo de moagem do $\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	78
Figura 47 – Difratoograma experimental da mistura de precursores para a obtenção do $\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, sobreposto aos padrões calculados pelo CIF de polimorfos de Sm_2O_3 e SnO_2	79
Figura 48 – Diagrama de fases a partir de samário, estanho e oxigênio segundo cálculos DFT do OQMD	80
Figura 49 – Refinamento de Rietveld da amostra $\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ às 16h de moagem, antes do aparecimento da fase contaminante	81
Figura 50 – Padrões de DRX da síntese da amostra 2 de SmNb – Strategic Elements	96
Figura 51 – Espectrograma de fluorescência de raios x da amostra 2 de SmNb	97
Figura 52 – Padrões de DRX da síntese da amostra 3 de SmNb – Sigma Aldrich.....	98
Figura 53 – Termograma da amostra 3 de SmNb – Sigma Aldrich	98
Figura 54 – Difração de raios x acompanhando a moagem de Sm_2O_3 e Ta.....	99
Figura 55 – a) Refinamento de Rietveld e b) DSC da mostra $\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{Ta}$	100
Figura 56 – Tratamentos térmicos e identificação parcial da amostra $\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{Ta}$	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Fatores de tolerância de Goldschmidt obtidos para diversas cerâmicas investigadas neste trabalho	22
Tabela 2 – Parâmetros microestruturais da amostra Sm_3NbO_7 obtidos pelo refinamento de Rietveld.....	40
Tabela 3 – Uso do SLM para cálculo de tamanho de cristalito e microdeformação da amostra de Sm_3NbO_7 moída por 1020’.....	51
Tabela 4 – Cálculo de tamanho de cristalito e microdeformação pelos modelos de Williamson-Hall e Stephens.	53
Tabela 5 – Parâmetros microestruturais da amostra SmCoO_3 obtidos pelo Refinamento de Rietveld.....	59
Tabela 6 – Parâmetros microestruturais da amostra SmCrO_3 obtidos pelo refinamento de Rietveld.....	66
Tabela 7 – Parâmetros microestruturais da amostra SmMnO_3 obtidos pelo Refinamento de Rietveld.....	71
Tabela 8 – Parâmetros microestruturais da amostra SmFeO_3 obtidos pelo refinamento de Rietveld.....	75
Tabela 9 – Parâmetros microestruturais da amostra $\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ obtidos pelo refinamento de Rietveld.....	79

Sumário

AGRADECIMENTOS	6
RESUMO.....	8
ABSTRACT.....	9
LISTA DE FIGURAS.....	10
LISTA DE TABELAS.....	14
1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS.....	19
2.1 OBJETIVO GERAL.....	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
3.1 CERÂMICAS DO TIPO PEROVSKITAS	20
3.2 CERÂMICAS DO TIPO FLUORITA E PIROCLORITA.....	22
3.3 SÍNTESE POR MOAGEM MECÂNICA DE ALTA ENERGIA	24
3.4 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	26
3.5 MÉTODO DO REFINAMENTO DE RIETVELD	27
3.6 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL - DSC	31
3.7 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN	32
4 MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1 SÍNTESE MECÂNICA	33
4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	33
4.3 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC).....	34

4.4	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	34
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
5.1	Sistema Sm_3NbO_7.....	35
5.1.1	ESTEQUIOMETRIA E PRECURSORES Sm_2O_3 E Nb METÁLICO	36
5.1.2	Síntese do Sm_3NbO_7	38
5.1.3	CALORIMETRIA E TRATAMENTO TÉRMICO.....	46
5.1.4	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	53
5.2	AS PEROVSKITAS NA FORMA SmXO_3 (X = Co, Cr, Mn, Fe).....	58
5.2.1	Sistema SmCoO_3	58
5.2.1	Sistema SmCrO_3	64
5.2.1	Sistema SmMnO_3	69
5.2.1	Sistema SmFeO_3	73
5.3	A PIROCLORITA NA FORMA $\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$.....	78
6	CONCLUSÃO	82
7	TRABALHOS FUTUROS.....	83
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84
9	ANEXO I.....	96
9.1	Sm_2O_3 + Nb – Amostra 2 e 3 e os polimorfismos do ortoniofato de samário	96
9.2	A combinação do Sm_2O_3 + Ta.....	99

1 INTRODUÇÃO

Os Elementos de Terras Raras (ETRs), em um total de 17 elementos - 15 pertencentes à família dos lantanídeos somados ao ítrio e escândio, estão abundantemente presentes no Brasil [1]. Nem todos os elementos compreendidos neste grupo são necessariamente “raros”, sendo possível encontrá-los em abundância na natureza (como o cério por exemplo) [2]. Outros elementos são mais preciosos e de uso notoriamente fino, como em aplicações de eletrônica de precisão (európio por exemplo) [3]. Porém muitos dos minérios de terras raras possuem outros elementos em seus cristais ocupando sítios similares e/ou interstícios, o que dificulta relativamente o isolamento (separação) dos átomos de terra rara em si, o que se torna uma dificuldade tecnológica [1,2]. Entre as muitas potencialidades mineralógicas do estado do Amazonas, há também locais de exploração mineral notoriamente conhecidos por serem possuidores de ETRs não lavrados tampouco comercializados [1,4]. A combinação de ETRs com outros materiais encontrados no estado pode ser um motivador para incentivar a metalurgia regional, como a incorporação de óxidos de nióbio, tântalo, estanho, ferro e outros metais. Portanto, estudar ligas compostas de ETRs e outros metais abre uma perspectiva particularmente interessante do ponto de vista científico e tecnológico. Os niobatos e tantalatos, por exemplo, possuem inerentemente as mais variadas aplicações, suscitando a curiosidade científica para a investigação de rotas de obtenção e novas aplicações. Entre algumas delas, destaca-se:

- Uso como cintiladores, detectores de Cherenkov, dispositivos opto-acústicos e material *host* para lasers de estado sólido [5];
- Aumento da performance de células solares [6];
- Material de recobrimento de superfícies enquanto barreira térmica [7];
- Amplas aplicações em sistemas de comunicação de satélite, além de propriedades de altas constantes dielétricas, propriedades eletro-ópticas, fotoelásticas, fotocatalíticas e luminescentes [8];
- Aplicações estratégicas como cintiladores densos, rápidos e brilhantes para alta energia, além de dispositivos de diagnóstico médico e triagem e segurança [9].

Por vezes chamados de óxidos complexos [10], materiais complexos [11] ou cerâmicas complexas [12], estas ligas ternárias sintéticas são compostas por cátions de terras raras combinados a outros metais (por sua vez cercados de ânions de oxigênio). Desta forma, podem possuir uma série de propriedades desejáveis que, como se sabe, terão estrita relação com seu

arranjo estrutural, por sua vez também muito influenciados pelo processo de síntese [13]. Desta forma, estudar os possíveis tipos estruturais* que podem ser formados é de grande interesse na investigação científica. Assim, torna-se estratégico encontrar novas rotas de obtenção para materiais tecnológicos críticos. [14]

A técnica de moagem de alta energia para sínteses de novas ligas tem potencial de promover transformações químico-estruturais fora do equilíbrio termodinâmico e, portanto, materiais inéditos [15]. Além disso a técnica mitiga impactos ambientais típicos de técnicas de síntese convencionais, tais como adição de reagentes, elevados gastos com energia elétrica, principalmente em processos térmicos e, portanto, altos custos operacionais. Dessa forma, a técnica de moagem pode ser considerada um processo "verde" [16], pois dispensa a aplicação de reagentes além dos precursores que formarão o produto final, com o mínimo de processos térmicos e subsequente desperdícios de energia [17].

Com a técnica de moagem mecânica de alta energia, recentemente obtivemos a combinação uma amostra de ortoniobato de samário, uma cerâmica complexa utilizada em aplicações de eletrônica fina [18]. A partir de pós precursores dos óxidos de samário e de nióbio, foi obtida uma amostra bifásica composta de um polimorfo do SmNbO_4 do tipo scheelita e outro do tipo fergusonita. Este último só é obtido em altas temperaturas (a partir de 1200 °C), mas foi obtido a temperatura ambiente através da moagem mecânica. Com a análise térmica, esta estrutura manteve-se estável até 800 °C. Esta investigação abre portas para o estudo de outras cerâmicas complexas obtidas por moagem mecânica a partir da combinação de óxidos de terras raras e metais.

Neste trabalho foram investigadas as formações de ligas cerâmicas do tipo $\text{A}_{1-3}\text{BO}_{3-7}$ a partir dos pós de óxido de samário (Sm_2O_3) e diversos metais de alta pureza ($\text{X} = \text{Sn, Mn, Fe, Cr, Co, Nb, Ta}$). Tais precursores foram submetidos à técnica de moagem mecânica de alta energia (*mechanical alloying*) e sua evolução estrutural foi investigada por medidas de difração de raios X (DRX) e método de Rietveld. Foram obtidos tipos estruturais perovskita, piroclorita e fluorita defeituosa [19]. A estabilidade térmica da fluorita defeituosa, sistema para $\text{X} = \text{Nb}$, foi investigada pela combinação de medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC), tratamento térmico, DRX e espectroscopia Raman.

* Neste trabalho, os tipos estruturais derivados de minérios (perovskita, fluorita, weberita, fergusonita, scheelita, piroclorita, etc) são utilizados com frequência para fazer referência aos respectivos protótipos, que ilustram a disposição atômica na célula unitária.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar por moagem mecânica de alta energia as cerâmicas complexas dos sistemas Sm_3NbO_7 , $\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ e SmXO_3 ($X = \text{Cr}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar, por moagem mecânica de alta energia em moinho vibratório Spex, nanoestruturas a partir da combinação do óxido de samário e os metais ($X = \text{Sn}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Nb}, \text{Ta}$);
- Caracterizar microestrutura por meio da Difração de Raios X - DRX;
- Investigar estabilidade térmica por Calorimetria Diferencial de Varredura - DSC;
- Realizar tratamentos térmicos baseado nas medidas DSC;
- Identificar e descrever mecanismos da formação das fases cristalinas por meio do refinamento de Rietveld dos padrões de DRX;
- Analisar as propriedades vibracionais da fluorita defeituosa antes e depois do tratamento térmico por espectroscopia Raman.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 CERÂMICAS DO TIPO PEROVSKITAS

Uma forma interessante de combinar os ETRs com outros metais é através de cerâmicas de tipo estrutural perovskitas, de forma geral ABO_x , sendo A (maior raio iônico) uma terra rara e B (menor raio iônico) um metal. Ambos os cátions A e B podem estar distribuídos em sítios específicos da cela unitária (átomos de raio iônico maior no sítio 4c e menor raio o sítio 4b) ou compartilhar em uma certa proporção o mesmo sítio cristalográfico (se possuírem raio iônico muito similar, causarão pouca distorção; se for grande a diferença, a distorção se refletirá na cela unitária e em toda a rede) [20]. A proporção do tamanho do raio iônico dos átomos A e B poderá produzir preferencialmente tipos estruturais diferentes nas condições normais de temperatura e pressão (o chamado fator de tolerância geométrica de Goldschmidt [21]), cujos exemplos mais estáveis com Elementos Terras Raras são de particular interesse para este estudo: cúbica, ortorrômbico e romboédrica [22] [23].

Em sua forma mais estável ABO_3 , as perovskitas possuem o centro do poliedro ocupado por um tipo de cátion de maior raio iônico (A), e nos vértices outros cátions de menor raio (B). Nos centros de cada face estão os ânions, formando 12 oxigênios de coordenação vizinhos no cátion maior e 6 no átomo menor [23] [24]. Esta forma básica, porém, pode sofrer uma série de distorções para a formação dos derivados perovskíticos e suas estruturas distorcidas para acomodar dopantes [23]. Um esquema da estrutura cúbica básica com suas variações ortorrômbica e tetragonal está representado na Figura 1 (alterado de [25] e [26]).

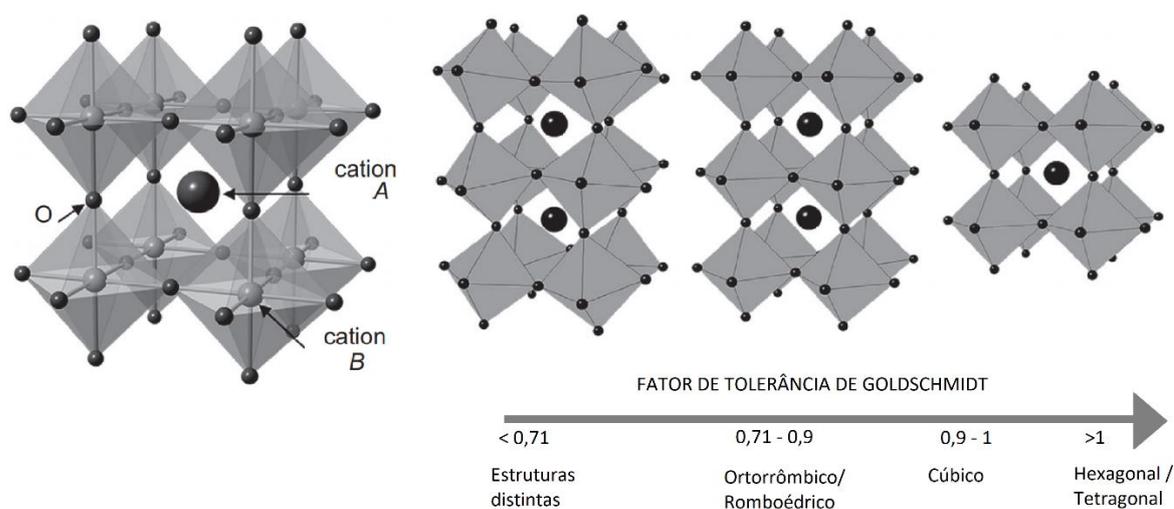


Figura 1 – Perovskitas cúbicas, ortorrômbicas e tetragonais, conforme fator geométrico. (alterado de [25] e [26])

A determinação de qual poliedro será obtido pode satisfatoriamente ser prevista pelo fator de tolerância t de Goldschmidt, um número adimensional obtido a partir das proporções dos raios iônicos dos cátions que formam uma estrutura ABO_3 [27]. A partir dos raios iônicos dos cátions A e B r_A e r_B e o raio iônico do ânion oxigênio r_O , o fator de tolerância t é dado pela expressão:

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

Equação (1)

Em uma estrutura perovskítica cúbica ideal, o parâmetro de rede da cela unitária é dado pela expressão:

$$a = b = c = \sqrt{2} (r_A + r_O) = 2 (r_B + r_O)$$

Equação (2)

Por mais que tenha sido concebido para estruturas do tipo perovskita, este fator de tolerância t vem sendo utilizado para buscar prever a formação de estruturas cerâmicas estáveis de diversos tipos estruturais[21]. Assim, para este trabalho foram aplicadas as equações **Erro! Fonte de referência não encontrada.** e Equação (2) utilizando os raios iônicos dos átomos elementares para as estruturas cerâmicas desejadas, sendo obtidos os valores na

Cátion A	Cátion B	Ânion O	Fator de Goldschmidt (t)	Número de Oxidação usado (+X)	Estrutura prevista	Estrutura obtida	
Sm	Nb	O	0.93	+5	Perovskita Cúbica tipo SrTiO ₃	Fluorita cúbica Sm ₃ NbO ₇	
	Ta		0.925	+5		Óxido cúbico TaO ₂	
	Sn		0.895	+4	Perovskita Ortorrômbica tipo GdFeO ₃	Piroclorita cúbica Sm ₂ Sn ₂ O ₇	
	Co		0.876	+2		Perovskita Ortorrômbica tipo GdFeO ₃	Perovskita Ortorrômbica tipo GdFeO ₃
	Cr		0.861	+2			
	Fe		0.859	+2			
	Mn		0.837	+2			

Tabela 1. É notável, assim, que as estruturas obtidas coincidem com o tipo estrutural formado apenas para as perovskitas (átomos de Co, Cr, Fe, Mn), mas não para os átomos de Nb, Ta e Sn (com os quais foram obtidas outras estruturas).

Cátion A	Cátion B	Ânion O	Fator de Goldschmidt (t)	Número de Oxidação usado (+X)	Estrutura prevista	Estrutura obtida	
Sm	Nb	O	0.93	+5	Perovskita Cúbica tipo SrTiO ₃	Fluorita cúbica Sm ₃ NbO ₇	
	Ta		0.925	+5		Óxido cúbico TaO ₂	
	Sn		0.895	+4	Perovskita Ortorrômbica tipo GdFeO ₃	Piroclorita cúbica Sm ₂ Sn ₂ O ₇	
	Co		0.876	+2		Perovskita Ortorrômbica tipo GdFeO ₃	Perovskita Ortorrômbica tipo GdFeO ₃
	Cr		0.861	+2			
	Fe		0.859	+2			
	Mn		0.837	+2			

Tabela 1 – Fatores de tolerância de Goldschmidt obtidos para diversas cerâmicas investigadas neste trabalho

As perovskitas são muitas vezes encontradas na natureza como a forma mais estável de alguns minérios, por possuírem uma estrutura com poucos interstícios. Desta forma, seu uso para diversas aplicações torna-se desejável, sendo objeto de muitas investigações, seja em sua forma pura ou com dopantes [28][29].

Submetidas a altas temperaturas, materiais deste tipo estrutural podem apresentar propriedades particulares em uma estrutura conhecida como pós-perovskita, possivelmente encontradas naturalmente apenas em zonas de altas pressões e temperaturas, próximas ao núcleo terrestre [30]. O estudo de altas pressões em células de diamante pode reproduzir parcialmente este efeito, tornando-se tópico de interessante investigação para estas estruturas [31].

3.2 CERÂMICAS DO TIPO FLUORITA E PIROCLORITA

A partir de uma estrutura elementar $A_2B_2O_7$, os tipos estruturais protótipos (e derivados de minérios homônimos) pirocloritas (tetragonais) e weberitas (ortorrômbicas) apresentam uma relação intrínseca com as fluoritas (cúbicas): possuem subredes formadas pelos cátions bem compactados, mas empilhados de tal forma que alguns sítios cristalográficos alternam de composição entre os átomos A e B [32] [33]. Desta forma empilhados, estas estruturas formam uma “superestrutura” de fluorita [34]: as celas unitárias, a unidade básica estrutural, formam arranjos mais complexos pela combinação dos ânions (oxigênios) em suas arestas [35].

As superestruturas são uma estrutura constituída de subestruturas idênticas ou muito semelhantes [36]. No caso da fluorita defeituosa, os ânions (oxigênios) ocupam os sítios 8c, e os cátions A e B competem pelo mesmo sítio cristalográfico 4c, formando duas estruturas elementares que obedecem ao protótipo CaF_2 : uma contendo cátions A e outra contendo cátions B, em uma proporção dada pela ocupação dos sítios (por exemplo, proporção estequiométrica de 3 átomos de samário para 1 de nióbio, como a fluorita estudada neste trabalho) [37].

Os cátions de número de oxidação +3 (o mais comum para os elementos terras raras [2]) possuem preferência por números de coordenação mais altos, o que pode favorecer a formação de estruturas do tipo fluorita [38]. Esta estrutura cúbica possui notável estabilidade dentre as superestruturas [39–41]. Sua diferença fundamental da estrutura prima piroclorita é a disposição dos átomos AB entre os sítios cristalográficos: cátions A ocupam os sítios 16d, enquanto os cátions B ocupam o sítio 16c; os sítios 8f e 8b são ocupados pelos ânions (oxigênios) [42]. A estrutura do tipo fluorita pode ser derivada da piroclorita pela completa homogeneização dos sítios cristalográficos e ânions e cátions [43].

A estrutura de defeitos (vacâncias de oxigênio e alternância da ocupação de cátions, como na fluorita defeituosa) pode produzir propriedades particulares, e a variação de temperatura e pressão viabiliza as condições termodinâmicas para que uma estrutura do tipo fluorita converta-se em uma piroclorita (como ao elevar a temperatura de uma solução sólida de pirocloritas a 2000 °C para a obtenção de fluorita [44][45]). Suas similaridades são bem perceptíveis na Figura 2 [46], e condições termodinâmicas podem fazer com que os cátions passem a competir pelo mesmo sítio.

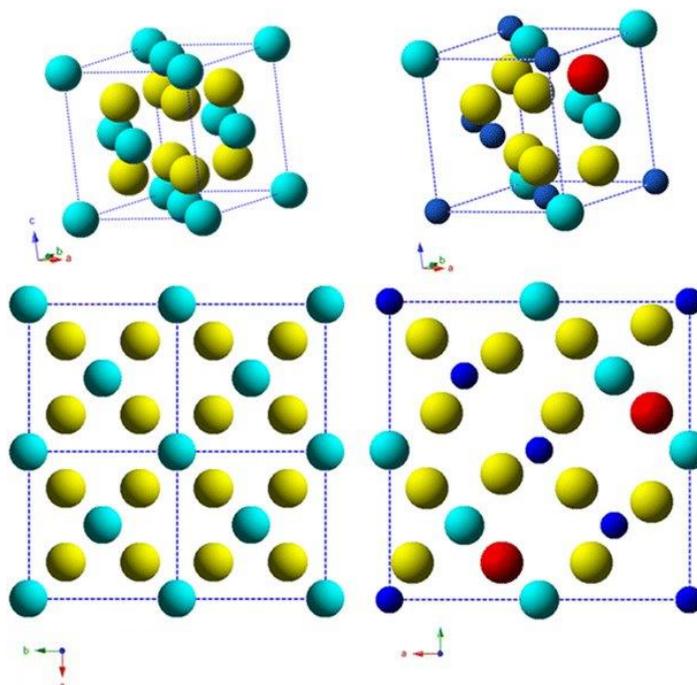


Figura 2 – Similaridades entre fluorita (esquerda) e pirocloritas (direita) [46]

Além da já conhecida resistência a corrosão [47], uma outra propriedade interessante tanto de pirocloritas e fluoritas defeituosas é sua resistência a radiação [33] [10]. A aplicação de radiação pode produzir um efeito muito interessante, cujo mecanismo foi reportado recentemente: a transformação do tipo estrutural piroclorita para o equivalente fluorita defeituosa (antes produzido apenas por altas temperaturas), cuja resistência a radiação é ainda maior [42][48].

As estruturas constituídas de elementos terras raras e que possuem esta forma são comumente sintetizadas por coprecipitação e cocrystalização dos hidróxidos [49], através de fusão ou aplicação de correntes elétricas de alta frequência [44] [50], havendo bem pouca literatura sobre síntese apenas por reações de estado sólido em condições ambiente.

3.3 SÍNTESE POR MOAGEM MECÂNICA DE ALTA ENERGIA

Tendo seu primeiro uso reportado por Faraday, esta técnica popularizou-se na década de 60 no desenvolvimento de ligas para a indústria aeronáutica, consistindo basicamente no uso de corpos moedores para fornecer a energia necessária na formação de ligas [15]. A técnica de moagem mecânica permite a exploração de novas rotas para obter ligas que, por outras rotas, consumiriam muito tempo e exigiriam muitos outros consumíveis para produzi-las em escala laboratorial ou em plantas de metalurgia (larga escala) [28]. O equipamento de moagem

promove o estresse mecânico máximo nas partículas individualmente, que então passam pela ruptura de seus cristais em tamanhos menores além de deformações plásticas sucessivas [51].

Um tipo particular de equipamento que pode ser utilizado nesta técnica é o moinho vibratório, que é basicamente um tubo selado contendo esferas (corpos moedores) e pós (precursores das ligas que se deseja formar). As forças de impacto agindo são determinadas em função da amplitude de vibração e a massa dos corpos moedores, e a frequência de vibração pode chegar na média de 200 Hz em uma amplitude de 12 mm [51]. São 200 colisões em um segundo, produzindo níveis de energia que podem chegar até a 24 vezes a força da gravidade [52]. A temperatura na região de colisão pode variar de algumas dezenas até algumas centenas de graus centígrados [51]. Este é o modelo mais energético dentre os moinhos de laboratório.

O processo em si consiste basicamente na mistura de dois ou mais pós precursores que, pela ação de corpos moedores, são repetidamente soldados e fragmentados, resultando em pós com uniforme distribuição de átomos em fases cristalinas estáveis ou metaestáveis. Em alguns casos, a estrutura cristalina é completamente destruída, e uma mistura sólida de fase amorfa é obtida. [53,54] A energia é fornecida através do choque dos corpos moedores: parte da massa moída é repetidamente aprisionada entre duas esferas ou entre esferas e o corpo do jarro de moagem. A força do impacto deforma as partículas e cria superfícies atômicas limpas, prontas a reagir com as superfícies vizinhas, que então são soldadas pelo impacto [51].

No início do processamento, os materiais ainda estão “macios” e possuem a tendência a se soldar, formando partículas maiores. Com a continuidade do processo, as partículas são endurecidas, e sua habilidade de suportar a deformação diminui: partículas maiores criam defeitos, que causam a ruptura do material [51]. Ainda segundo Soni [51], os principais parâmetros que influenciam a moagem são:

- Energia de impacto, atrelada ao tipo de moinho e densidade dos corpos moedores;
- Tamanho das esferas de moagem, diretamente ligadas à quantidade de entalpia gerada;
- Razão entre as massas dos corpos moedores e de matéria reagente, conhecida como BPR (Ball-to-powder ratio): a frequência de impactos aumenta com maiores BPRs, mas a energia por cada colisão diminui (devido ao maior consumo de energia para deslocar massas maiores de corpos moedores);

- Velocidade do moinho, que influencia diretamente a quantidade de energia mecânica fornecida ao sistema;
- Temperatura, que poderá favorecer a soldagem ou permitir a ocorrência de fraturas;
- Atmosfera, que poderá alterar a massa dos materiais reagentes e favorecer contaminação em casos que a oxidação não é desejada (no presente trabalho, o reabastecimento de oxigênio atmosférico no sistema é desejado e intencional, para viabilizar a formação de ligas com alto grau de oxidação);
- Contaminação causada pela atmosfera e corpos moedores, que pode ser diminuída com o uso de diferentes tipos de jarros e esferas.

Através das energias mecânicas fornecidas, os cristais moídos podem passar por uma sucessão de modificações estruturais, desde a diminuição de cristalitos, redução granulométrica, transição de fase e até completa amorfização. [15] Também podem ser produzidos defeitos estruturais e distorções de rede ou da cela unitária. Defeitos estruturais podem ser desejáveis para produzir propriedades específicas, como dificultar a condução de rede para os materiais termoelétricos (nos quais é desejada maior condutividade elétrica e a menor condutividade térmica possível) [55].

3.4 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A Difração de Raios X (DRX) por método do pó está entre as metodologias mais completas para caracterização de materiais cristalinos, semicristalinos e amorfos, sendo de fundamental importância no acompanhamento dos mecanismos de formação e transição de fases.

Na experiência de DRX por pó, um feixe monocromático de raios x é desviado pela amostra (de forma inelástica) gerando padrões de interferência fortemente sensíveis a organização dos átomos no material [56]. Átomos sem arranjos organizados espalham os raios x de forma difusa, formando halos enquanto os arranjos organizados formam estruturas simétricas que podem ser descritos por planos cristalográficos ou índices de Miller (*hkl*). No caso dos cristais, portanto, os feixes de luz são sucessivamente refratados formando picos (ou anéis, no caso de DRX 2D) regidos pela lei de Bragg [57].

$$2d_{hkl}\text{sen}\theta_{hkl} = n\lambda$$

Equação (3)

Onde n é um número inteiro, λ o comprimento de onda do feixe incidente, θ é o semiângulo de difração (formado entre o feixe incidente e plano cristalográfico) e a variável d é a distância entre camadas atômicas em um cristal. Em um difratômetro de raios X, um detector móvel capta a intensidade dos feixes difratados em função do ângulo do goniômetro, e os registra em forma de uma curva de intensidades versus ângulos de difração 2θ , fornecendo um padrão de difração característico. Desta forma, é possível determinar as distâncias interplanares d_{hkl} , assim como a identidade dos planos que causam a difração.

O estudo dos padrões de difração de raios X beneficia-se grandemente de uma técnica acessória para a quantificação dos parâmetros obtidos: o método do refinamento de Rietveld.

3.5 MÉTODO DO REFINAMENTO DE RIETVELD

Um padrão de difração de pó consiste em conjunto de pontos representados pela intensidade difratada versus ângulo de varredura do goniômetro 2θ com um passo de incremento $\Delta 2\theta$. Sempre que $2\theta = 2\theta_{hkl}$, a lei de Bragg é satisfeita e assim uma intensidade máxima é alcançada. A natureza geométrica da lei de Bragg correlaciona um amplo de teoria de grupos de simetria [58,59] estabelecendo matematicamente todas as simetrias periódicas possíveis. Desta forma, a estrutura matemática da cristalografia é mais ampla que os cristais observados na natureza [59]. Além disso, deve-se salientar que os picos de DRX não são infinitamente estreitos, apresentando perfis Lorentzianos, Gaussianos e/ou convolução dos mesmos (Voigts e pseudo-Voigts). Os perfis dos picos de DRX, larguras FWHM e posições ($2\theta_{hkl}$) carregam uma série de informações sobre a microestrutura da amostra investigada. Uma inerente limitação das informações que podem ser extraídas de um padrão de difração de pó se deve às possíveis sobreposições de picos de Bragg com diferentes (hkl), o que inviabiliza a determinação independente de suas intensidades. Esta sobreposição pode ser exata ou pode apresentar um grau de separação, como no caso de dois picos que diferem em suas posições angulares por uma fração de suas larguras. Este problema é resolvido no método de Rietveld, pois o padrão de DRX é ajustado como um todo, considerando-se modelos para microestrutura, microtensões, homogeneidades, isotropias etc [60]. Assim a indexação por DRX de uma estrutura só está completa quando ocorre a análise de Rietveld [61].

No método de Rietveld, as intensidades são calculadas considerando o fator de espalhamento de cada elemento na radiação (λ) incidente, satisfazendo a lei de Bragg e, por conseguinte, todo o formalismo cristalográfico, assim como aberrações instrumentais [62]. A largura dos picos, por sua vez, tem sido alvo de constante aprimoramento tanto na abordagem teórica como na experimental. Considerando os erros instrumentais, podemos então quantificar fases e investigar variações nos parâmetros de rede, e estimar o tamanho médio de cristalitos pela análise do perfil de pico (Line Profile Analysis) [63] [64] a partir de diferentes modelos usados.

São diversos modelos que podem ser aplicados para analisar quantitativamente eventos e características de uma amostra no emprego do método de refinamento de Rietveld. Com o avanço na capacidade de processamento dos computadores atuais, modelos mais sofisticados e detalhados vêm sendo propostos e aplicados constantemente. Durante o procedimento de refinamento pelo método de Rietveld, os parâmetros desses modelos são variados incluindo valores estruturais, coeficientes de background e parâmetros de perfil e minimizados através dos mínimos quadrados até o padrão de pó calculado atingir o melhor ajuste e convergência ao padrão de DRX experimental [62,65,66]. Assim, muitos dos modelos mais utilizados buscam justificar o alargamento de linha, e podem ser descritos por uma série de relações matemáticas, discutidas por diversos especialistas. Os modelos utilizados neste trabalho estão entre os mais bem fundamentados matematicamente, possuindo amplo uso na literatura [62,65,66].

O fenômeno do alargamento de linha nos padrões cristalográficos pode ser atribuído a dois distintos efeitos na microestrutura: a componente Lorentziana do perfil está associada ao tamanho diminuto dos cristalitos, enquanto a componente Gaussiana é atribuída à microdeformação. Na análise realizada em cada linha ou hkl , o tamanho aparente de cristalito, também chamado por tamanho do Domínio (D), é dado pela equação de Scherrer [67]:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_L \cos\theta_{hkl}}$$

Equação (4)

e a microdeformação por

$$\varepsilon_{hkl} = \frac{\beta_G}{4 \tan\theta_{hkl}}$$

Equação (5)

onde K é a constante de Scherrer, λ o comprimento de onda incidente e os valores de largura Lorentzianos e Gaussianos dados respectivamente por β_L e β_G . Estes valores, por sua vez, podem ser calculados diretamente a partir do método de Rietveld ao usar o FWHM (Γ) e o coeficiente de mistura η , conforme as equações abaixo:

$$\beta_G = \frac{\Gamma}{2} \sqrt{\frac{\pi(1 - 0.74417\eta - 0.24781\eta^2 - 0.00810\eta^3)}{\ln 2}}$$

Equação (6)

$$\beta_L = \frac{\pi\Gamma}{2} (0.72928\eta + 0.19289\eta^2 + 0.07783\eta^3)$$

Equação (7)

Quando o alargamento dos picos não é monotonicamente crescente com 2θ , indica que os cristais possuem diferentes características (dureza, fragilidade, etc) em diferentes direções. No modelo fenomenológico de Stephens [68] as microtensões S_s possuem dependência com hkl para o alargamento dos picos, sendo descritas pela equação:

$$S_s(hkl) = \frac{\pi d_{hkl}^2}{18000} \Gamma_s(hkl) 100\%$$

Equação (8)

As funções $\Gamma_s(hkl)$ possuem uma forma para cada um dos 7 sistemas cristalinos[69], sendo o para a estrutura cúbica dado por:

$$\Gamma_s(hkl) = \sqrt{S_{400}(h^4 + k^4 + l^4) + 3S_{220}(h^2k^2 + h^2l^2 + k^2l^2)}$$

Equação (9)

Os valores de S_{400} e S_{220} são obtidos diretamente do refinamento de Rietveld.

A linha de base pode ser simulada por um polinômio de Chebyshev [70] que, desconsideradas as contribuições do espalhamento Compton e fluorescência, descreve a porção não cristalina da amostra. Assim, ao integrar as áreas de intensidade abaixo da curva concernente a porção cristalina ($I_{cristal}$) e amorfa (I_{amorfo}), podemos obter a cristalinidade da amostra a partir da seguinte relação [71]:

$$x_c(\%) = 100 \frac{I_{cristal}}{I_{cristal} + I_{amorfo}}$$

Equação (10)

Assumindo que o espalhamento difuso do *background* I_{BG} é simulado pelo polinômio que descreve a linha de base, pode ser dito assim que a integração da intensidade I_{total} corresponde à soma da intensidades descritas, e assim a cristalinidade:

$$x_c(\%) = 100 \frac{I_{total} - I_{BG}}{I_{total}}$$

Equação (11)

Ainda outra compreensão sobre a microestrutura pode ser obtida ao utilizar o método de Williamson-Hall, aplicável apenas àquelas estruturas que apresentem comportamento isotrópico e, desta forma, possuem o comportamento linear dos parâmetros de largura a meia altura (*full width at half maximum*, ou FWHM). Neste método, a largura total β pode ser considerada a soma das larguras Lorentzianas e Gaussianas ($\beta = \beta_L + \beta_G$) das equações (6) e (7), resultando na equação da reta a seguir.

$$\beta \cos\theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin\theta$$

Equação (12)

Desta forma, uma estrutura isotrópica (ou seja, possuidora do mesmo comportamento de rede em todas as direções, e possivelmente as mesmas propriedades físicas omnidirecionais) deverá ser perfeitamente ajustada aos dados experimentais na forma de uma reta. Assim, dos parâmetros da reta poderão ser extraídos o 1) tamanho médio de cristalito (D) do coeficiente linear e a 2) microdeformação (ε) a partir da inclinação da reta.

Para viabilizar a aplicação destes modelos matemáticos, são vários os softwares em que se pode aplicar o método de Rietveld, tais como os softwares livres GSAS [61,65], DBWS [66] (e seu derivado Fullprof [67]), ou o método numérico MAUD [68], ou mesmo softwares proprietários como o TOPAS [56], dentre outros. Todo estes programas aplicam o método de Rietveld básico da mesma maneira, com pouquíssimas diferenças em seus algoritmos, mas diferindo principalmente nos modelos de microestrutura, tamanho de cristalito, microtensões, efeitos de textura ou orientação preferencial, deslocamento atômico isotrópicos e não

isotrópicos, dentre outros. Neste trabalho utilizamos o GSAS com a interface EXPGUI [61,65] principalmente por conter modelos adequados para materiais nanométricos, como a função CW4, com perfis pseudo-Voigts e modelo de Stephens [69].

Os dados obtidos na difração de raio x são comparados com metadados (em formato de CIF - Crystallographic Information File [70]) utilizando software Mercury (elaborado e distribuído pelo The Cambridge Crystallographic Data Centre - CCDC [71] [72]), para identificação das fases cristalinas presentes.

As bases de dados utilizadas foram ICSD - Inorganic Crystal Structure Database [73]. (em acesso por meio da rede da Universidade Federal do Amazonas às bases disponibilizadas pela CAPES) [73] e COD - Crystallography Open Database (acesso público)[74] [75]. Adicionalmente, foram investigadas estruturas puramente teóricas (*ab initio*), advindas da base de dados Materials Project, que reúne cálculos para estruturas e propriedades de diversos materiais [76][50][77][78][79].

3.6 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL - DSC

Técnica desenvolvida em 1963 pela Perkin Elmer Corporation, é derivada da expressão inglesa Differential Scanning Calorimetry e consiste em uma técnica termoanalítica para verificar quanto calor é necessário para elevar a temperatura de dada amostra, em comparação a um material de referência (frequentemente, ar). A amostra e o material referência são mantidos à mesma temperatura, e aquecidos linearmente por uma resistência elétrica [80]. Uma curva é obtida registrando o fluxo de calor na amostra em função da temperatura: assim, um pico endotérmico aponta um aumento da entalpia, e o inverso para um pico exotérmico. A área destes picos é proporcional à variação de entalpia durante este evento térmico.

A forma destes picos será determinada pela natureza da reação, apesar de poder sofrer com outros parâmetros ambientais. Porém, a direção que ocorre a reação está intimamente ligada ao tipo de fenômeno: em picos endotérmicos ocorre a absorção de energia (que pode estar relacionado, por exemplo, a um evento de fusão), e liberação para picos exotérmicos (que geralmente descreve a cristalização de fase amorfa). Diversos eventos podem estar associados a estas mudanças (como ganho ou perda de massa, oxidação, transição de fase, etc), sendo as de maior interesse para este trabalho as transições de fase. Para evitar erros de interpretação dos

dados calorimétricos, pode ser importante observar também a variação de massa no cadinho [81].

3.7 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é uma técnica vibracional acessível e versátil, utilizada para detectar as ligações e ordem de curto alcance ao detectar as vibrações de rede de um material. É comumente utilizada para estudar a “impressão digital” do espectro de um dado composto, sendo amplamente aplicado em análises forenses [82]. O efeito de espalhamento Raman (Stokes e anti-Stokes) ocorre através da modulação da polarizabilidade de um material em função da oscilação de rede (fônon) deste cristal, cuja resposta de frequência e intensidade é produzida a partir do espalhamento inelástico de um fóton (laser incidente de comprimento de onda conhecido); por sua vez, a frequência do fóton espalhado distorce proporcionalmente a frequência do fônon, que por sua vez habilita a medição das frequências de simetria permitidas para as vibrações de ligação interatômicas [83].

A atividade Raman representa a frequência de distribuição das densidades de estados, podendo fornecer pistas para outros comportamentos da estrutura [39]. Os modos vibracionais Raman ativos podem ser previstos pela teoria de grupos, relacionados aos grupos cristalográficos, de um dado material: quanto mais simétrico um cristal, menos serão seus modos vibracionais, mas os defeitos de rede se refletirão no espectro gerado.

Por ser uma técnica que correlaciona fatores estruturais e seus modos vibracionais, pode ser importante aliada no estudo das simetrias de dada molécula [84]. Esta técnica pode suprir uma desvantagem da difração de raios x em óxidos: a baixa amplitude de espalhamento do oxigênio e certa falta de sensibilidade a defeitos pontuais e vacâncias [85]. Desta forma, esta é uma técnica particularmente útil para estudar materiais polarizáveis (excluindo metais, que não o são) como os cerâmicos no presente trabalho, especialmente os que apresentam defeitos pontuais e vacâncias de óxido, que poderão gerar quebras de simetria e outros efeitos vibracionais característicos.

A discussão de características estruturais de amostras do tipo ABO_x com cátions de elementos terras raras é um tópico de elevada complexidade e reiterado interesse de investigação [11,84,86–89].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 SÍNTESE MECÂNICA

Foram calculadas as proporções estequiométricas dos pós precursores para a estrutura desejada, que então são dosadas e pesadas em balança de alta precisão. A proporção entre massa de precursores e massa de esferas (BPR), escolhida para este trabalho foi de 1:10 totalizando cerca de 10,3 g.

Os precursores (Sm_2O_3 e Nb, Ta, Mn, Fe, Cr, Co ou SnO, conforme amostra) foram então selados em ar atmosférico em um jarro inox com 5 esferas inox de 8mm de diâmetro, e a amostra foi moída no total por tempos que variaram de 16 a 24 horas (conforme a amostra) em um moinho vibratório de bolas, do modelo Spex 8000. Cada intervalo de moagem foi analisado por difração de raios x em um equipamento Empyrean da Panalytical, instalado no Laboratório de Materiais da UFAM. As fases foram identificadas com cartões cristalográficos da base de dados Inorganic Crystal Structure Database – ICSD [73]. Finalmente, esses resultados foram quantificados pelo método de Rietveld [55], até serem alcançados bons parâmetros de refinamento através da interface EXPGUI para o GSAS [60,61].

Foi então realizada a análise térmica (DSC), sendo escolhidas temperaturas ideias para tratamento térmico, que por sua vez foi realizado em um forno tubular em atmosfera ambiente. Por fim, tais amostras tratadas termicamente foram caracterizadas novamente por DRX.

4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os dados de difração de raios X de pó foram coletados em um difratômetro Empyrean da Panalytical (Holanda), operando no modo de reflexão, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), tensão de aceleração de 40 kV e corrente de 40 mA, equipado com um espelho Bragg-Brentano HD, uma fenda de 0,02 rad soller, uma fenda anti-dispersão e outra fenda de divergência no feixe incidente. No feixe difratado foram utilizadas uma fenda de 0,04 rad soller e uma fenda de 9 mm anti-dispersão. Os fótons de raios-X foram detectados com um tipo de detector de área (detector PIXcel3D-Medipix3 1x1). As medidas foram realizadas na faixa angular de 10° a 100° (2θ), com tamanhos de passo de $\Delta 2\theta = 0$, com tempo de 10 s por cada 1° .

4.3 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

O comportamento térmico de amostras selecionadas foi investigado por termogramas (DTA) em uma célula Shimadzu DTA-50 sob argônio fluindo em cadinhos de alumínio, de 30 °C a 1300 °C usando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Com base nos resultados do DTA, as amostras foram recozidas sob atmosfera ambiente por 1 h a 800 e 1100 °C para a amostra Sm_3NbO_7 , e 450 e 1100 °C para a amostra SmCoO_3 .

4.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

As medidas de espectroscopia Raman para a amostra Sm_3NbO_7 foram realizadas no Laboratório de Materiais Elétricos (LaMatE) na UFSC em um espectrômetro modelo innoRam, marca B&W TEK, com laser de cor verde e comprimento de onda de $\lambda = 532$ nm. Antes de iniciar as medidas das amostras, a verificação da calibração do equipamento foi realizada com a medida Raman do espectro de uma amostra de silício de pureza laboratorial. Em seguida, foi realizada a aferição do ruído de fundo (dark) que, após as amostras serem submetidas à análise, foi extraído para diminuir a contribuição de fatores externos que podem gerar falsas medições.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Sistema Sm_3NbO_7

Segundo o diagrama obtido na base de dados teóricos OQMD (Open Quantum Materials Database) [90] [91] demonstrando as possíveis combinações de Sm-Nb-O com seus respectivos calores de formação (variação de entalpia), nota-se que são ternários estáveis somente polimorfismos do ortonioabato SmNbO_4 . Recentemente, mostramos que o ortonioabato de samário nucleia em duas fases após 6 horas de moagem [16]. Entretanto, em uma pesquisa nas bases de dados cristalográfica ICSD e COD é possível encontrar outras fases não previstas teoricamente, sugerindo a existência a de fases metaestáveis de Sm-Nb-O. Dentre as fases encontradas, as fluoritas defeituosas na composição química de Sm_3NbO_7 chamam atenção por possuir notável estabilidade reportada e diversas propriedades interessantes, como por exemplo a condução de oxigênio pelos defeitos estequiométricos aniônicos (vacâncias). Uma descrição detalhada e profunda desta estrutura pode ser encontrada no livro de Wang [92], classificando esta categoria de cerâmicas enquanto “material funcional e inteligente”.

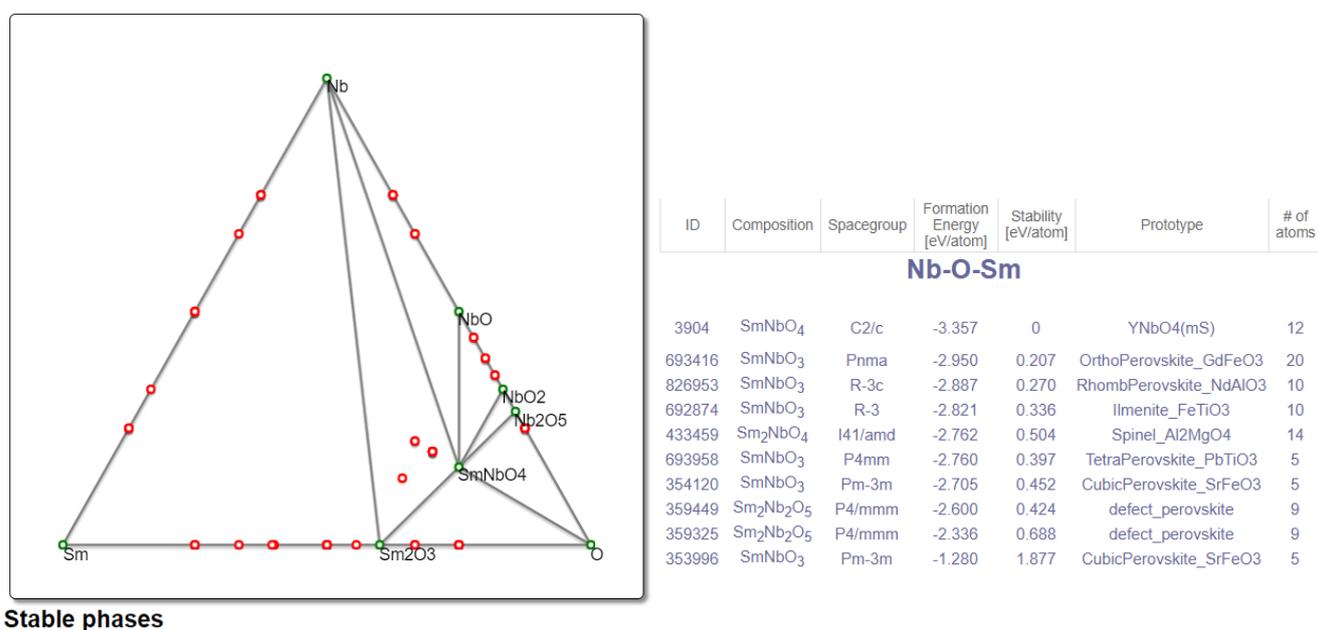


Figura 3 – Diagrama de fases a partir de samário, nióbio e oxigênio segundo cálculos DFT do OQMD [90], mostrando as fórmulas químicas das fases estáveis.

5.1.1 ESTEQUIOMETRIA E PRECURSORES Sm_2O_3 E Nb METÁLICO

Dada a importância que as diferentes fases dos precursores representam na evolução estrutural desta amostra, é importante estudá-las em detalhes e isoladamente. Primeiramente, na Figura 4, nota-se que o precursor de nióbio metálico (cúbico de grupo espacial $I m - 3 m$ e cartão ICSD#151406)[93] já carrega alguns pontos de oxidação, na forma do NbO (também cúbico de grupo espacial $P m - 3 m$ e cartão ICSD#237585) [94]. Há picos não identificados, indicados por setas, que podem ser outra fase de óxido de nióbio. A contribuição destas fases oxidadas é muito pequena, e seus planos não são mais percebidos logo nos primeiros minutos de moagem.

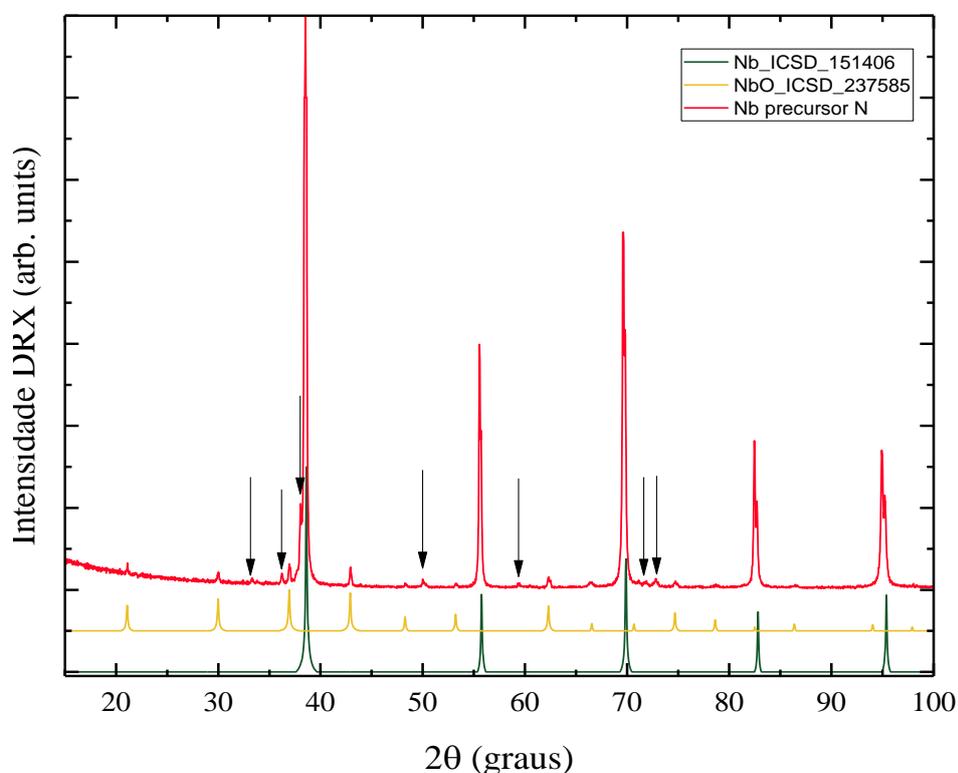


Figura 4 – Difratograma experimental do precursor de nióbio sobreposto aos padrões calculados pelo CIF de Nb e NbO.

Segue-se para a identificação do precursor de óxido de samário do fabricante (Sigma Aldrich) a partir da comparação dos padrões característicos disponíveis na base de dados do ICSD na Figura 5. O padrão observado foi identificado por duas fases, sendo uma polimorfa do óxido de samário Sm_2O_3 (monoclínico de grupo espacial $C 1 2 / m 1$ e cartão ICSD # 42696) [95] e uma fase do tri-hidróxido de samário $\text{Sm}(\text{OH})_3$ (hexagonal de grupo espacial $P 6 3 / m$ e cartão ICSD#200092) [96], sendo esta última inesperada para este caso por possuir átomos de hidrogênio. Em uma primeira análise, 16 diferentes polimorfismos do óxido de samário foram

comparados com o padrão de DRX experimental e nenhum apresentou acordo satisfatório. Após o teste de cerca de 38 diferentes apresentações do samário puro ou combinado ao oxigênio, obtido de diferentes bases de dados, buscou-se entender mais profundamente o processo de obtenção em escala dos óxidos de terras raras, na busca de eventuais contribuições, ou mesmo contaminações, que poderiam ocorrer no processo de obtenção ou armazenagem do material.

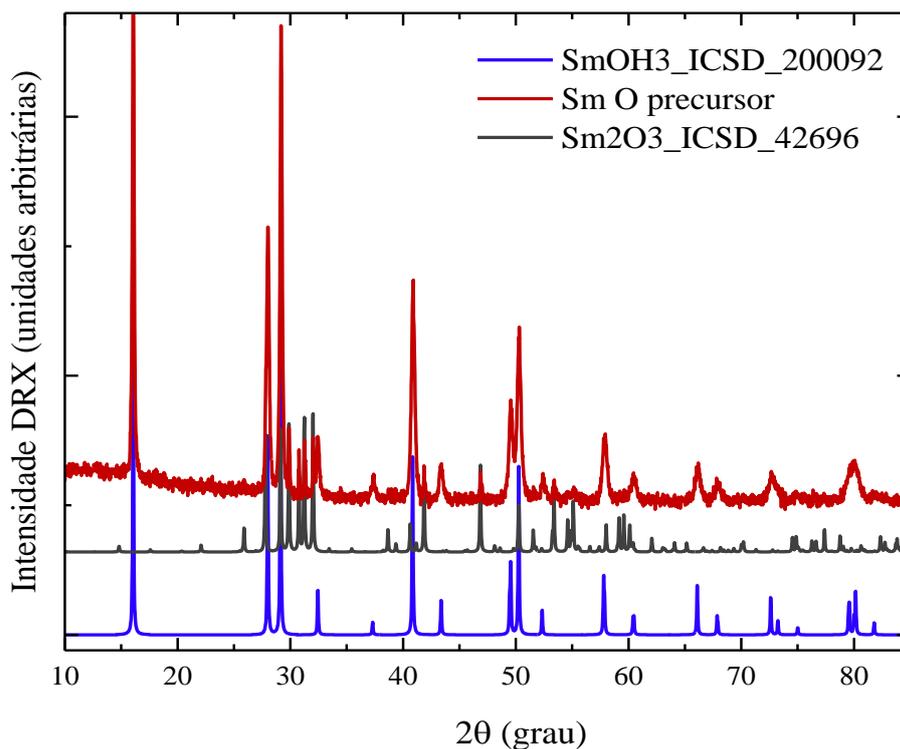
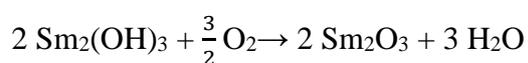
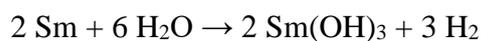


Figura 5 – Difratograma experimental do precursor de óxido de samário sobreposto aos padrões calculados pelo CIF de Sm_2O_3 e $\text{Sm}(\text{OH})_3$

Na bibliografia consultada [96], o material é obtido através da reação de desidroxilação abaixo, sendo então possível que o elemento terra rara samário estivesse em uma apresentação hidroxigenada, que precede a obtenção do óxido esperado, ou tenha se contaminado com inclusão de umidade do precursor durante armazenagem.



Desta forma, em algum momento o precursor pode ter capturado moléculas de água do ar (por ter comportamento higroscópico), adsorvendo-a e reagindo com a mesma. Esta fase com hidrogênio, combinada com nióbio ao longo da moagem, se mostra determinante para a descrição da nucleação e formação da fluorita planejada. As celas unitárias de ambas as estruturas de Sm_2O_3 e $\text{Sm}(\text{OH})_3$ obtidas a partir dos respectivos CIFs estão ilustradas na Figura 6.

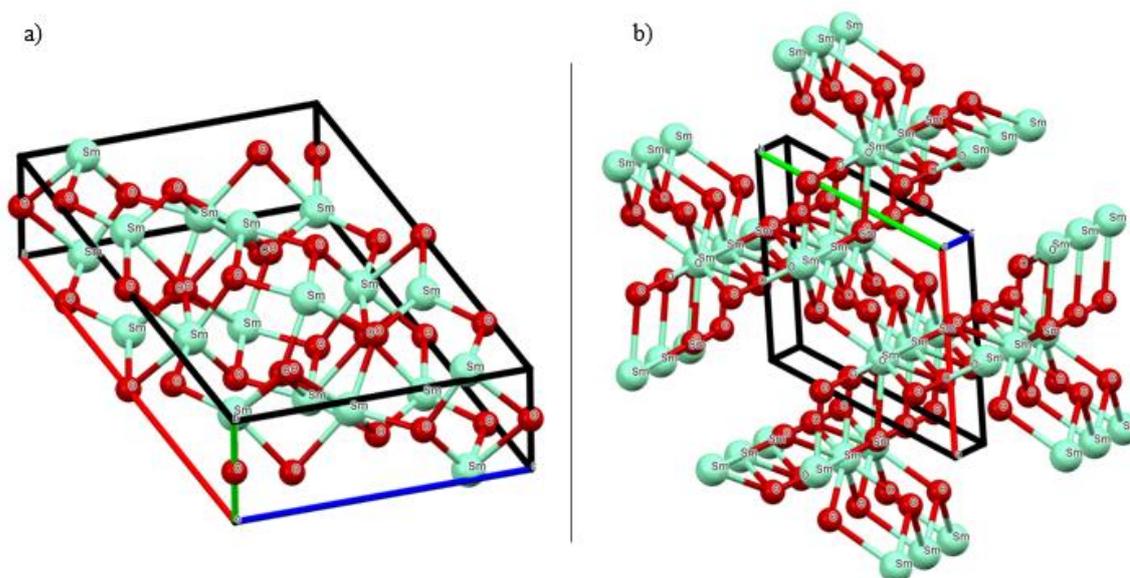


Figura 6 – Cella unitária do a) Sm_2O_3 e do $\text{Sm}(\text{OH})_3$

5.1.2 Síntese do Sm_3NbO_7

A Figura 8 mostra os difratogramas da mistura dos dois precursores apresentados na seção anterior moídos em atmosfera ambiente em 8 estágios, em função do tempo de moagem. As fases principais dos precursores estão identificadas por asteriscos azuis (marcam a fase $\text{Sm}(\text{OH})_3$), cruces pretas (o Sm_2O_3 monoclinico), e círculos pretos (Nb) para melhor visualização dos efeitos da moagem de alta energia.

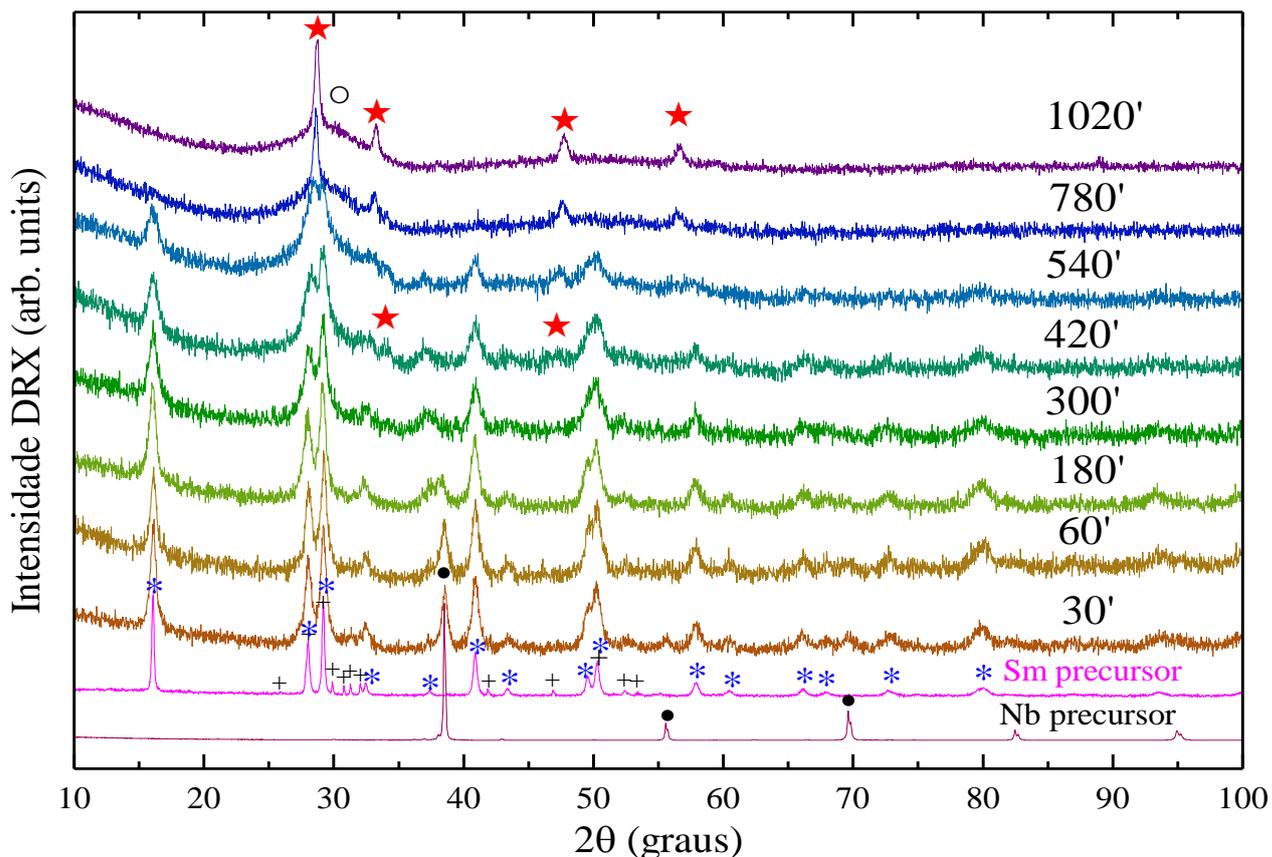


Figura 7 – Padrões de DRX mostrando a evolução estrutural em função da moagem da amostra obtida na combinação dos precursores de Sm_2O_3 e Nb.

Como pode ser visto, a energia mecânica fornecida ao sistema ao longo do processo causa mudanças perceptíveis na microestrutura dos precursores. 1) Os picos se alargam; 2) O pico principal do Nb não é mais observado depois de 300 minutos; 3) Com 420 minutos picos novos são observados; 4) Os dois picos do $\text{Sm}(\text{OH})_3$ entre 25° e 30° em 2θ , tendem a se sobrepor; 5) Em 780 minutos o primeiro pico do $\text{Sm}(\text{OH})_3$ desaparece e a sobreposição dos dois picos é completa; 6) Os novos picos foram identificados como uma estrutura cúbica do tipo fluorita defeituosa (Sm_3NbO_7); 7) Depois de 1020 minutos a amostra é composta basicamente por uma fase cristalina cubica e uma fase amorfa.

Para melhor compreensão da nucleação do Sm_3NbO_7 e transformações ao longo do processamento, aplicamos método de Rietveld em todos os difratogramas. A Tabela 2 descreve, portanto, o percentual de cada fase, assim como seus parâmetros de cela unitária, fatores de convergência, e cálculo do tamanho médio de cristalito obtido pela equação de Scherrer (Equação (4)) com emprego do FWHM (Γ) e coeficiente de mistura η fornecidos no refinamento de Rietveld com o GSAS (Equações (6) e (7)). Como podemos ver, os valores de

convergência para χ^2 em cada padrão refinado são próximos da unidade, indicando uma excelente qualidade do refinamento [60].

Amostra	Rwp (%)	χ^2	Fórmula Química	Cartão ICSD referência	Grupo Espacial	Fração de Fase (wt.%)	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$V(\text{Å}^3)$	Tamanho de cristalito (nm)
30'	4.61	1.273	Nb	76416	$I m -3 m$	14.75 %	3.30(7)	--	--	36.06(2)	20
			Sm(OH) ₃	200092	$P 63/m$	85.25 %	6.37(1)	6.37(1)	3.67(8)	129.18(5)	17
60'	5.34	1.422	Nb	76416	$I m -3 m$	13.50 %	3.309(1)	--	--	36.23(3)	18
			Sm(OH) ₃	200092	$P 63/m$	86.50 %	6.37(2)	6.37(2)	3.67(1)	129.15(9)	15
180'	4.4	1.216	Nb	76416	$I m -3 m$	12.80 %	3.34(2)	--	--	37.20(7)	8
			Sm(OH) ₃	200092	$P 63/m$	87.20 %	6.37(1)	6.37(1)	3.67(1)	129.19(7)	14
300'	4.5	1.262	Sm(OH) ₃	200092	$P 63/m$	100 %	6.36(3)	6.36(3)	3.68(2)	129.0(1)	10
420'	2.91	1.270	Sm(OH) ₃	200092	$P 63/m$	100 %	6.36(3)	6.36(3)	3.68(2)	129.1(1)	9
540'	2.68	1.454	Sm(OH) ₃	200092	$P 63/m$	100 %	6.34(5)	6.34(5)	3.72(3)	129.6(2)	7
780'	2.85	1.475	Sm ₃ NbO ₇	109061	$F m -3 m$	100 %	5.39(2)	--	--	157.4(2)	13
1020'	2.5	1.973	Sm ₃ NbO ₇	109061	$F m -3 m$	100 %	5.38(1)	--	--	156.4(1)	17
1020' 800 °C	4.51	1.118	Sm ₃ NbO ₇	109061	$F m -3 m$	100 %	5.37(2)	--	--	154.9(2)	42
1020' 1100 °C	5.26	1.572	Sm ₃ NbO ₇	109061	$F m -3 m$	100 %	5.35(2)	--	--	153.67(1)	60

Tabela 2 – Parâmetros microestruturais da amostra Sm₃NbO₇ obtidos pelo refinamento de Rietveld.

Na Figura 8 mostramos o difratograma experimental da mistura após 30 minutos de moagem sobreposto os difratogramas refinado pelo método de Rietveld. A proporção das fases, da Tabela 2 está ilustrada com a deconvolução da contribuição do Nb e do Sm(OH)₃. Em $2\theta \approx 30^\circ$, indicado por um círculo vazado, vemos um pico não descrito pelas duas fases consideradas. Nesta mesma região, ao longo do tempo de moagem, é observado um aumento na linha de base formando um halo, típico de estruturas com baixa ordem atômica de curto alcance. Este feito pode ser explicado por Simeone [97], ao descrever a existência dos "nanodomínios" das superestruturas de fluorita, que podem por sua vez gerar tais padrões. Este, em particular, permanece até a moagem de 1020', motivando a análise do espalhamento difuso desta amostra particular mais adiante, e revelando interessantes detalhes sobre a formação do material.

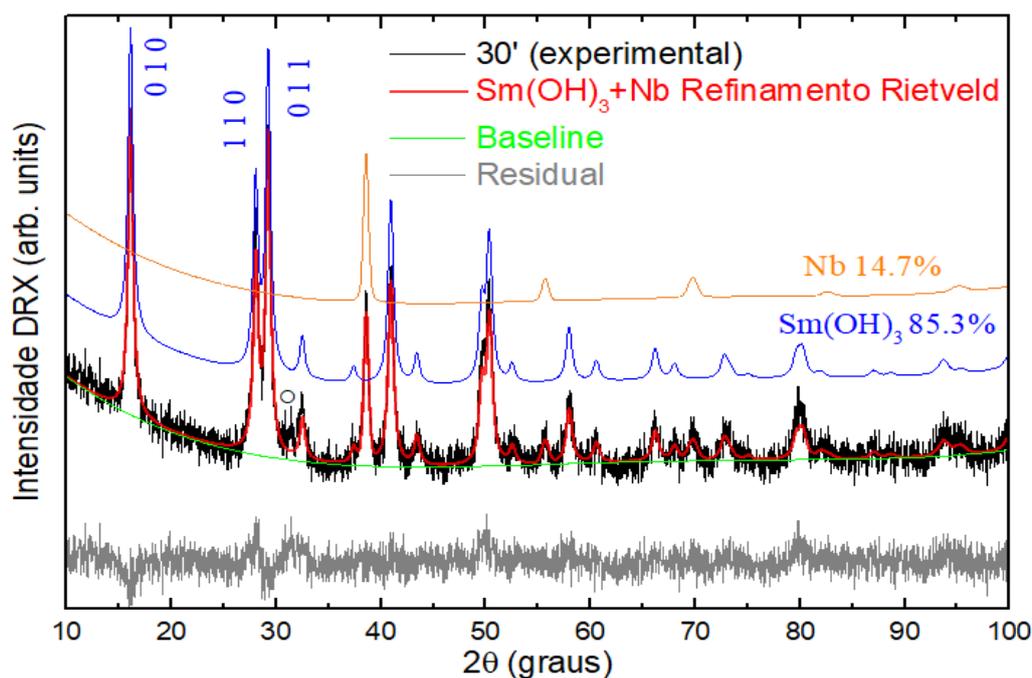


Figura 8 – Refinamento de Rietveld com quantificação de fases aos 30' de moagem

Na Figura 9 (a), com 60 minutos de moagem, as fases do tri-hidróxido de samário, assim como a fase de nióbio metálico coexistem na forma nanométrica. Tal processo perdura até os 180 minutos de moagem na Figura 9 (b), sendo perceptível a similaridade entre ambos os padrões de difração com a manutenção das fases de tri-hidróxido de samário (representando 87.2 % da amostra, com sutil diminuição do tamanho médio de cristalito de 17 para 14 nm) e nióbio metálico (12.8 % da amostra, com tamanho de cristalito caindo de 20 para 8 nm), porém com uma ligeira diminuição de intensidade deste último.

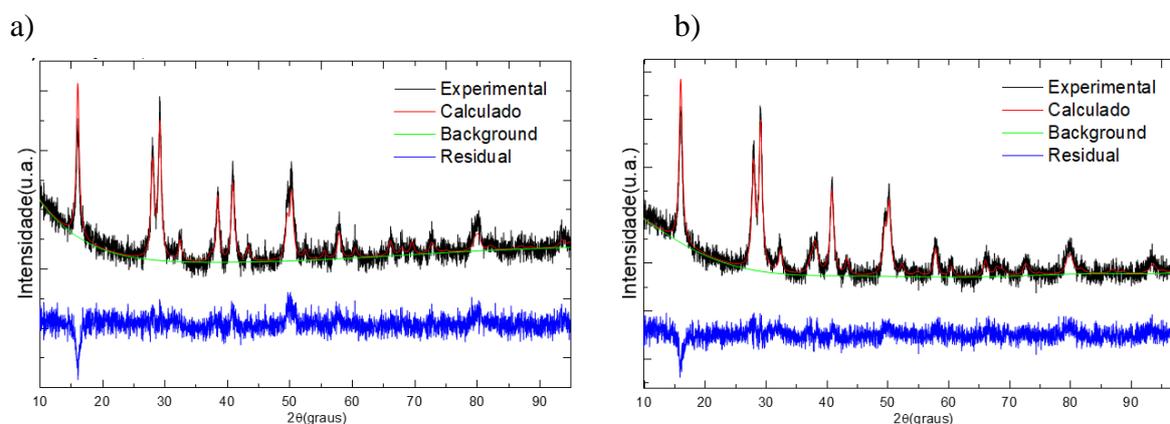


Figura 9 – Refinamento Rietveld das medidas de difração de raios X aos a) 60' e b) 180' de moagem.

A diminuição da intensidade relativa dos planos cristalográficos do nióbio é bem percebida no difratograma de 300 minutos de moagem, demonstrado na Figura 10 a). Isto

provavelmente ocorre por um dos três fenômenos: 1) os cristalitos de Nb alcançam um tamanho crítico com periodicidade ínfima, talvez somada a uma elevada microdeformação, não produzindo padrões de DRX discerníveis ou muito alargados, 2) devido sua ductilidade, a rede cristalina do Nb foi amorfizada ou 3) os átomos de Nb se dissolveram na rede cristalina hexagonal do $\text{Sm}(\text{OH})_3$. Permanece bem clara a fase de $\text{Sm}(\text{OH})_3$, continuando o alargamento de picos (o que causou mais uma redução no tamanho médio de cristalito: de 14 para 10 nm) durante as moagens subsequentes, especialmente no intervalo de $2\theta \approx 28 - 30^\circ$. Poucas mudanças são percebidas nas moagens de 420 min e 540 min (Figura 10 b) e c)), também demonstrados a seguir, na qual o tamanho médio de cristalito varia-de 9 para 7 nm.

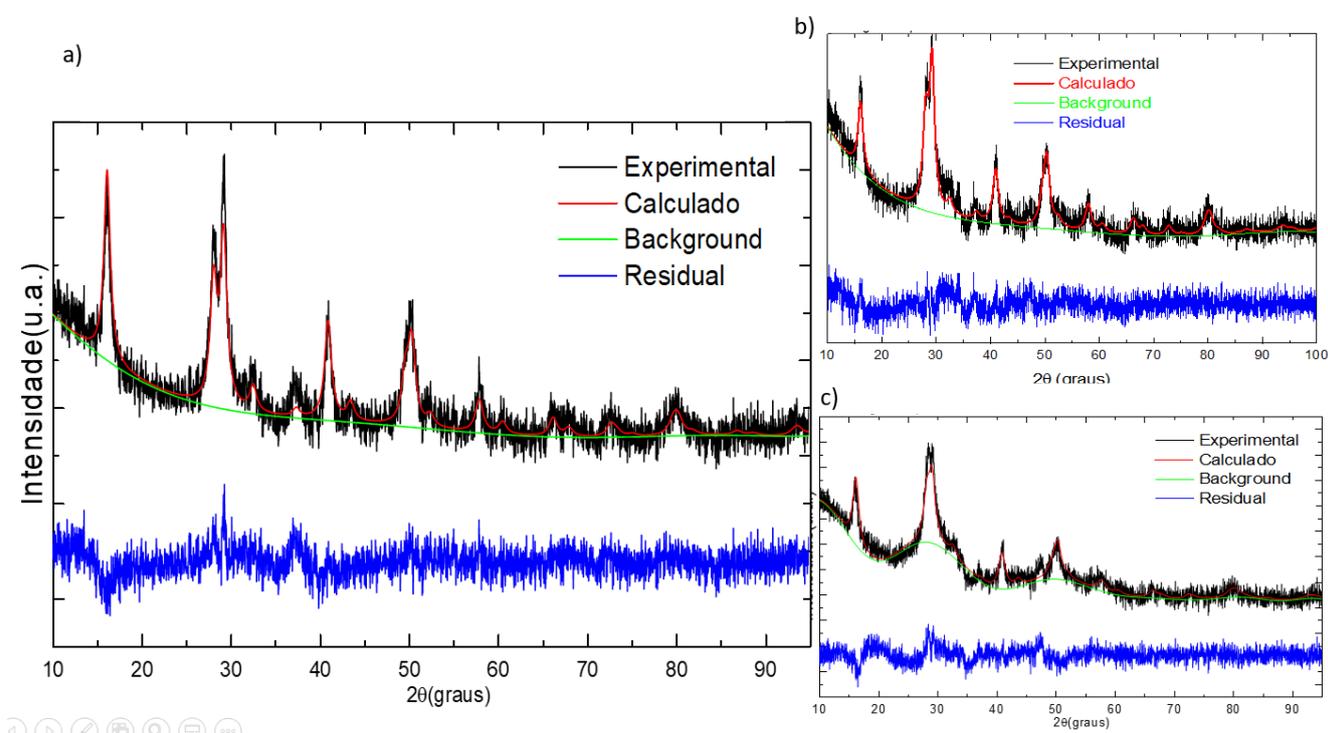


Figura 10 – Refinamento de Rietveld das amostras aos a) 300', b)420' e 540' de moagem.

Como citado, poucas diferenças são discerníveis na identificação de fases destas amostras. Porém, analisando o refinamento de Rietveld da amostra moída por 420', demonstrada em detalhes na imagem Figura 11, há evidência discernível do início da nucleação da fase Sm_3NbO_7 (ainda que não o suficiente para ser assumida uma fase): os planos deste material identificados por (2 0 0) e (2 2 0) correspondem aos sutis padrões que despontam respectivamente em $2\theta \approx 34^\circ$ e 30° , identificados por estrelas.

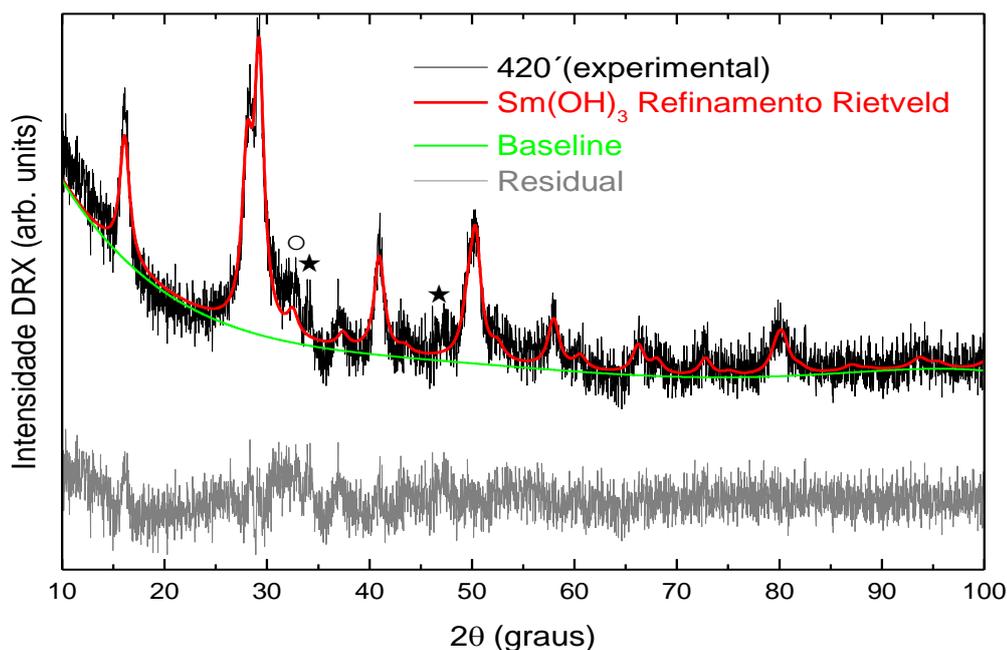


Figura 11 – Refinamento de Rietveld da amostra com 420' de moagem

Em 780 minutos de moagem (Figura 12), é possível identificar a formação monofásica deste material de fórmula química Sm_3NbO_7 . Esta estrutura é identificada e refinada com o cartão ICSD #109061, nomeada como a fase de niobato de tri-samário [17], do tipo fluorita defeituosa. Conforme informações disponíveis no estado da arte, esta é a primeira vez na literatura que esta estrutura é sintetizada em temperatura ambiente, obtida apenas por reação de estado sólido (moagem mecânica). Ao comparar-se o padrão experimental com a literatura [17], apresenta parâmetros de rede ligeiramente superiores, em função dos planos estarem deslocados para valores menores de 2θ . Os ânions (oxigênios) ocupam os sítios 8c, enquanto os cátions ocupam os sítios 4a. Desta forma, nesta estrutura os átomos de Sm e Nb concorrem pelo mesmo sítio, diferindo na ocupação em uma proporção respectiva de 75 % e 25 %. Estruturas similares foram reportadas para as chamadas pirocloritas niobato de tri-lantânio[44], e pode haver uma correspondência entre as mudanças estruturais piroclorita \rightarrow fluorita defeituosa (conforme trabalho de Simeone *et al.* [97]), concordando com os dados obtidos na continuidade do trabalho.

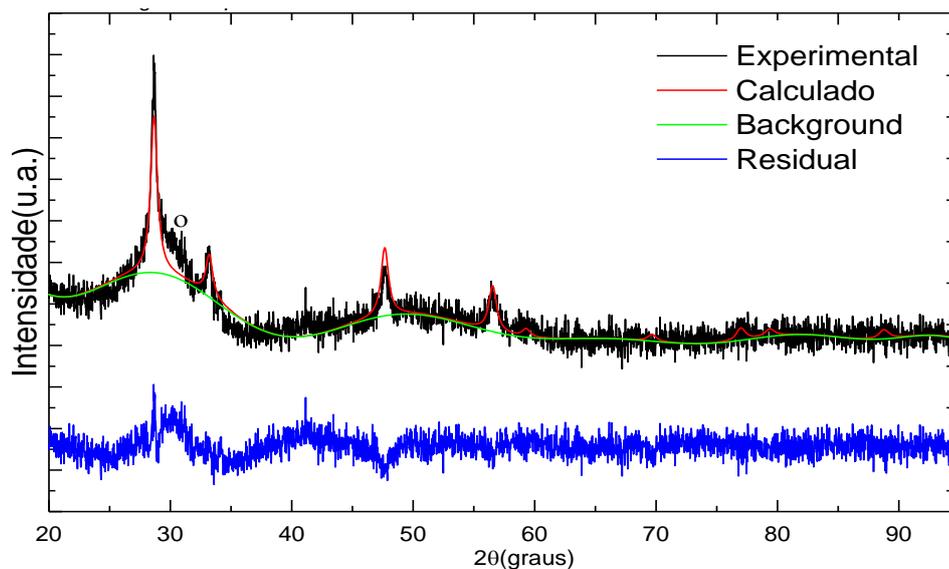


Figura 12 – Refinamento de Rietveld da amostra 780' de moagem

Para estudar a estabilidade da estrutura, mais um período de moagem é realizado, e o cristal torna-se ainda melhor discernível aos 1020' de processamento, conforme difratograma da Figura 13. Percebe-se o proeminente halo abaulado convoluído com o padrão cristalino claro da estrutura citada (já discernível desde o começo da moagem), especialmente perceptível entre $2\theta \approx 25^\circ - 35^\circ$. Este efeito é chamado espalhamento difuso, que por sua vez pode estar relacionado a presença de um material amorfo ou à detecção de uma estrutura nanocristalina, cujos cristais sejam tão diminutos que produzem um padrão que pode estar associado aos “nanodomínios” desta estrutura [97], discutido a seguir.

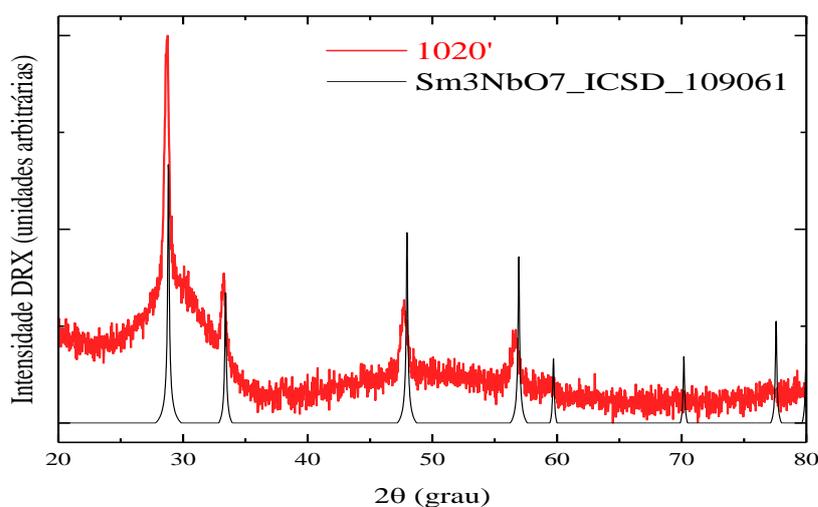


Figura 13 – Difratograma experimental da amostra de Sm_3NbO_7 aos 1020' de moagem sobreposto aos padrões calculados pelo CIF de Rooksby [98]

O refinamento do padrão de DRX da amostra 1020' apresenta uma excelente concordância com a estrutura do Sm_3NbO_7 (Figura 14), sendo clara a presença de grande porção de material que causa espalhamento difuso (círculo vazado). O tamanho médio de cristalito foi obtido usando a expressão descrita na Equação (4), cujo resultado foi de 17 nm.

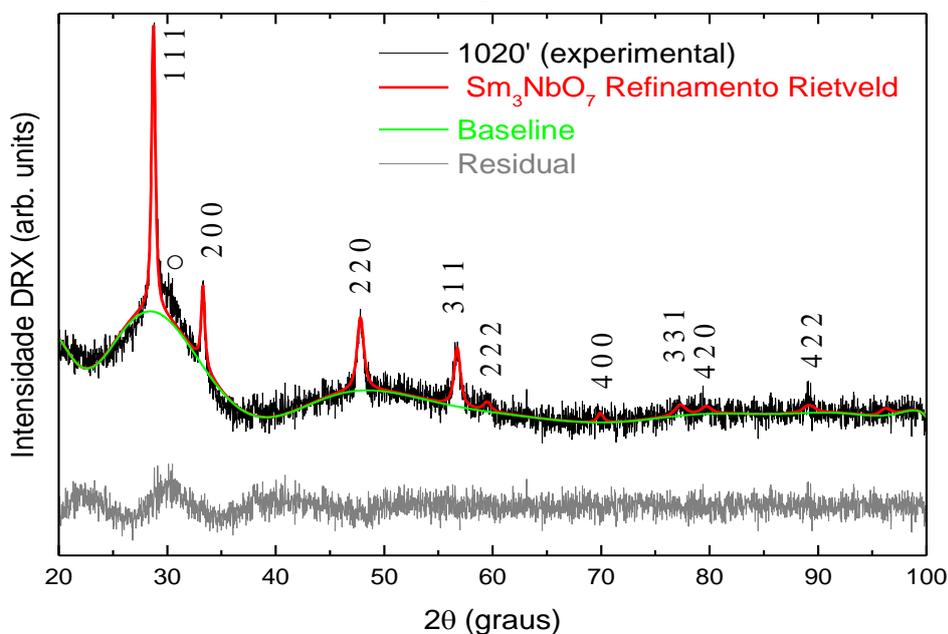


Figura 14 – Refinamento de Rietveld da amostra 1020'

A porção ordenada (cristalinidade) foi calculada conforme as Equação (10 e Equação (10)Equação (11, e corresponde a 36 % da amostra, enquanto há 64 % de uma fase **desordenada** (os "nanodomínios"). Ainda que apenas pelos padrões de DRX não seja possível confirmar a presença de nanodomínios na porção desordenada, pode-se buscar entender na literatura a possível formação desta fase que representa grande parte da amostra.

Um trabalho recente explica o fenômeno de formação de *clusters*, estruturas diminutas nanoscópicas que serão as sementes a partir das quais um cristal poderá crescer e detectáveis pela análise do background do DRX [63]. Por mais que a estequiometria desta fase desordenada não seja conhecida, a equação de Ehrenfest [99] [100] associa o máximo do halo difuso (em torno de 28°) com as distâncias atômicas médias (r) que produz este halo, através da equação:

$$2r \sin \theta = 1.23 \lambda$$

Equação (13)

As distâncias atômicas médias, por sua vez, representam a ordem química de curto alcance e podem ser comparados com as distâncias entre os primeiros vizinhos de outros sistemas. Ao aplicar-se nesta fórmula a posição de 2θ onde o halo tem a maior intensidade obtivemos um valor de 3.86 \AA para os átomos mais próximos. Considerando todas as combinações possíveis de pares de átomos (Nb-Sm-O), a distância mais provável é a de Nb-Nb ou Sm-Sm, cujos átomos ocupam o mesmo sítio cristalográfico na célula unitária. Assim, o mais provável é que a solução aparentemente amorfa seja, de fato, um cluster da mesma estrutura de Sm_3NbO_7 , ou a mesma nanometrizada, gerando o espalhamento. A cela unitária, juntamente com as distâncias atômicas para estes sítios, está representada na Figura 15. Portanto é plausível presumir que a composição química da fase não resolvida possui proporções atômicas semelhantes ao do cristal de Sm_3NbO_7 .

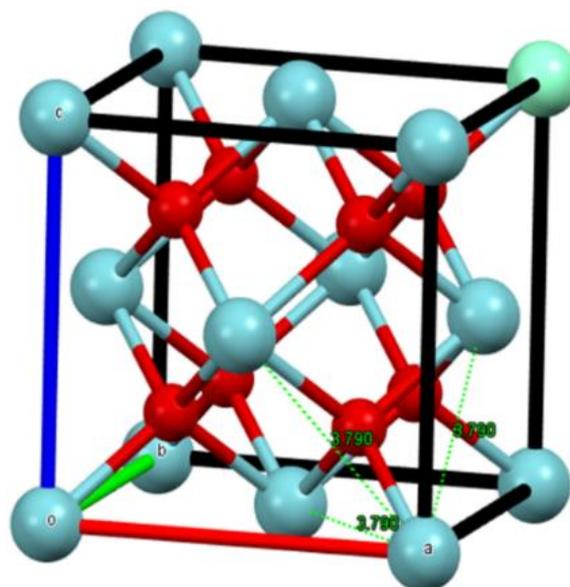


Figura 15 – Cella unitária da Sm_3NbO_7 , mostrando as distâncias interatômicas dos átomos.

Desta forma, para elucidar esta fase não identificada e confirmar a estabilidade térmica do Sm_3NbO_7 , a amostra foi submetida a análise térmica. Desta análise foram determinadas as melhores temperaturas para o tratamento térmico subsequente.

5.1.3 CALORIMETRIA E TRATAMENTO TÉRMICO

A Figura 16 mostra a curva térmica obtida na calorimetria diferencial de varredura (DSC) da amostra moída por $1020'$, realizada entre as temperaturas 50 e 1300°C . O termograma demonstra registro exotérmico com dois eventos de interesse: i) a liberação de energia de uma

forma quase linear desde a temperatura próxima do ambiente até a temperatura de 980 °C, com ii) um pico exotérmico centrado em 757 °C. Este pico exotérmico, por ser mais estreito, pode estar associado a cristalização da fase desordenada (que produzia padrões cristalográficos difusos). A liberação de energia contínua (que forma uma banda com mínimo em 980 °C) possivelmente está relacionada com o aumento de cristalitos e relaxamento de defeitos.

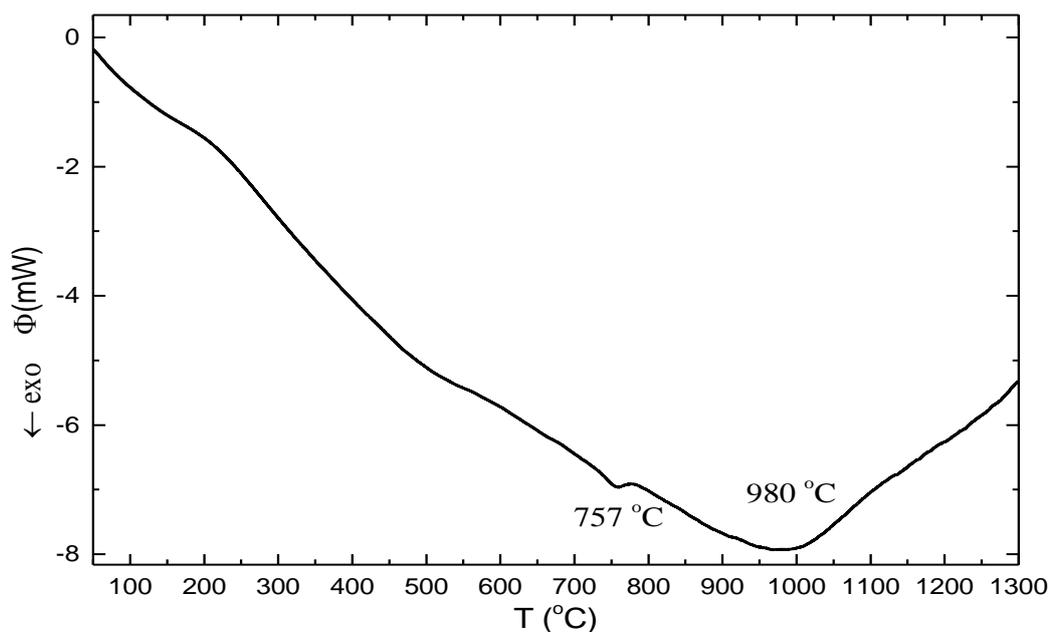


Figura 16 – Medidas calorimétricas da amostra de Sm_3NbO_7 moído por 1020’.

Assim, foram escolhidas duas temperaturas para respectivos tratamentos térmicos realizados em um forno tubular, conforme descrito na seção metodológica: TT1 = 800 °C e TT2 = 1100 °C. Tais temperaturas foram escolhidas para que a amostra se modifique e estabilize-se após a mudança nas temperaturas registradas no termograma. Realizados os tratamentos sob atmosfera não-controlada e resfriamento lento, as amostras foram novamente analisadas por DRX e a sobreposição (com deslocamento vertical) da amostra moída e ambas amostras tratadas termicamente está demonstrada na Figura 17. Nesta imagem percebe-se claramente o desaparecimento do halo de espalhamento difuso que o primeiro tratamento térmico TT1 promoveu, possivelmente com a cristalização da fase desordenada. Restam, assim, apenas os picos identificados como a fase única de fluorita defeituosa Sm_3NbO_7 que já havia nucleado na moagem mecânica. No tratamento térmico seguinte TT2, em 1100 °C, os mesmos picos são registrados no padrão de DRX, sendo porém mais estreitos (denotando cristais de maior qualidade) e ligeiramente deslocados para direita em direção a maiores valores de 2θ (apontando para cela unitária com menores parâmetros de rede), conforme vemos no detalhe da figura.

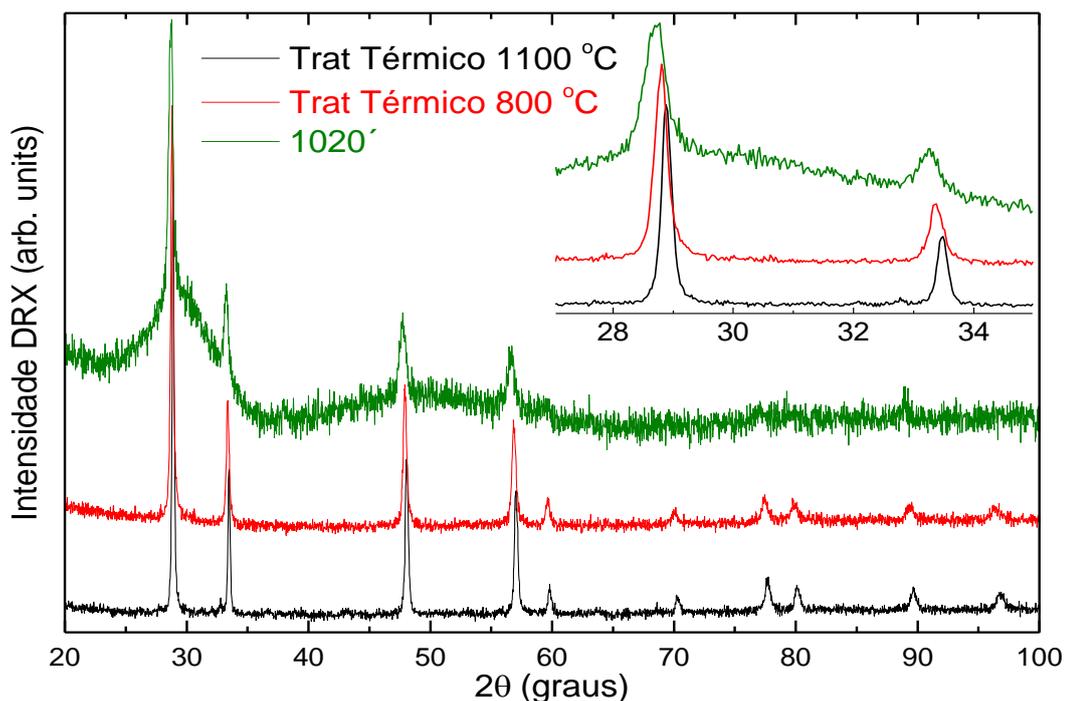


Figura 17 – Difratoograma das amostras moída (verde) e que foram sujeitas aos tratamentos térmicos em 800 (vermelho) e 1100 (preto) °C. Detalhe mostrando planos deslocados.

Submetendo o padrão de DRX da amostra tratada em $TT1 = 800\text{ °C}$ ao refinamento de Rietveld, a Figura 18 deixa clara a formação monofásica da estrutura descrita de Sm_3NbO_7 , e confirma que a porção amorfa da estrutura era de fato composta por *clusters* do mesmo cristal nanometrizado. Assim, percebe-se que o relaxamento da estrutura desordenada pode ser atribuído ao primeiro processo exotérmico, percebido pelo desaparecimento do halo amorfo. Os parâmetros de rede $a = b = c = 5,37(2)\text{ Å}$ apontam uma discreta diminuição no tamanho da cela unitária cúbica, com um substancial aumento de cristalito ao ser aplicada a equação de Scherrer (Equação (4)): enquanto a amostra moída apresentava tamanho médio de cristalito em 17 nm, a amostra tratada termicamente em 800 °C apresenta 42 nm.

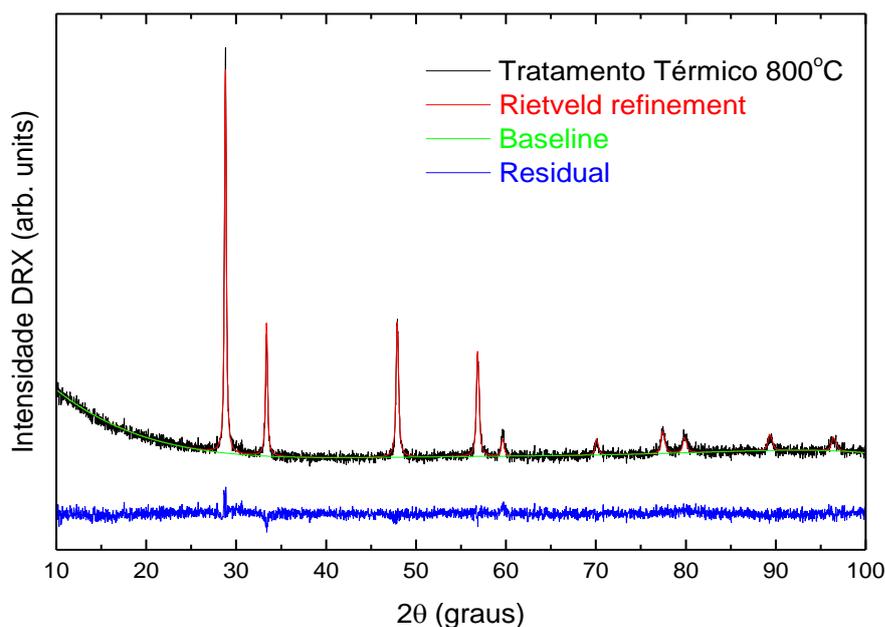


Figura 18 – Refinamento de Rietveld da amostra de Sm_3NbO_7 tratada termicamente a $800\text{ }^\circ\text{C}$

No refinamento de Rietveld da amostra tratada termicamente em mais elevada temperatura $\text{TT2} = 1100\text{ }^\circ\text{C}$ (na Figura 19, nota-se que os cristais melhoraram de qualidade, e os picos estão mais acentuados e deslocam-se em direção a ângulos de Bragg maiores. Os parâmetros de rede $a = b = c = 5,35(2)\text{ \AA}$ apontam uma diminuição ainda mais significativo no tamanho da cela unitária cúbica. Isto é refletido no deslocamento horizontal dos picos em direção a valores maiores de 2θ , denotando volume cerca de 2% menor da cela unitária (e aproximando esta amostra dos valores obtidos por Rooksby [98]). O relaxamento exotérmico linear, que percebido no DSC na temperatura $980\text{ }^\circ\text{C}$, pode então estar associado ao relaxamento estrutural e subsequente crescimento do tamanho médio de cristalito: ao passo que amostra tratada termicamente em $800\text{ }^\circ\text{C}$ apresenta 42 nm , a amostra tratada em $1100\text{ }^\circ\text{C}$ apresenta tamanho médio de cristalito 60 nm calculado pela equação de Scherrer (Equação (4)).

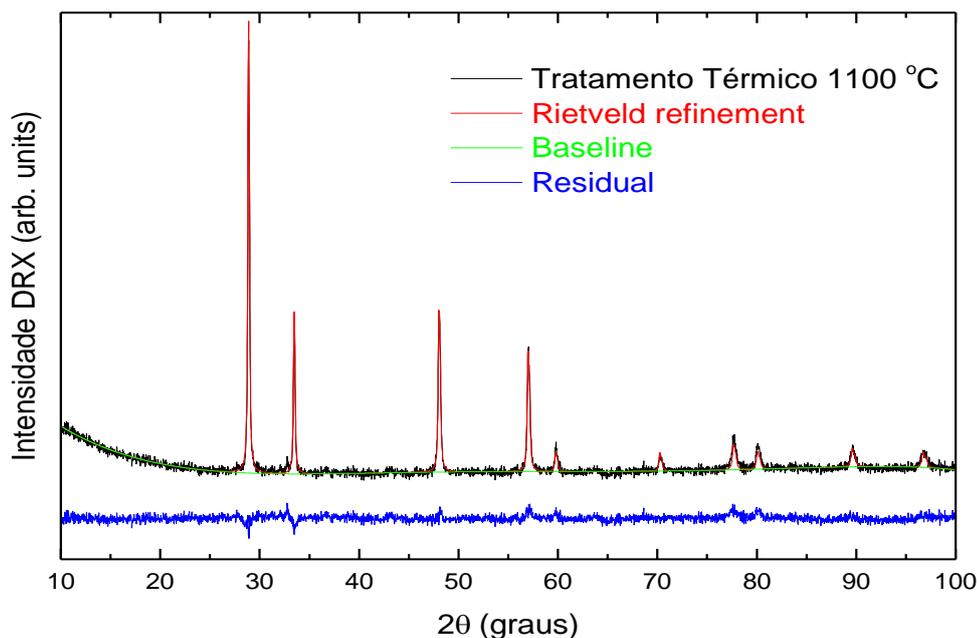


Figura 19 – Refinamento de Rietveld da amostra de Sm_3NbO_7 tratada termicamente a $1100\text{ }^\circ\text{C}$

A fim de determinar se houve manifestação dos efeitos deste relaxamento estrutural na amostra, (ou seja, em que proporção os efeitos na largura de picos estão relacionados com o tamanho de cristalito e a microdeformação), é empregada a técnica de análise de largura de linha (do inglês Line Profile Analysis, ou LPA) [101] com os dados obtidos no refinamento de Rietveld para a largura de linha à meia altura (FWHM – do inglês full width at half maximum), aplicados às metodologias Single Line Method (SLM) [102], Williamson-Hall [103] (adequado apenas para estruturas que possuam comportamento isotrópico em relação a microdeformação) ao aplicar a Equação (8) e modelo de Stephens [69]. Com o uso das relações dadas pela Equação (8) e Equação (9), o valor aparente para o tamanho de cristalito e microdeformação para cada pico hkl individualmente, conforme disposto na Tabela 3.

Sample	<i>hkl</i>	<i>D</i> (Å)	ε (%)
1020'	111	189	0.4
	200	206	0.3
	220	113	0.4
	311	131	0.3
		<160(45)>	<0.35(6)>
800 °C	111	351	0.2
	200	326	0.2
	220	287	0.1
	311	334	0.1
		<325(27)>	<0.15(6)>
1000 °C	111	486	0.1
	200	468	0.1
	220	415	0.1
	311	413	0.1
		<446(37)>	<0.1>

Tabela 3 – Uso do SLM para cálculo de tamanho de cristalito e microdeformação da amostra de Sm_3NbO_7 moída por 1020'.

Para aplicar o modelo de Williamson-Hall, os valores de largura a meia altura (FWHM), obtidos no refinamento de Rietveld, são plotados em um gráfico que relaciona $\beta_L \cos \theta_{hkl} / K\lambda$ (eixo Y) e $\text{seno} \theta_{hkl} / K\lambda$ (eixo X) para as amostras moída (na Figura 20 a)) e ambas amostras tratadas termicamente (Figuras b) e c) para 800 °C e 1100 °C respectivamente). A partir da linearização destes valores, obtém-se a relação descrita na Equação (12) em comparação com a equação geral da reta, e pode-se obter o valor de tamanho de cristalito e microdeformação para cada amostra. Porém, os pontos de FWHM para a amostra moída encontram-se claramente muito dispersos, não sendo aceitável esta linearização. Após o tratamento térmico, porém, os pontos encontram-se bem linearizados, sendo adequado este modelo para descrever a microestrutura das amostras tratadas em 800 e 1100 °C, dado que os pontos plotados podem ser devidamente representados por uma reta.

Assim, a dispersão dos valores de FWHM na Figura 20 a) indica a presença de um defeito de rede dominante que, por sua vez, causa nesta amostra um alargamento de pico anisotrópico, dependente do plano *hkl* considerado. O alargamento de linha dependente de *hkl* poderá ocorrer em função de algumas razões, como defeitos de empilhamento, deformação anisotrópica, imperfeições na rede (como defeitos pontuais, lineares ou do plano), além de variações composicionais em uma fase não estequiométrica [104–106]. O defeito dominante em uma estrutura do tipo fluorita defeituosa está associado à variação composicional em função

das vacâncias aniônicas (de oxigênio, nesta estrutura em particular) [92], sendo então possivelmente responsável pelo alargamento de picos de difração com dependência do hkl [105,107,108].

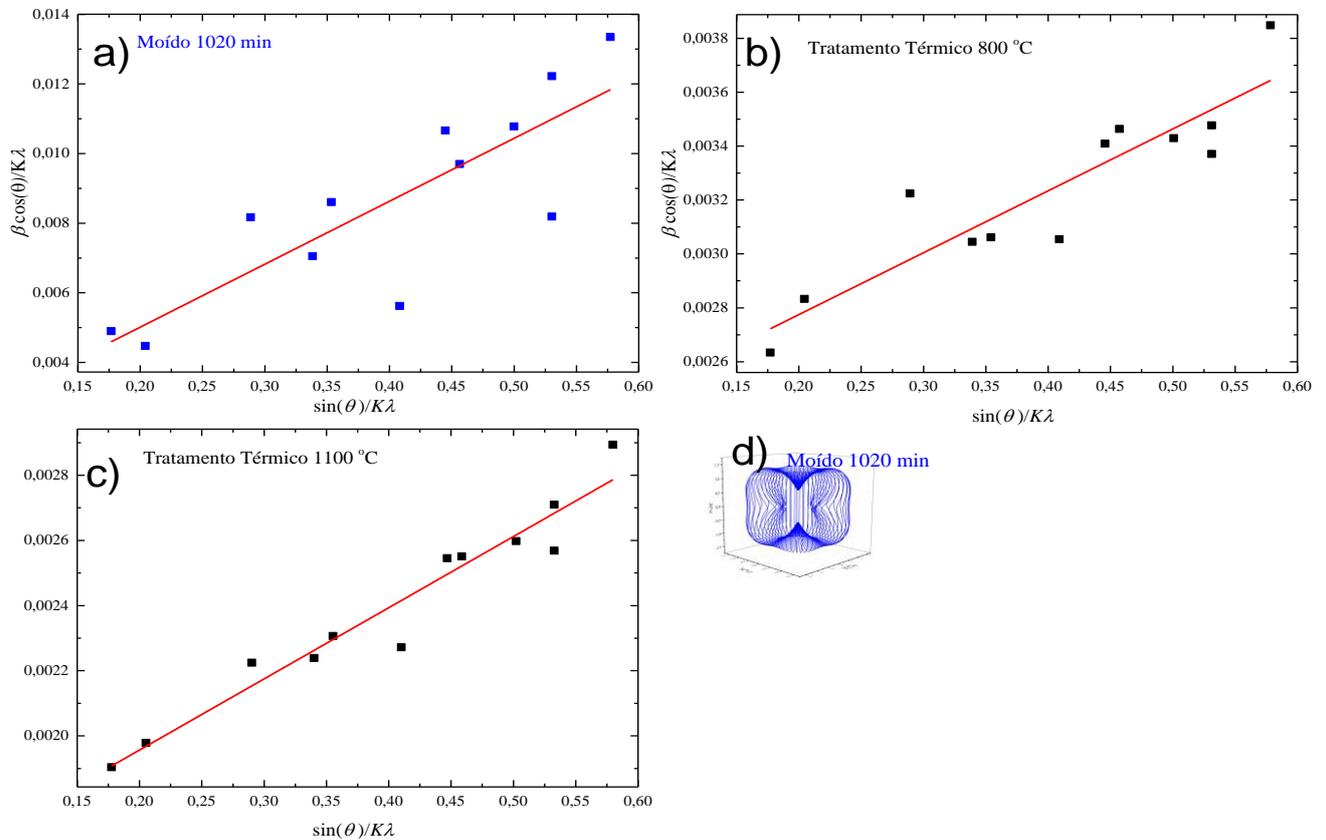


Figura 20 – Ajuste linear do FWHM pelo modelo de Williamson-Hall para estimar a isotropia da estrutura da amostra a) moída por 1020', b) tratada termicamente em 800 °C e c) em 1100 °C. d) Representação tridimensional da superfície de tensores de microdeformação da amostra moída por 1020'.

A largura a meia altura dos picos na amostra moída (antes dos tratamentos térmicos) não possui característica monotonicamente crescente, o que causa um grande desvio no ajuste linear de WH (na Figura 20a), e assim é recomendável aplicar o modelo de Stephens. Como uma representação da função descrita na Equação (8), as deformações podem ser plotadas em uma superfície tridimensional na Figura 20 d), ou “iso-superfície”. A partir deste gráfico, obtém-se a deformação máxima por volta de 1.4% conforme marcado nos eixos.

Desta forma, ao utilizar tanto o modelo de Williamson-Hall para as estruturas que alcançaram isotropia (as amostras tratadas termicamente) e o modelo de Stephens para a amostra anisotrópica, podemos obter valores de tamanho médio de cristalito e microdeformação na Tabela 4.

Sample	D (Å)	ϵ (%)
1020'	120	1.40
800 °C	431	0.06
1000 °C	668	0.05

Tabela 4 – Cálculo de tamanho de cristalito e microdeformação pelos modelos de Williamson-Hall e Stephens.

Todos os modelos apontam, com suas devidas particularidades, que o processo de tratamento térmico não proporcionou a nucleação de uma nova fase, mas sim reduziu drasticamente as microdeformações na rede cristalina da amostra moída, enquanto aumentou substancialmente o tamanho médio de cristalino. Resultados similares são constatados no tratamento térmico das estruturas do tipo perovskita e piroclorita, abordadas em subseções posteriores deste trabalho.

Ao final da síntese, portanto, foi obtida uma amostra nanoestruturada monofásica, e os tratamentos térmicos permitiram o crescimento do tamanho médio de cristalito e aumento da cristalinidade aparente. Desta forma, por mais que a síntese da estrutura tenha sido alcançada apenas pela moagem mecânica, a qualidade dos cristais comprovadamente foi melhorada com o tratamento térmico. O halo causado pelo espalhamento difuso não está mais presente, sendo elucidados os eventos exotérmicos sutis registrados no DSC como o relaxamento de defeitos. A amostra tratada termicamente na temperatura 1100 °C foi analisada em subseção a seguir pela técnica de espectroscopia Raman.

5.1.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A Figura 21 mostra o espectro Raman das amostras moída (em preto) e a tratada termicamente em 1100 °C (em azul). Há alguns modos vibracionais de baixa frequência distintos entre ambos os espectros, mas pode-se afirmar que se trata da mesma estrutura, com uma diferença: o alargamento da amostra moída em comparação à amostra tratada.

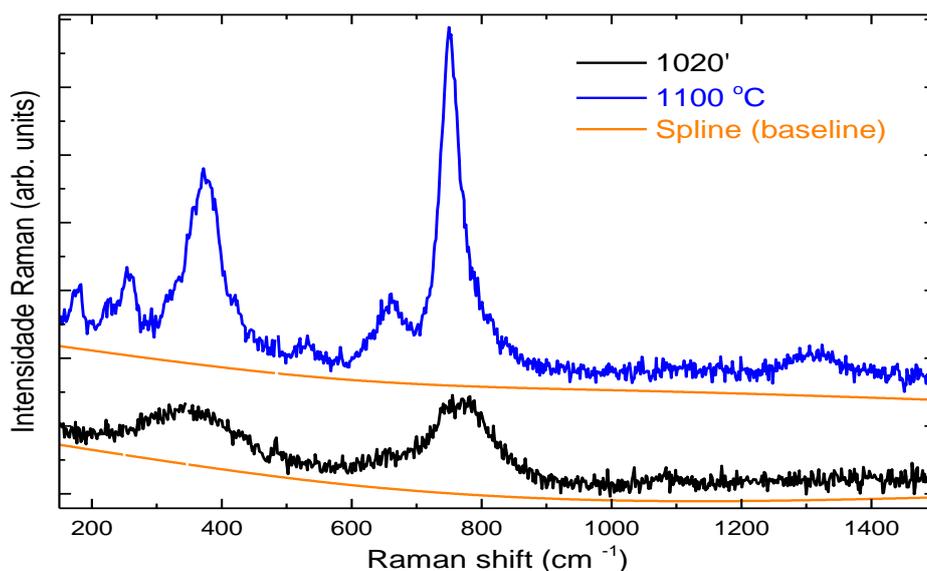


Figura 21 – Espectroscopia Raman da amostra de Sm_3NbO_7 moída (preto) e tratada termicamente a 1100°C (azul)

Tipicamente, estruturas cristalinas de alta simetria (como as cúbicas) possuem menor quantidade de modos Raman ativos [85]. Porém, outros modos vibracionais podem ser encontrados devido às distorções da rede causadas pelas 1) vacâncias de oxigênio da fluorita defeituosa 2) diferenças de raio iônico entre samário e nióbio que concorrem pela mesma ocupação do sítio de Wyckoff 8d [38]. A título de comparação, a literatura reporta para a estrutura de fluorita cúbica (de grupo espacial $Fm\bar{3}m$) do óxido de cério a existência de 6 modos Raman parcialmente degenerados para devido às oscilações causadas pelo ânions (oxigênios) [85]. Porém, para o caso da fluorita defeituosa, o desbalanço na proporção de cátions A e B reduz a simetria translacional da rede, e o espalhamento passa a demonstrar maior distribuição e alargamento, assim como ocorre em materiais vítreos [109][110]. Desta forma, mesmo o estudo por espectroscopia Raman de uma estrutura aparentemente simples pode-se tornar um tópico complexo.

Assim como relaciona com defeitos estequiométricos [109], a literatura também esclarece que este alargamento no espectro pode estar relacionado a alta densidade de defeitos antes do tratamento térmico. Assim, possivelmente foram diminuídos os defeitos pontuais ao elevar a temperatura da amostra, já que a ordem de curto alcance também contribui para picos mais estreitos. [39]

Em relação aos estudos dos difratogramas obtidos antes e após o tratamento térmico de 1100°C , percebemos pela aplicação dos modelos de Williamson-Hall e Stephens que o

tratamento térmico de fato reduziu as microdeformações na rede cristalina da amostra, o que se confirma agora com as informações obtidas na espectroscopia Raman.

Uma vez que a literatura específica para esta estrutura é escassa, é importante distinguir os modos vibracionais registrados daqueles dos precursores, confirmando se há a presença de material não reagido. Assim, na Figura 22, são comparados os espectros do precursor de Sm_2O_3 (identificado por *Sigma* em verde, por ser a fabricante) sobreposto ao espectro da estrutura de Sm_3NbO_7 tratada termicamente a $1100\text{ }^\circ\text{C}$. No precursor de Nb não foi observado sinal Raman, como esperado (metálico, não polariza e portanto não excita os fônons). Assim, como podemos ver, não há vestígio do precursor de Samário, e o espectro pode ser observado apenas levando em consideração a estrutura do tipo fluorita Sm_3NbO_7 .

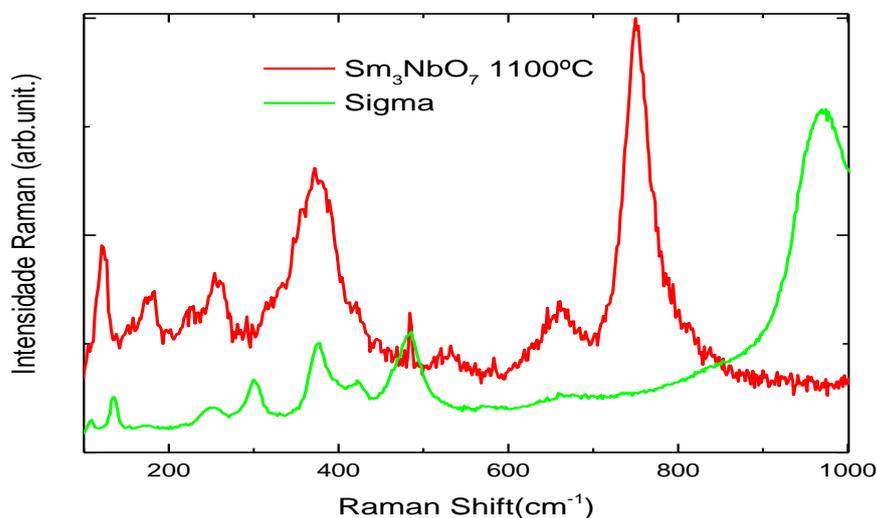


Figura 22 – Comparação dos espectrogramas Raman do precursor de Sm_2O_3 e a amostra de Sm_3NbO_7 tratada termicamente

O espectro da amostra moída por 1020' é registrado Figura 23. Após realizar o ajuste do espectro experimental utilizando funções lorentzianas, o máximo de cada ajuste foi identificado e assim obtém-se 4 picos principais, apresentando os mais intensos um aspecto alargado. Quanto mais distorcida a estrutura tipo fluorita, maior é a complexidade esperada no espectro; quanto mais defeitos na rede da fluorita, maior a supressão às simetrias translacionais e, assim, mais alargado se torna o espectro [39].

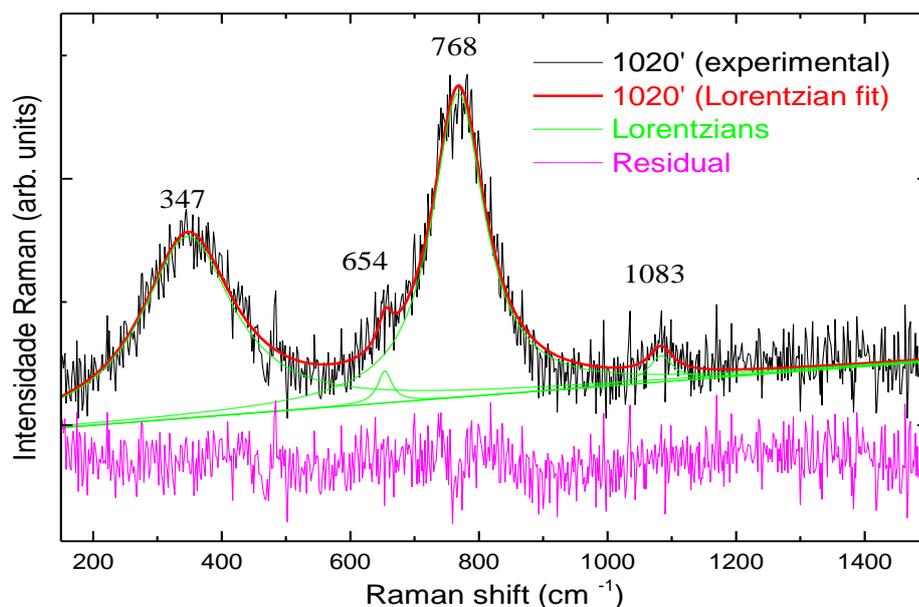


Figura 23 – Espectrograma Raman da amostra de Sm_3NbO_7 moída por 1020'

A Figura 24 mostra o espectro da amostra tratada termicamente em 1100°C . São discerníveis agora mais detalhes da estrutura, sendo possível identificar 9 modos Raman no espectro no ajuste lorentziano. Para fluoritas do tipo CaF_2 , temperaturas de 1050°C podem causar um deslocamento para comprimentos de onda mais altos no espectro [111], o que pode ser parte do fenômeno envolvido no deslocamento de 347 para 373 cm^{-1} da segunda maior frequência observada. Adicionalmente, o padrão encontra-se com máximos com menor alargamento, sendo possivelmente restauradas as simetrias translacionais [39].

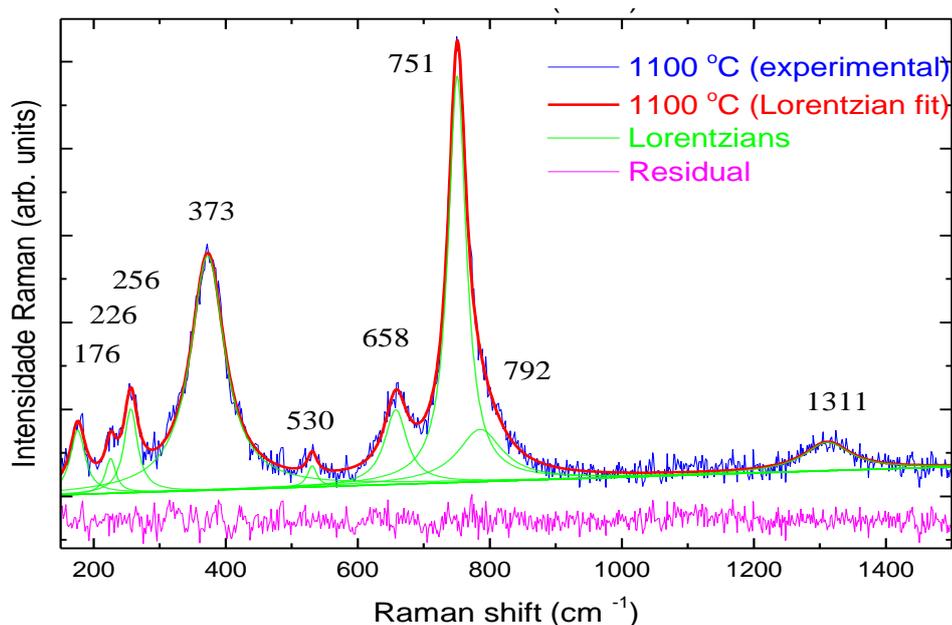


Figura 24 – Espectrograma Raman da amostra de Sm_3NbO_7 tratada termicamente a 1100°C

De fato, uma análise mais aprofundada e intercessão de dados experimentais com cálculos teóricos obtidos por DFT (Density Functional Theory), que por sua vez poderiam revelar outras informações importantes sobre a natureza do material e possíveis aplicações de suas propriedades, além de prever os modos vibracionais Raman, permitindo confrontá-los com as medições.

5.2 AS PEROVSKITAS NA FORMA SmXO_3 (X = Co, Cr, Mn, Fe)

Seguindo a metodologia de síntese descrita, com tempos de moagem variando entre 10 e 15 horas foram obtidas estruturas do tipo perovskita, com simetrias ortorrômbicas idênticas (sendo a única diferença o cátion de menor raio iônico: o metal precursor que reage com óxido de samário), de grupo espacial $Pbnm$ e cuja forma estrutural tem a representação no protótipo GdFe_3 . Todas possuem relativa similaridade em seus parâmetros de rede (variando $a \approx 5,28$ - $5,40$ Å, $b \approx 5,35$ - $5,81$ Å e $c \approx 7,47$ - $7,71$ Å). Em todos os casos, os ânions (oxigênios) ocupam os sítios 8d, enquanto os cátions de maior raio iônico (neste caso, o samário) ocupam os sítios 4c e os elementos de menor raio atômico (Co, Cr, Mn e Fe) os sítios 4b. A evolução estrutural foi acompanhada pela difração de raios x de cada período de moagem, e é descrita nesta subseção. Em cada difratograma, os principais planos da fase perovskítica foram identificados com símbolos de estrelas na cor vermelha.

Como bem estabelecido na literatura e notado na análise da amostra de Sm_3NbO_7 , o refinamento de Rietveld embasa de forma ímpar a análise da dinâmica de evolução estrutural das amostras ao longo do processo de moagem. Assim, os resultados obtidos são empregados diretamente para analisar a transformação do material precursor e a formação de fases desejadas, a partir da quantificação de percentual de fases, tamanho médio de cristalito e determinação de parâmetros de rede.

5.2.1 Sistema SmCoO_3

A primeira perovskita sintetizada foi derivada do óxido de samário acrescido do cobalto metálico, misturado em proporções estequiométricas; esta mesma metodologia citada na seção anterior foi repetida para as demais estruturas. Usando o cobalto metálico como precursor, foi formada a partir de 14 horas de moagem a estrutura perovskítica cobaltato de samário, de fórmula química SmCoO_3 , conforme a Figura 25, com o padrão identificado pelo cartão do ICSD # 90969 [112]. Os parâmetros cristalográficos foram obtidos pelo refinamento de Rietveld, e estão esquematizados na Tabela 5.

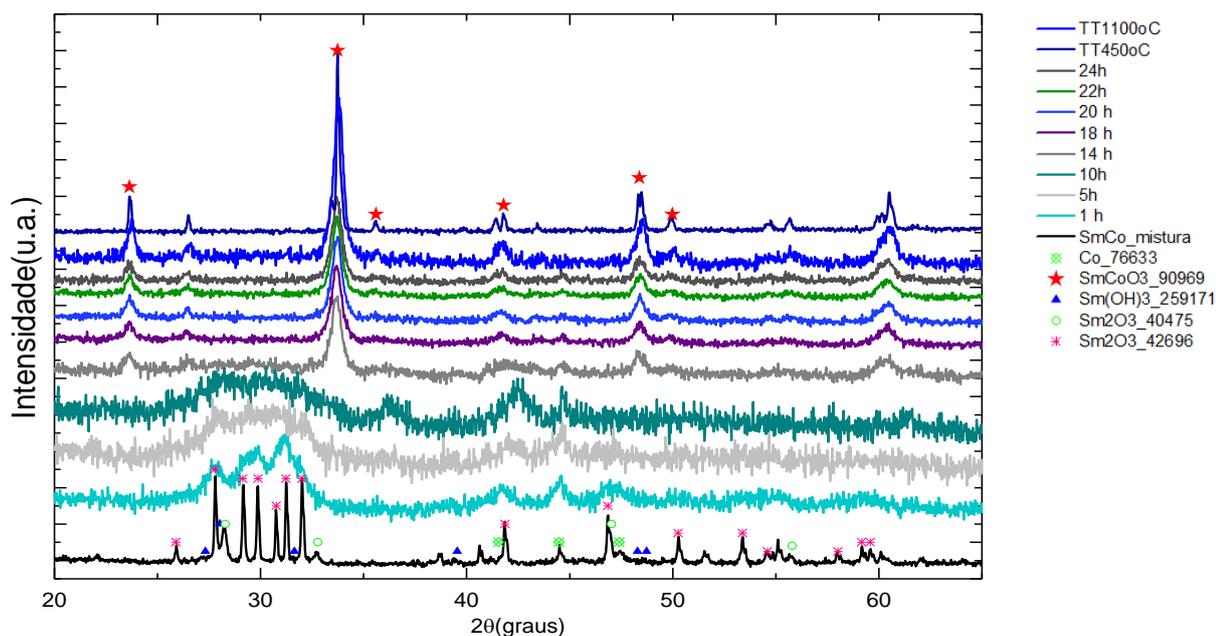


Figura 25 – Padrões de difração de raios x em função do tempo de moagem do SmCoO_3

Amostra	Rwp (%)	χ^2	Fórmula Química	Cartão ICSD referência	Grupo Espacial	Fração de Fase (wt.%)	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$V(\text{Å}^3)$	Tamanho de cristalito (nm)
Mix	2.34	1.326	Co	76633	$P63/mmc$	17.5 %	2.51(7)	2.51(7)	4.06(2)	22.06(1)	28
			Sm_2O_3	40475	$Ia-3$	13.0 %	10.93(1)	--	--	1307.3(3)	41
			Sm_2O_3	42696	$C12/m1$	60.5 %	14.16(5)	3.62(1)	8.84(4)	446.58(4)	129
			Sm(OH)_3	259171	$P63/m$	9.0 %	6.42(2)	6.42(2)	3.96(3)	141.8(1)	5
1h	2.33	1.267	Co	76633	$P63/mmc$	7.1 %	2.49(3)	2.49(3)	4.10(1)	22.12(6)	28
			Sm_2O_3	42696	$C12/m1$	92.9 %	14.15(1)	3.64(3)	8.83(1)	448.4(1)	10
5h	2.23	1.078	Co	76633	$P63/mmc$	2.5 %	2.50(1)	2.50(1)	4.05(2)	22.0(2)	39
			Sm_2O_3	42696	$C12/m1$	97.5 %	14.1(1)	3.60(2)	9.13(9)	461.9(8)	3
10h	2.13	1.067	CoO	76633	$Fm-3m$	18.3 %	4.24(1)	4.24(1)	4.24(1)	76.5(7)	9
			Sm_2O_3	42696	$C12/m1$	81.7 %	14.7(1)	3.63(3)	8.64(1)	456.6(7)	2
14h	2.49	1.360	SmCoO_3	90969	$Pbnm$	100 %	5.28(3)	5.35(3)	7.50(5)	211.8(3)	24
18h	2.36	1.218	SmCoO_3	90969	$Pbnm$	100 %	5.28(2)	5.35(3)	7.50(3)	211.7(1)	21
20h	2.63	1.536	SmCoO_3	90969	$Pbnm$	100 %	5.28(2)	5.35(2)	7.50(3)	211.5(1)	23
22h	2.48	1.315	SmCoO_3	90969	$Pbnm$	100 %	5.28(1)	5.35(2)	7.50(3)	211.5(3)	23
24h	2.52	1.169	SmCoO_3	90969	$Pbnm$	100 %	5.28(2)	5.35(2)	7.50(3)	211.6(1)	22
24h 450 °C	2.97	1.366	SmCoO_3	90969	$Pbnm$	100%	5.28(1)	5.35(2)	7.50(1)	211.4(1)	24
24h 1100 °C	3.70	1.352	SmCoO_3	90969	$Pbnm$	100%	5.28(2)	5.35(2)	7.45(4)	211.8(2)	111

Tabela 5 – Parâmetros microestruturais da amostra SmCoO_3 obtidos pelo Refinamento de Rietveld

A continuidade da moagem permitiu a obtenção de uma liga nanoestruturada monofásica, prevista por cálculos de DFT como termodinamicamente possível de se obter em condições ambiente, conforme ilustrado na Figura 26. Esta estrutura mostrou-se estável quando submetida a tratamento térmico, demonstrando a possibilidade de aplicação deste material em altas temperaturas, diminuindo defeitos e aumentando cristalitos mediante aquecimento da amostra. Potencialmente, espera-se que as outras estruturas do tipo perovskita estudadas no presente trabalho apresentem comportamento similar.

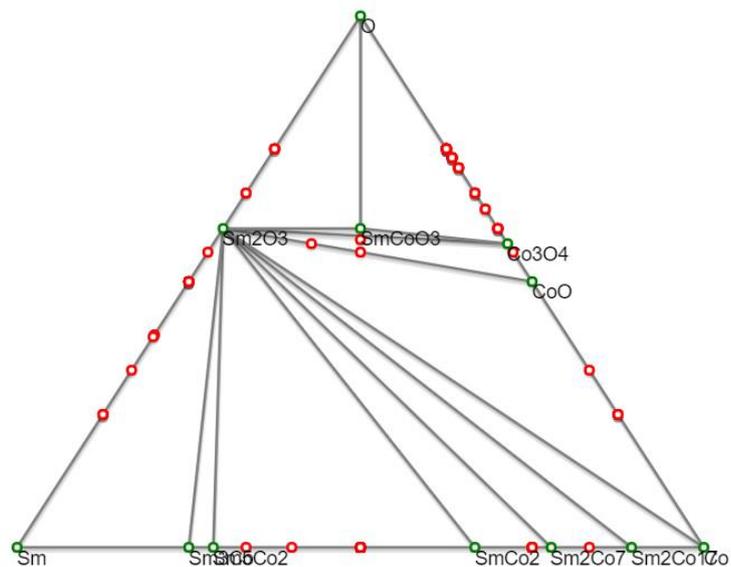


Figura 26 – Diagrama de fases a partir de samário, cobalto e oxigênio segundo cálculos DFT do OQMD

Os precursores da mistura estão identificados na Figura 27 pelos respectivos cartões do ICSD. O óxido de samário, além de apresentar dois polimorfismos (cartão ICSD #42696, grupo espacial $Ia-3$, e 40475, grupo espacial $C12/m1$), também se encontra contaminado com uma pequena quantidade de tri-hidróxido de samário (cartão ICSD #259171, grupo espacial $P63/m$). Ao serem submetidos ao processo de moagem mecânica, rapidamente não são mais detectáveis os padrões correspondentes ao $\text{Sm}(\text{OH})_3$ e um dos polimorfos de Sm_2O (ICSD #40475), permanecendo apenas óxido de samário (ICSD #42696) e o cobalto em sua forma metálica (cartão ICSD #76633, grupo espacial $P63/mmc$).

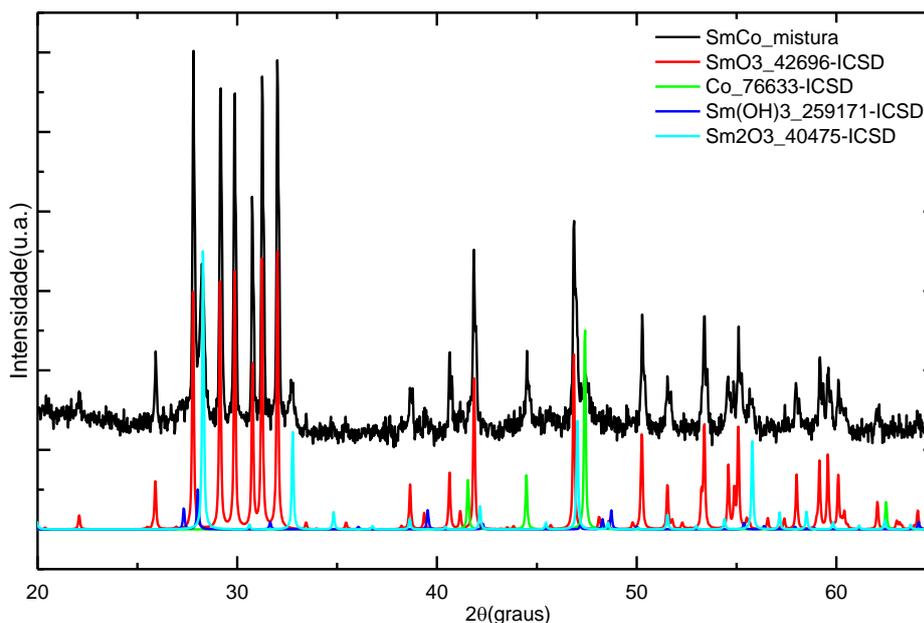


Figura 27 – Difratoograma experimental da mistura de precursores para a obtenção do SmCoO_3 , sobreposto aos padrões calculados pelo CIF de polimorfos de Sm_2O_3 , de $\text{Sm}(\text{OH})_3$ e Co metálico.

Os padrões de ambos precursores continuam presentes até a quinta hora de moagem quando se observa, para o Sm_2O_3 , tamanho de cristalito reduzido indicado pelo alargamento dos picos das estruturas, e bem pouco do precursor de cobalto metálico permanece (apenas 2.5%). Em 10 h de processamento, o cobalto metálico foi oxidado, apresentando-se agora como óxido de cobalto (cartão ICSD #76633, grupo espacial $Fm - 3m$) e representando 18.3 % do total da amostra. O tamanho de cristalito agora está tão reduzido, que a linha de base já se encontra alargada, e mais termos para o polinômio de Chebyshev são necessários para descrevê-la, chegando a 10 termos.

O passo seguinte do processamento já apresenta mudança interessante: na 14ª hora de moagem percebe-se a clara formação da estrutura de perovskita de samário e cobalto SmCoO_3 (cartão ICSD #90969, grupo espacial $Pbnm$). O restante de precursores não é claramente discernível no padrão de difração, sendo notado apenas a prevalência da elevação na linha de base e indicando que possivelmente a porção da amostra que não formou a perovskita permanece nanometrizada e pronta para reagir. Com a continuidade da moagem, os picos tornam-se mais claros e os cristais aumentam de qualidade, até a diminuição da linha de base. O tamanho do cristalito permanece estável por volta de 23 nm (oscilando ± 2 nm entre refinamentos), e é decidido, em 24 h de processamento, interromper a moagem já que a estrutura se encontra estável. O cristal obtido está demonstrado na Figura 28.

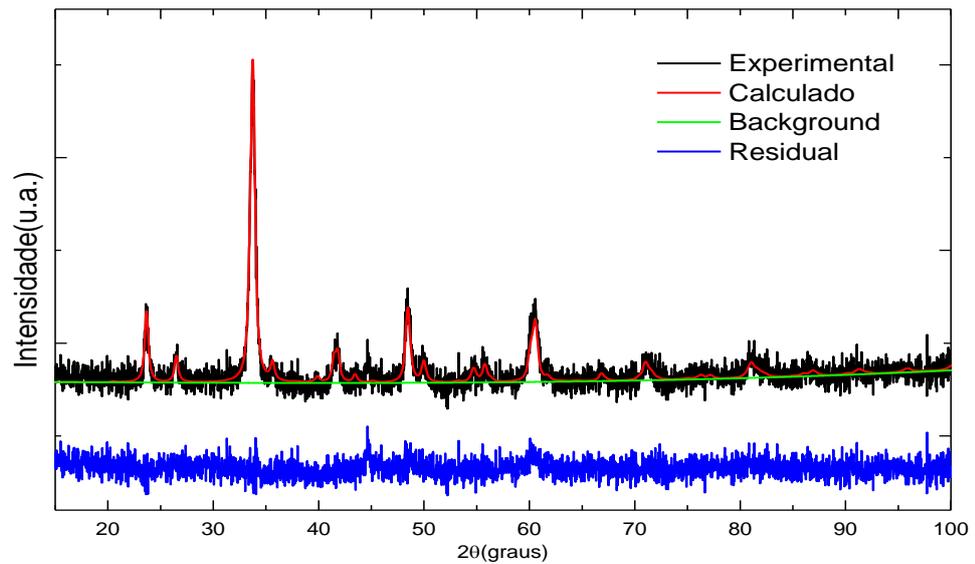


Figura 28 – Refinamento de Rietveld da amostra SmCoO_3 às 24h de moagem

A estabilidade térmica da perovskita formada foi estudada por DSC. O termograma respectivo, na Figura 29, demonstra sutis eventos ocorrendo nas temperaturas de 400 °C, tendo outras reações ocorrido até 1050 °C. Tais eventos possivelmente estão relacionados com o suave ganho de massa da amostra, possivelmente na forma da fixação de oxigênio atmosférico. Estes eventos foram então estudados ao submeter-se pequena quantidade de amostra a dois tratamentos térmicos em um forno tubular nas temperaturas em que tais reações já teriam ocorrido: 450 e 1100 °C. Estas amostras foram também analisadas pela técnica de difração de raios X, e refinadas pelo método de Rietveld.

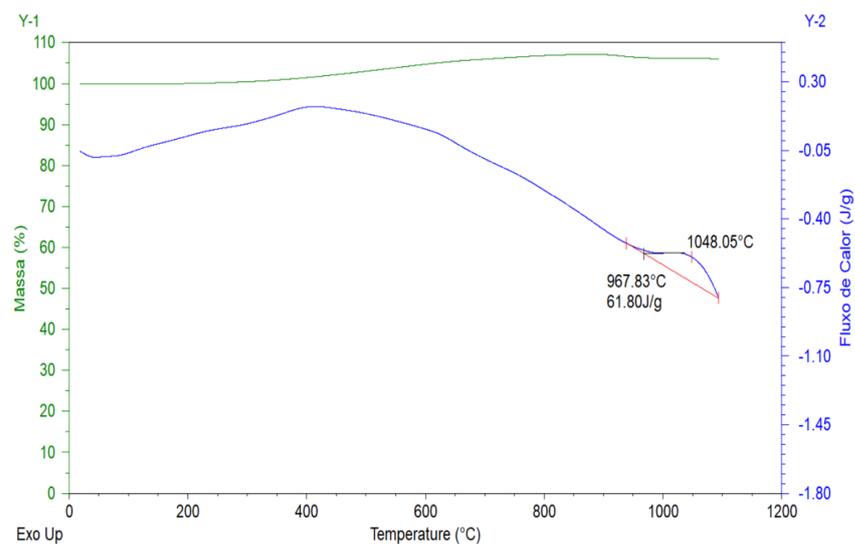


Figura 29 – Termograma da amostra de SmCoO_3 submetida a 24h de moagem.

Nota-se, na Figura 30, que pouca alteração foi causada pelo tratamento térmico de 450 °C. Houve um aumento de cristalito sutil entre a amostra moída e aquela tratada termicamente (de 22 para 24 nm), sendo possível que tenha acontecido apenas a melhoria na qualidade dos cristais com o calor, já que o padrão cristalográfico apresenta menos ruídos e o pico principal da perovskita em $2\theta = 33^\circ$ possui menor alargamento. O plano em $2\theta = 41,5^\circ$ também era pouco discernível, e após o tratamento encontra-se mais evidente.

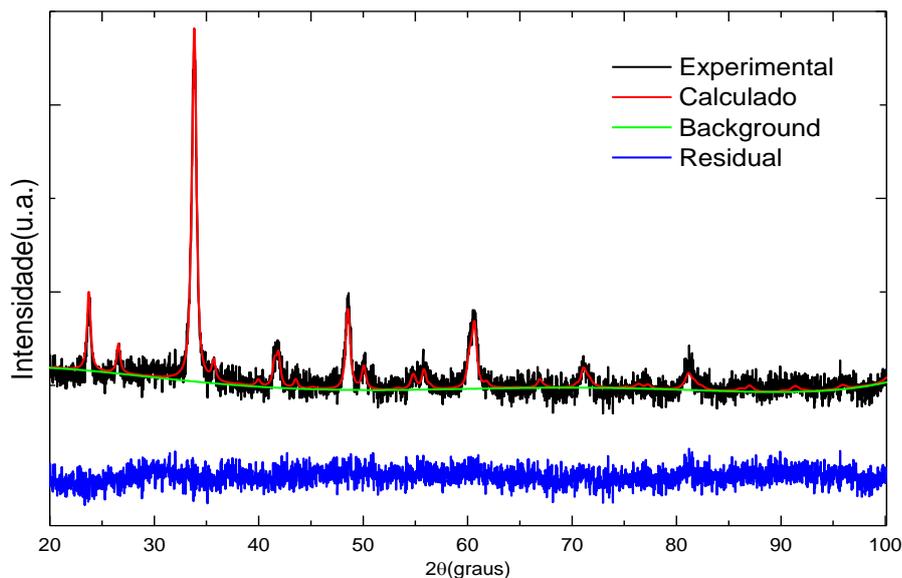


Figura 30 – Refinamento de Rietveld da amostra SmCoO_3 às 24h de moagem com tratamento térmico de 450°C por uma hora.

Porém, com o tratamento térmico em 1100 °C nota-se (na Figura 31) um significativo crescimento do tamanho dos cristalitos (de 22 nm na amostra moída para 111 nm na amostra tratada termicamente) e diminuição de defeitos causados pela moagem mecânica. Ao analisar o tamanho de cristalito pela equação de Scherrer (Equação (4)), então, nota-se que o calor foi responsável apenas pelo seu crescimento, confirmando a estabilidade térmica da estrutura. Desta forma, neste momento as demais estruturas do tipo perovskita não foram submetidas a estudos de calorimetria e tratamento térmico, especialmente por ter sido confirmada a formação da estrutura desejada apenas por moagem mecânica.

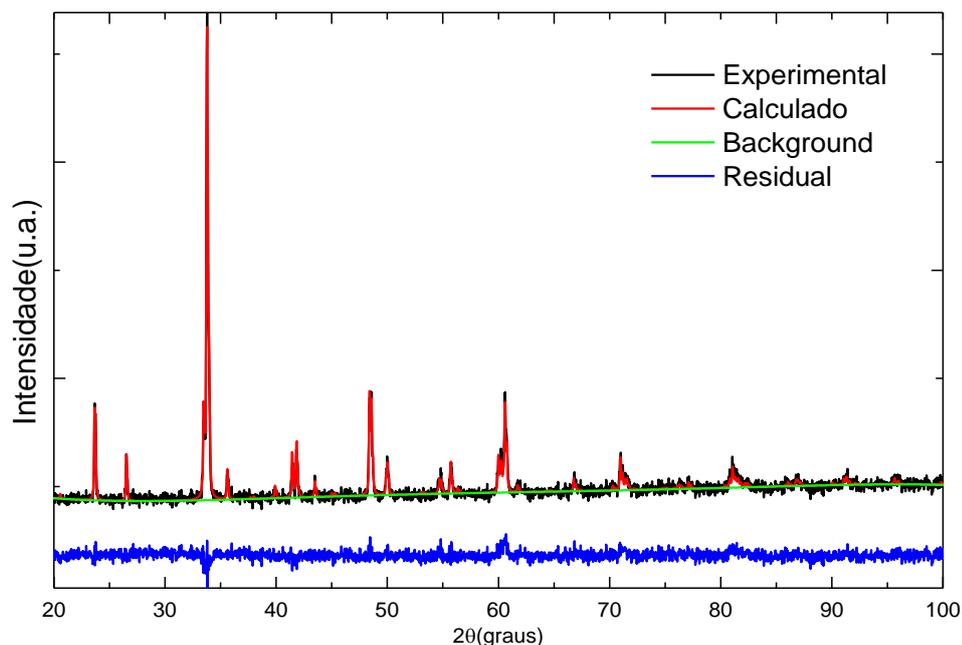


Figura 31 – Refinamento de Rietveld da amostra SmCoO_3 às 24h de moagem com tratamento térmico de $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por uma hora.

5.2.1 Sistema SmCrO_3

Em seguida, foi sintetizada a perovskita derivada do óxido de samário acrescido do cromo metálico, misturado em proporções estequiométricas. A evolução estrutural da síntese de SmCrO_3 é descrita na Figura 32 abaixo, e foi correlacionada com o CIF ICSD #251099 [113]. Esta fase nucleia em 5 horas de moagem, tornando-se monofásica às 10 horas de processamento. A moagem continuou até 16 h de processamento, e foi realizado um tratamento térmico para buscar o aumento do tamanho médio de cristalito, sendo porém encontrado uma fase contaminante (identificada por asterisco azul) que não foi identificada, não sendo desta forma realizados estudos do tratamento térmico (ainda que este resultado demonstre a clara formação da fase desejada). O uso do agente de controle de processo (ACP) na forma de grafite, empregado como tentativa de mitigar desgaste dos corpos moedores, demonstrou-se promissor para a diminuição de contaminação durante a moagem, sendo porém um provável responsável pela formação de fase não desejada quando realizado o tratamento térmico da amostra aos $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

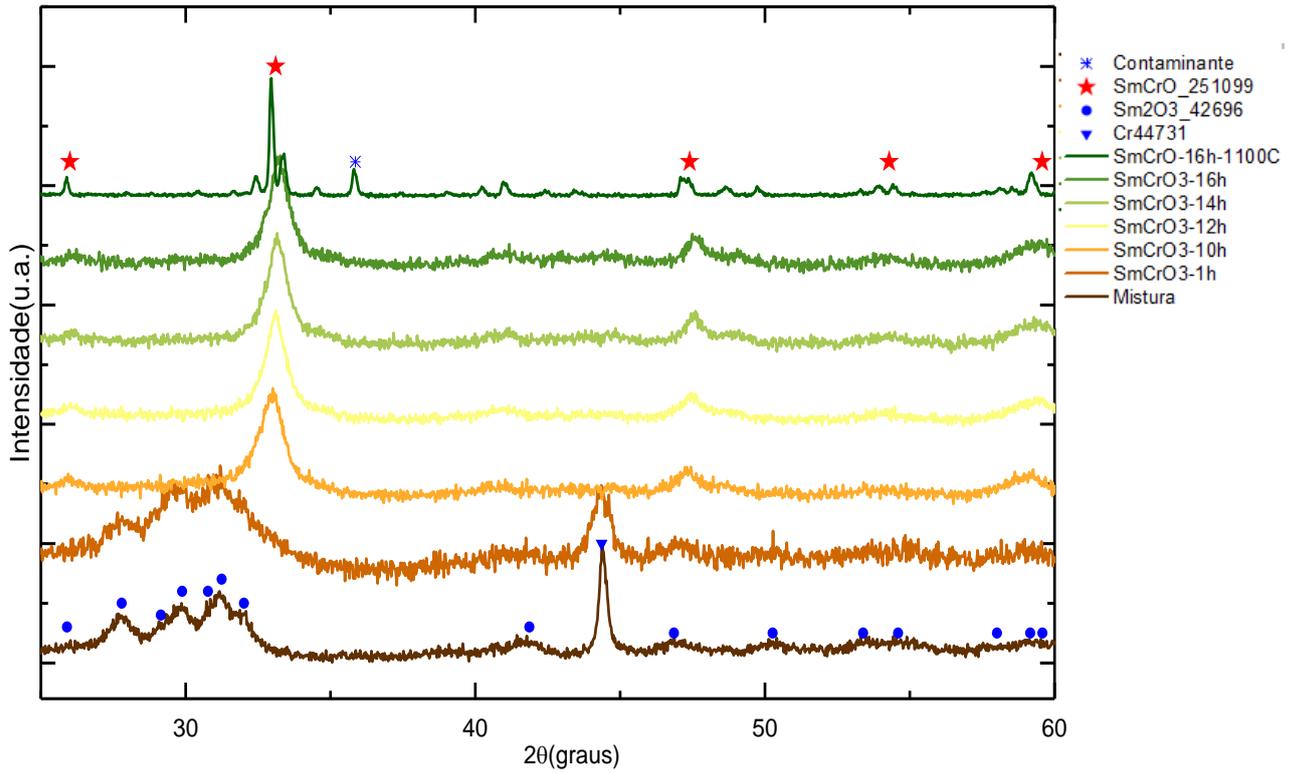


Figura 32 – Padrões de difração de raios x em função do tempo de moagem do SmCrO_3

Pelo diagrama de fases obtido na plataforma OQMD, os cálculos DFT demonstram a viabilidade termodinâmica da produção da amostra de SmCrO_3 , demonstrado na Figura 33.

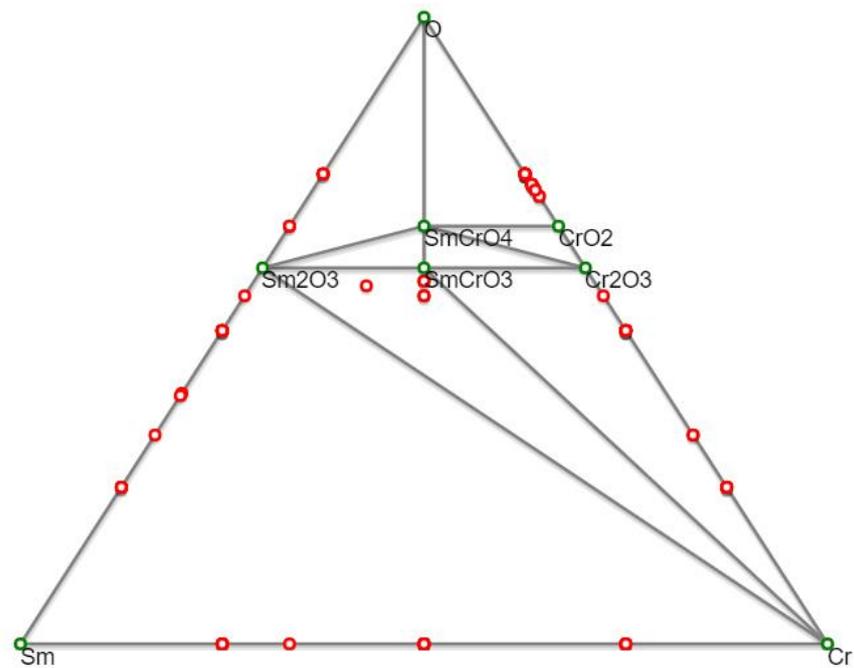


Figura 33 – Diagrama de fases a partir de samário, cromo e oxigênio segundo cálculos DFT do OQMD

Na Tabela 6 estão relacionados os fatores microestruturais levantados com o refinamento de Rietveld.

Amostra	Rwp (%)	χ^2	Fórmula Química	Cartão ICSD referência	Grupo Espacial	Fração de Fase (wt.%)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)	Tamanho de cristalito (nm)
1h	3.12	1.296	Cr	44731	<i>I m -3 m</i>	29.7 %	2.88(7)	--	--	23.97(1)	35
			Sm ₂ O ₃	42696	<i>C 12/m 1</i>	70.3 %	14.15(7)	3.65(1)	8.82(6)	447.8(4)	10
5h	3.00	1.150	Cr	44731	<i>I m -3 m</i>	29.6 %	2.89(2)	--	--	24.01(5)	12
			Sm ₂ O ₃	42696	<i>C 12/m 1</i>	66.7 %	14.14(1)	3.65(4)	8.82(1)	448.0(3)	7
10h	3.15	1.424	SmCrO ₃	251099	<i>P b n m</i>	100 %	5.38(4)	5.51(4)	7.64(7)	226.7(3)	11
12h	2.96	1.391	SmCrO ₃	251099	<i>P b n m</i>	100 %	5.36(2)	5.49(3)	7.64(4)	224.7(2)	13
14h	2.96	1.411	SmCrO ₃	251099	<i>P b n m</i>	100 %	5.35(2)	5.49(3)	7.64(4)	223.8(2)	15
16h	2.88	1.357	SmCrO ₃	251099	<i>P b n m</i>	100 %	5.36(3)	5.49(3)	7.64(5)	223.9(2)	14

Tabela 6 – Parâmetros microestruturais da amostra SmCrO₃ obtidos pelo refinamento de Rietveld

Esta amostra em particular precisou ser repetida devido a ocorrência de grande contaminação de ferro proveniente dos corpos moedores, e a tentativa de mitigar isto ocorreu na forma do uso de grafite em pó, cujo plano de maior intensidade está em $2\theta = 26,6^\circ$. Devido à grande cristalinidade e orientação preferencial deste plano, conforme Figura 34, torna-se improdutivo utilizar a identificação de precursores na amostra não moída.

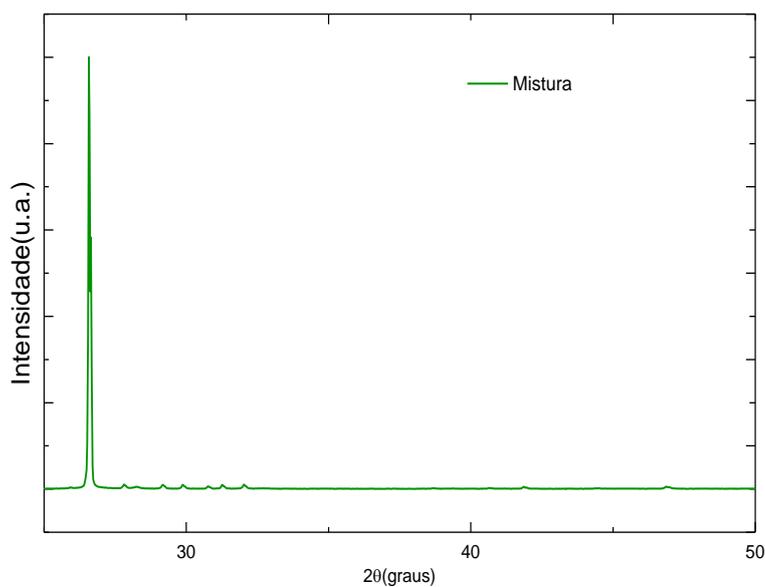


Figura 34 – Padrão de difração de raios x dos precursores da amostra de SmCrO₃, demonstrando contribuição do grafite usado com orientação.

Assim, logo na primeira hora de moagem na Figura 35, podem ser identificados os elementos precursores da perovskita: apenas óxido de samário (ICSD #42696) e o cromo em sua forma metálica (cartão ICSD #44731, grupo espacial $I m - 3 m$). Na continuidade da moagem, até 5 h de processamento, estes precursores permanecem, sendo já formada a perovskita de SmCrO_3 em pequena quantidade de percentual de fase (apenas 3.7%). O tamanho médio de cristalito, calculado pela equação de Scherrer (Equação (4)), é cerca de 13 nm, e permanece oscilando neste valor ao longo das moagens, com variação de ± 2 nm. Porém, já com 10 h de moagem há a total transformação dos precursores na estrutura alvo.

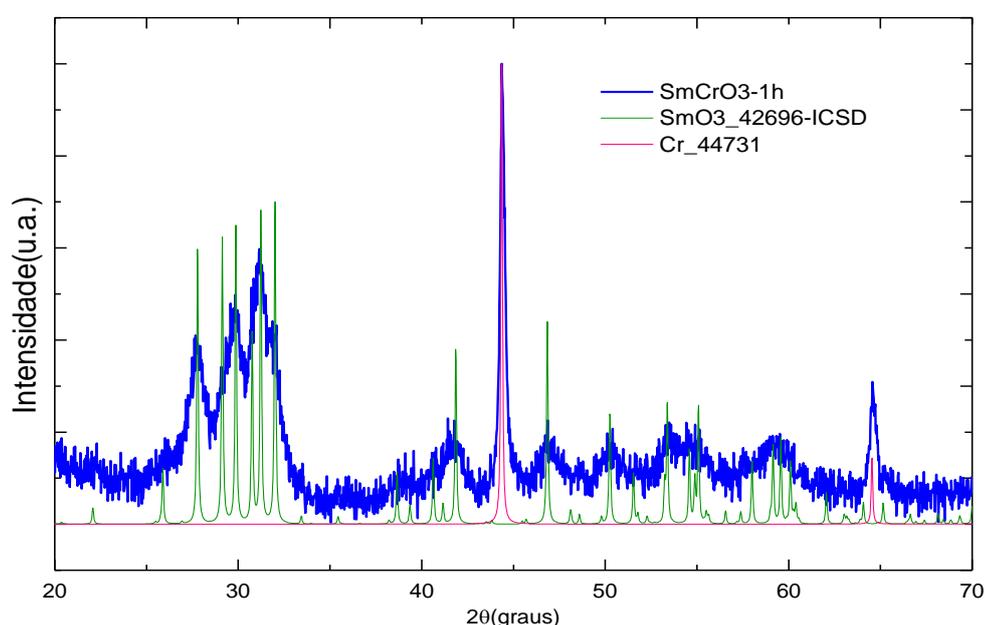


Figura 35 – Difratograma experimental da mistura de precursores para a obtenção do SmCrO_3 , sobreposto aos padrões calculados pelo CIF de Sm_2O_3 e Cr metálico.

Continuando o processamento, a estrutura mostra-se estável até a 16^a hora, e então a moagem é interrompida, obtendo-se uma estrutura monofásica e nanométrica (demonstrada na Figura 36). Nota-se boa qualidade dos cristais e uma linha de base uniforme, demonstrando haver pouco material não reagido que, com o calor da amostra seguinte, provavelmente nucleia uma fase indesejada.

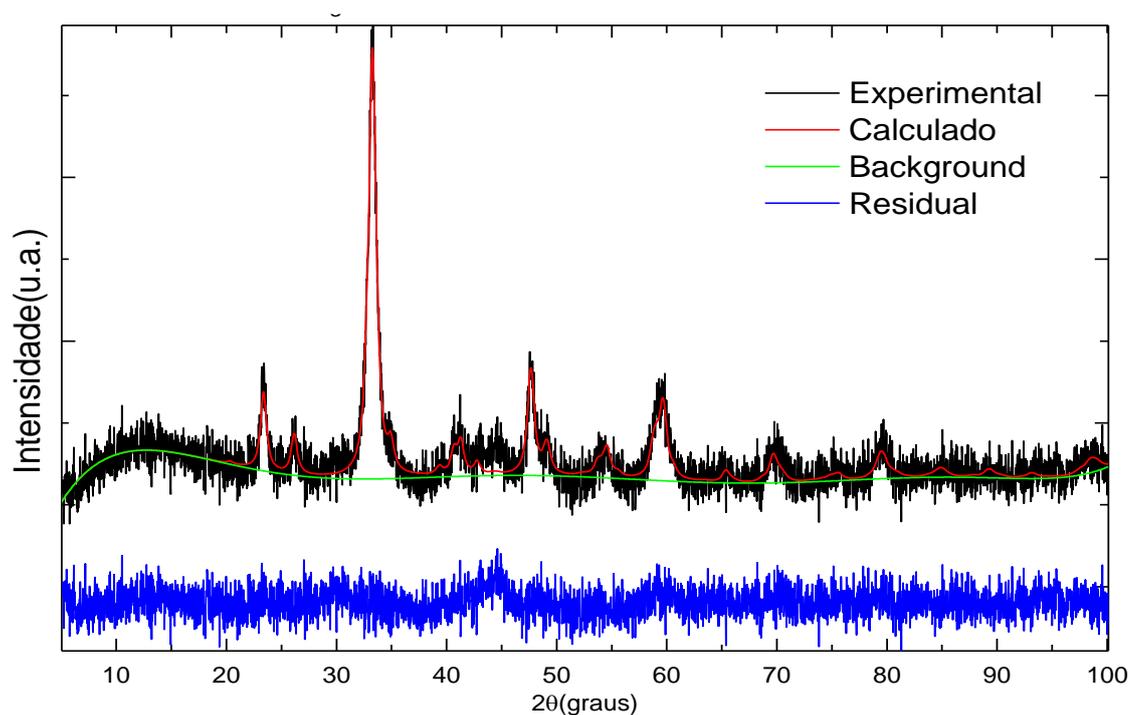


Figura 36 – Refinamento de Rietveld da amostra SmCrO_3 às 16h de moagem

Buscando melhorar a qualidade dos cristais e incrementar seu tamanho de cristalito após a moagem, foi realizado um tratamento térmico na amostra moída por 16 h, em uma temperatura de 1100 °C durante 1 hora. Porém, neste tratamento térmico surgem contaminantes não identificados que estão claramente identificados na linha residual da Figura 37, não tendo sido, assim, incluído o refinamento de Rietveld deste padrão cristalográfico na tabela.

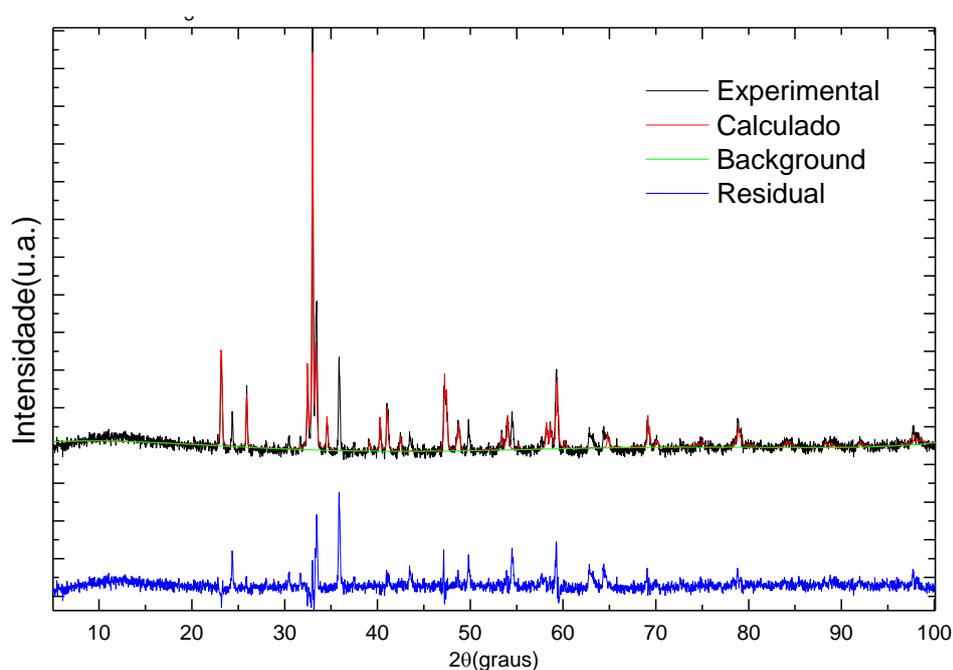


Figura 37 – Refinamento de Rietveld da amostra SmCrO_3 com tratamento térmico de 1100°C.

5.2.1 Sistema SmMnO_3

A perovskita de SmMnO_3 é descrita na Figura 38, com o padrão identificado pelo cartão do ICSD # 3183040 correspondente ao magnatato de samário[114]. Percebe-se o início da formação da estrutura em 18 horas de moagem, e o padrão torna-se mais claro conforme é dado prosseguimento na moagem. Nesta amostra não foi realizado tratamento térmico.

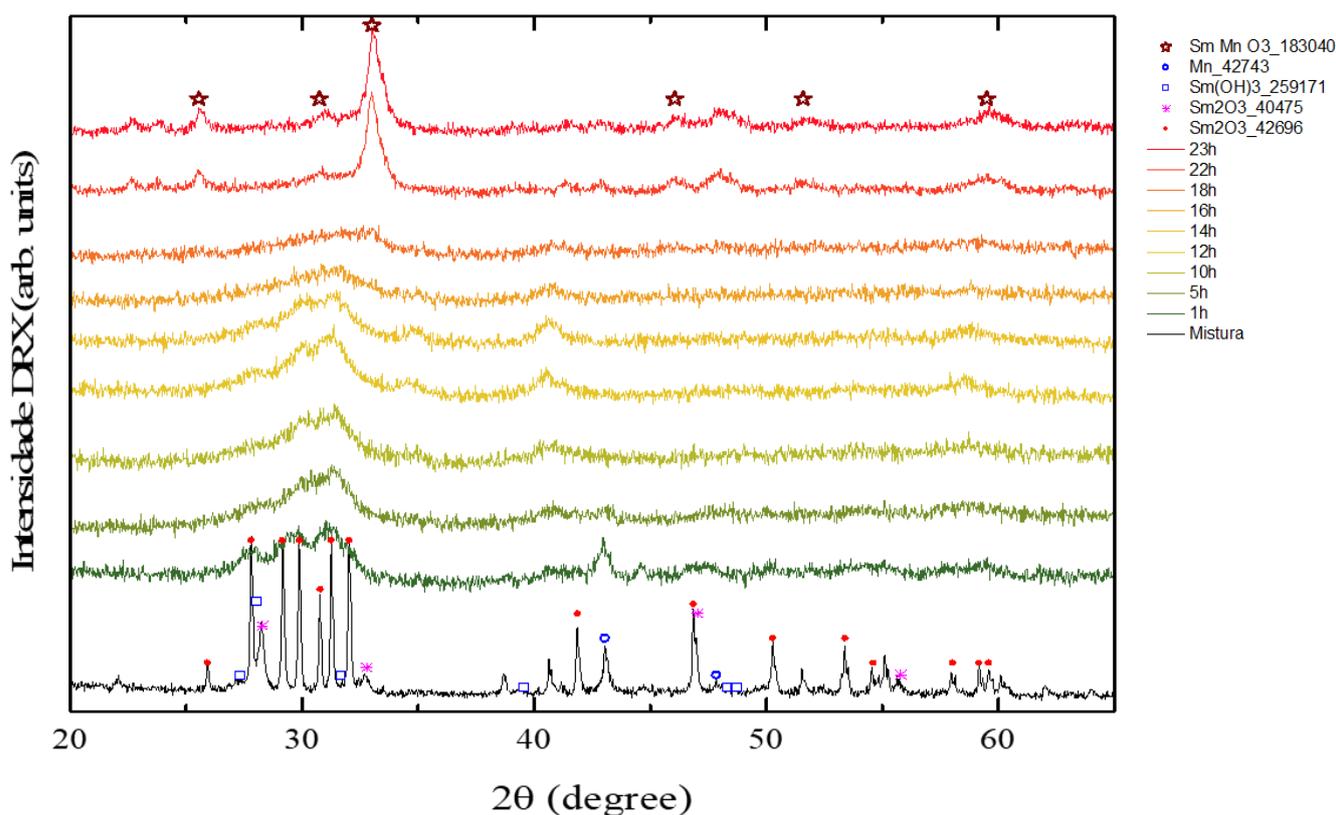


Figura 38 – Padrões de difração de raios x em função do tempo de moagem do SmMnO_3

Os cálculos DFT para estes elementos demonstram, pelo diagrama de fases obtido na plataforma OQMD na Figura 39, que a estabilidade da fase SmCrO_3 é prevista.

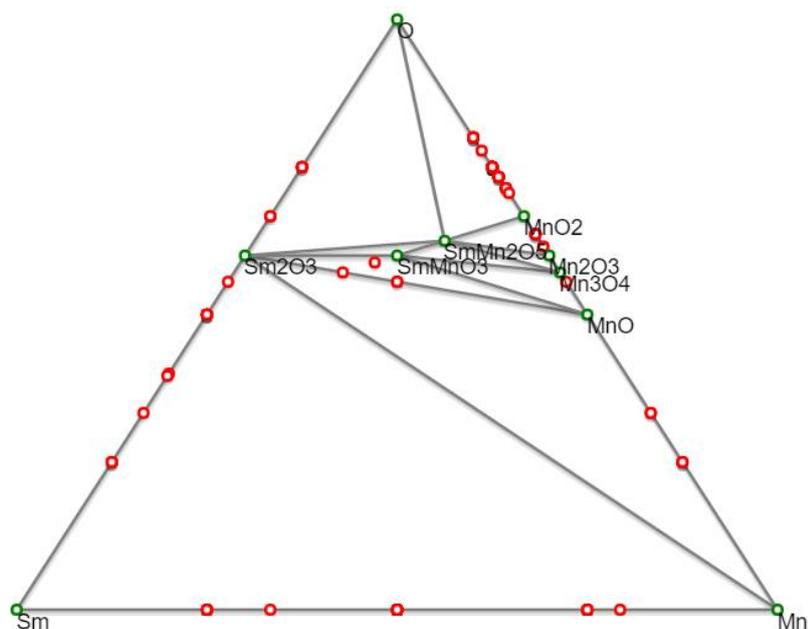


Figura 39 – Diagrama de fases a partir de samário, manganês e oxigênio segundo cálculos DFT do OQMD

O padrão de difração de raios X da mistura dos precursores está na Figura 40, onde pode ser observada presença do manganês metálico (cartão ICSD # 42743 e grupo espacial $I-43m$), juntamente com os polimorfos do óxido de samário (cartão ICSD #42696, grupo espacial $Ia-3$, e #40475, grupo espacial $C12/m1$) com uma pequena porção de tri-hidróxido de samário (cartão ICSD #259171, grupo espacial $P63/m$).

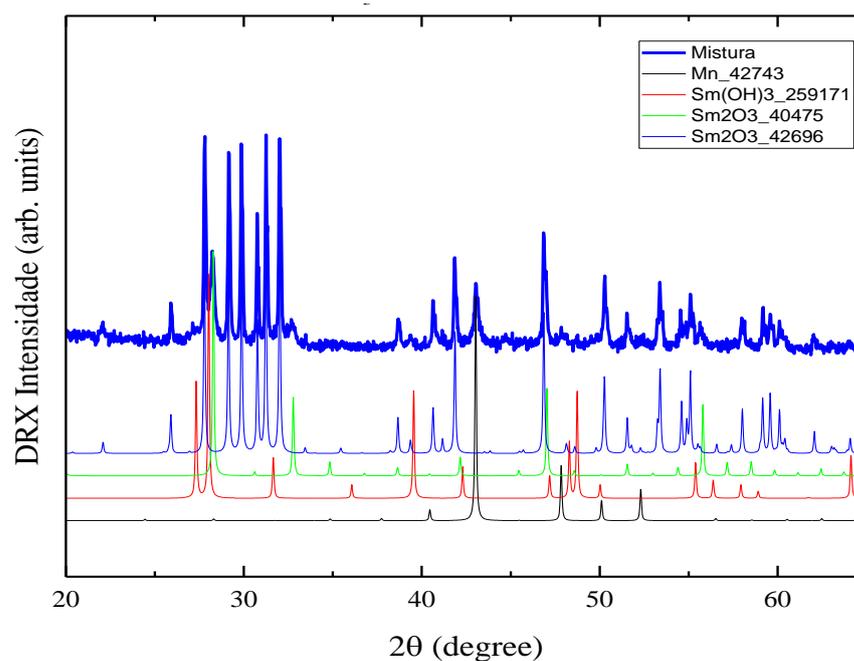


Figura 40 – Difratograma experimental da mistura de precursores para a obtenção do SmMnO_3 , sobreposto aos padrões calculados pelo CIF de polimorfos de Sm_2O_3 e Mn.

Observa-se na Tabela 7 que, com 1h de processamento, permanecem apenas o polimorfo Sm_2O_3 juntamente com o manganês em sua forma metálica, com tamanho médio de cristalito, calculado pela equação de Scherrer (Equação (4)), reduzido de 136 para 8 nm e de 37 para 16 nm, respectivamente. Já na 5ª hora de moagem, parte do manganês metálico se oxida, passando a ser 10.8 % do volume de amostra composta por MnO (cartão ICSD #162039, grupo espacial $Fm-3m$). Com a continuidade do processamento, em 10 h de moagem, todo o volume do Manganês metálico se oxida, passando o MnO a representar 18.4 % da amostra. Seu percentual de fase cresce proporcionalmente ao longo da moagem e ocorre o aumento do tamanho médio de cristalito, calculado pela equação de Scherrer (Equação (4)), de aproximadamente 9 até 17 nm em 16 h de moagem.

Amostra	Rwp (%)	χ^2	Fórmula Química	Cartão ICSD referência	Grupo Espacial	Fração de Fase (wt.%)	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$V(\text{Å}^3)$	Tamanho de cristalito (nm)
Mix	3.49	1.982	Mn	42743	$I-43m$	21.4 %	8.90(1)	--	--	705.1(2)	37
			Sm_2O_3	40475	$Ia-3$	9.5 %	10.93(1)	--	--	1306.7(4)	51
			Sm_2O_3	42696	$C12/m1$	59.4 %	14.16(6)	3.62(1)	8.84(4)	446.72(4)	136
			$\text{Sm}(\text{OH})_3$	259171	$P63/m$	9.7 %	6.35(1)	6.35(1)	3.89(1)	136.2(3)	12
1h	3.03	1.090	Mn	42743	$I-43m$	25.4 %	8.92(7)	--	--	709.0(8)	16
			Sm_2O_3	42696	$C12/m1$	74.6 %	14.16(1)	3.65(4)	8.86(1)	450.9(4)	8
5h	3.1	1.073	Mn	42743	$I-43m$	9.8 %	8.94(3)	--	--	716.3(8)	13
			MnO	162039	$Fm-3m$	10.8 %	4.47(9)	--	--	89.5(5)	9
			Sm_2O_3	42696	$C12/m1$	79.4 %	14.05(3)	3.69(8)	8.86(2)	450.9(7)	5
10h	3.23	1.065	MnO	162039	$Fm-3m$	18.4 %	4.47(8)	--	--	89.4(5)	10
			Sm_2O_3	42696	$C12/m1$	81.6 %	14.00(4)	3.68(9)	8.87(3)	449.5(1)	5
12h	2.96	1.113	MnO	162039	$Fm-3m$	21.7 %	4.47(5)	--	--	89.4(3)	11
			Sm_2O_3	42696	$C12/m1$	78.3 %	14.00(2)	3.69(6)	8.85(2)	447.3(2)	5
14h	3.01	1.107	MnO	162039	$Fm-3m$	24.7 %	4.48(5)	--	--	89.8(3)	13
			Sm_2O_3	42696	$C12/m1$	75.3 %	14.08(3)	3.68(6)	8.91(2)	454.2(2)	5
16h	3.39	1.070	MnO	162039	$Fm-3m$	12.8 %	4.51(1)	--	--	91.9(7)	17
			Sm_2O_3	42696	$C12/m1$	87.2 %	14.10(7)	3.69(1)	8.96(5)	460.7(8)	3
18h	3.45	1.057	MnO	162039	$Fm-3m$	8.9 %	4.44(1)	--	--	87.9(9)	15
			Sm_2O_3	42696	$C12/m1$	46.1 %	14.04(9)	3.65(1)	9.11(6)	461.4(7)	4
			SmMnO_3	183040	$Pbnm$	45.0 %	5.50(3)	5.81(3)	7.56(4)	242.1(5)	5
22h	3.33	1.273	SmMnO_3	183040	$Pbnm$	100 %	5.37(3)	5.81(3)	7.51(5)	234.3(3)	13
23h	3.37	1.180	SmMnO_3	183040	$Pbnm$	100 %	5.36(3)	5.78(3)	7.50(4)	233.1(3)	14

Tabela 7 – Parâmetros microestruturais da amostra SmMnO_3 obtidos pelo Refinamento de Rietveld

Por fim, em 18 h de moagem a perovskita desejada de SmMnO_3 nucleia, já representando 45 % do volume total da amostra mas ainda com tamanho médio de cristalito

muito reduzido (apenas 5 nm). Com a continuidade da moagem, todo o material precursor é convertido na perovskita, e assim obtém-se uma estrutura monofásica e nanoestruturada com 22 h de moagem. Moída por mais uma hora e apresentando-se estável, a moagem é interrompida e a amostra finalizada. O refinamento de Rietveld, na figura a seguir, demonstra a estrutura obtida.

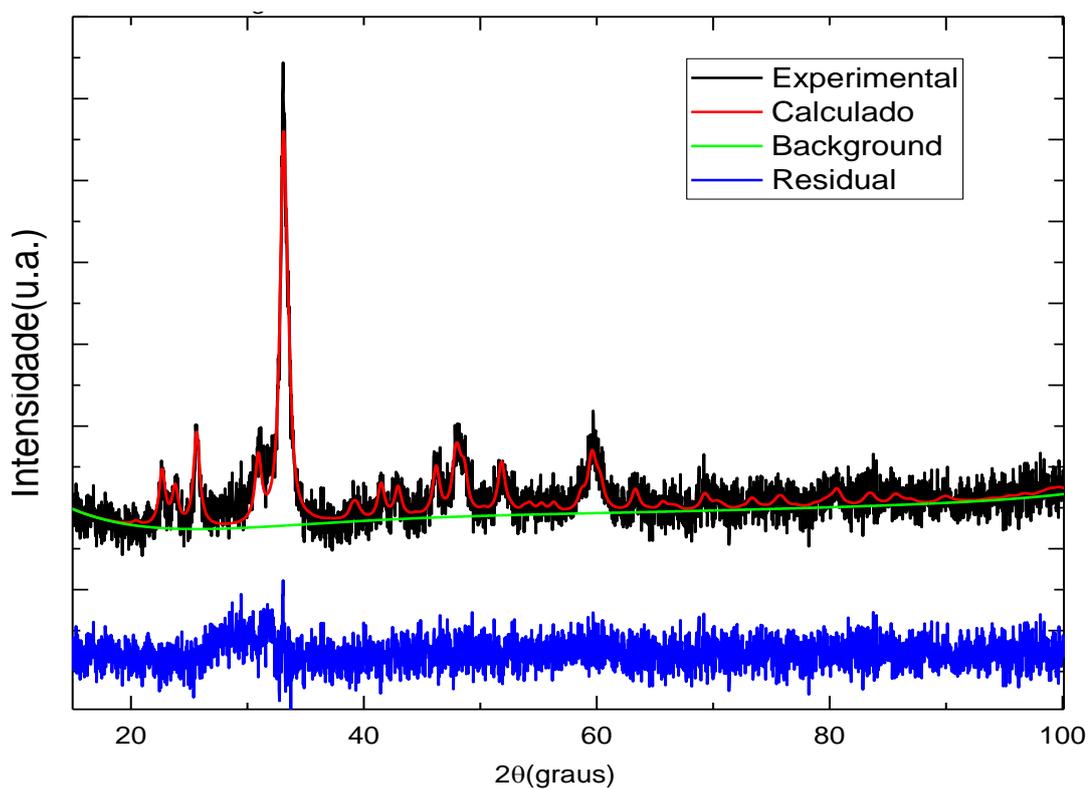


Figura 41 – Refinamento de Rietveld da amostra SmMnO₃ às 23h de moagem

5.2.1 Sistema SmFeO_3

Por fim, sintetizou-se a perovskita SmFeO_3 . Conhecida como ferrato de samário, seu padrão é identificado pelo cartão do ICSD # 27276 [115] e está demonstrado na

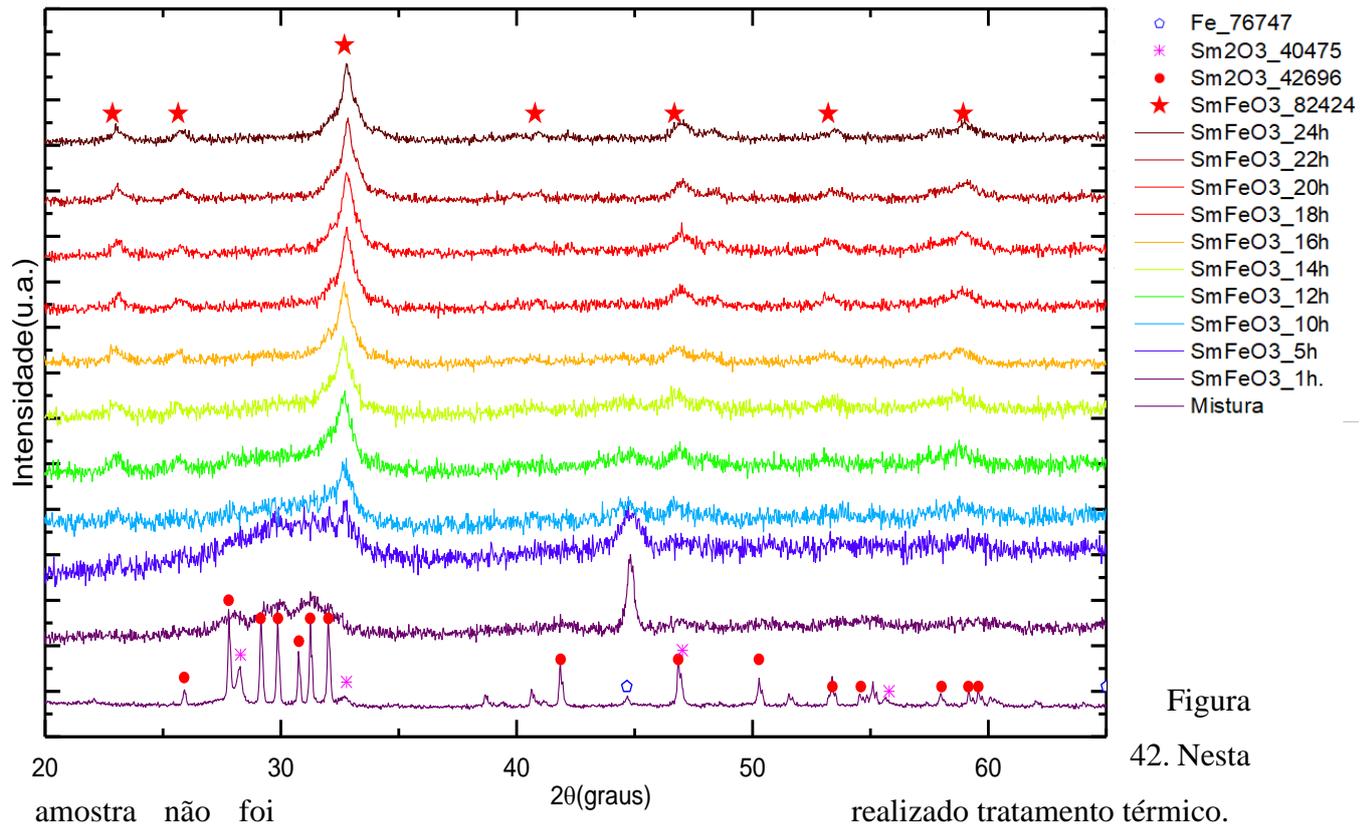


Figura 42. Nesta amostra não foi realizado tratamento térmico.

Figura 42 – Padrões de difração de raios x em função do tempo de moagem do SmFeO_3

Durante o preparo das demais amostras, e mesmo em estudos preliminares dos precursores de óxido de samário puros submetido a moagem, foi observada a preferência de formação de estruturas do tipo cerâmicas envolvendo os óxidos de elementos terras raras e ferro, em função dos corpos moedores serem desgastados e fornecerem à amostra quantidades de ferro metálico. Os cálculos DFT para estes elementos demonstram, pelo diagrama de fases obtido na plataforma OQMD na Figura 43, que diversas estruturas estáveis são possíveis, com ênfase na desejada perovskita de SmFeO_3 .

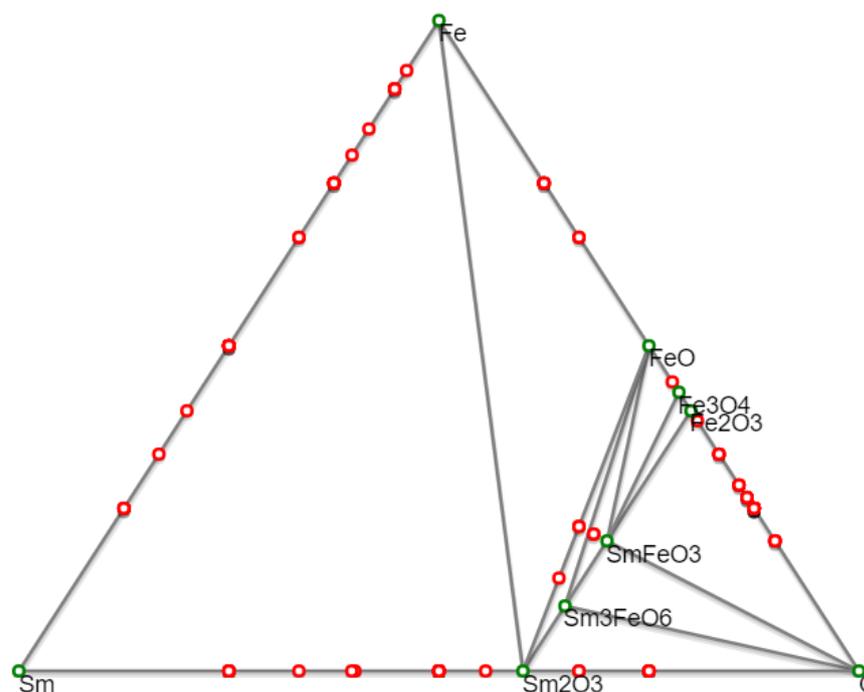


Figura 43 – Diagrama de fases a partir de samário, ferro e oxigênio segundo cálculos DFT do OQMD

O padrão de difração de raios X da mistura dos precursores está na Figura 44, onde pode ser observada a presença do ferro metálico (cartão ICSD # 76747 e grupo espacial $I m - 3 m$), juntamente com polimorfos do óxido de samário (cartão ICSD #42696, grupo espacial $I a - 3$, e #40475, grupo espacial $C I 2 / m I$). Já na primeira hora de moagem, um dos polimorfismos de óxido de samário não tem mais padrões detectáveis, permanecendo o polimorfismo de Sm_2O_3 (#42696) e o Fe (#76747) até a 12^a hora de processamento.

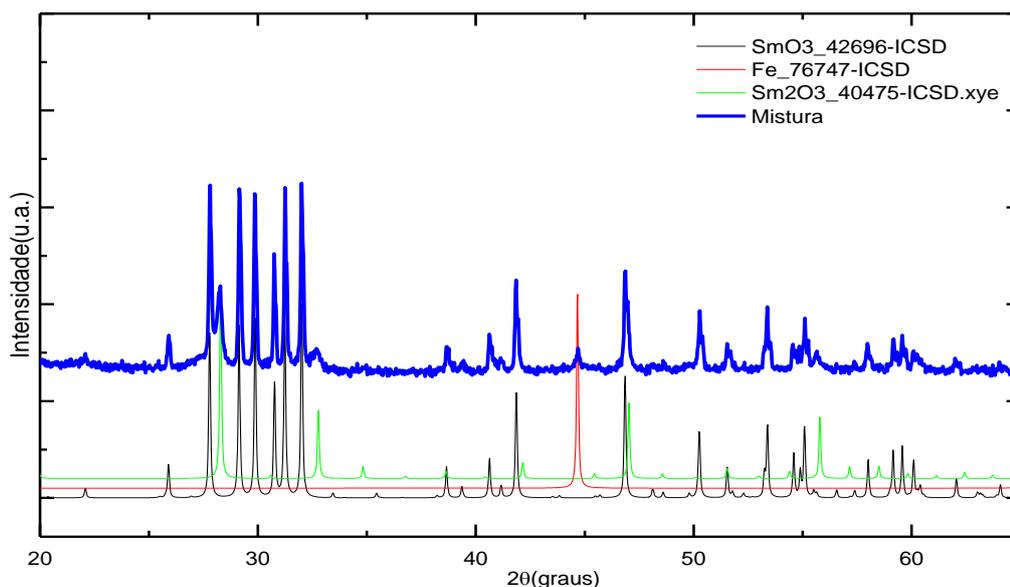


Figura 44 – Difratoograma experimental da mistura de precursores para a obtenção do SmFeO_3

Os parâmetros obtidos do refinamento de Rietveld estão na Tabela 8.

Amostra	Rwp (%)	χ^2	Fórmula Química	Cartão ICSD referência	Grupo Espacial	Fração de Fase (wt.%)	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$V(\text{Å}^3)$	Tamanho de cristalito (nm)
Mix	3.62	1.901	Fe	76747	$Im-3m$	10.2 %	2.86(2)	--	--	23.44(6)	7
			Sm_2O_3	42696	$C12/m1$	72.9 %	14.16(5)	3.62(1)	8.84(3)	446.66(4)	138
			Sm_2O_3	40475	$Ia-3$	16.9 %	10.94(1)	--	--	1308.9(2)	42
1h	3.06	1.093	Fe	76747	$Im-3m$	29.3 %	2.86(1)	--	--	23.45(2)	9
			Sm_2O_3	42696	$C12/m1$	70.7 %	14.17(1)	3.64(3)	8.82(1)	447.5(8)	34
5h	2.86	1.032	Fe	76747	$Im-3m$	26.3 %	2.86(3)	--	--	23.43(7)	9
			Sm_2O_3	42696	$C12/m1$	64.5 %	14.21(5)	3.63(1)	8.78(5)	445.7(3)	3
			SmFeO_3	82424	$Pnma$	9.2 %	5.58(1)	7.70(1)	5.42(9)	233.5(9)	25
10h	3.39	1.061	Fe	76747	$Im-3m$	25.1 %	2.87(1)	--	--	23.6(3)	6
			Sm_2O_3	42696	$C12/m1$	43.2 %	14.2(1)	3.62(2)	8.78(6)	445.9(4)	4
			SmFeO_3	82424	$Pnma$	31.7 %	5.59(9)	7.71(1)	5.41(7)	233.2(8)	15
12h	3.06	1.152	Fe	76747	$Im-3m$	29.6 %	2.87(4)	--	--	23.6(1)	3
			Sm_2O_3	42696	$C12/m1$	39.8 %	14.26(7)	3.62(2)	8.8(1)	444.0(4)	2
			SmFeO_3	82424	$Pnma$	30.6 %	5.59(5)	7.73(8)	5.42(4)	234.1(5)	16
14h	3.55	1.322	SmFeO_3	82424	$Pnma$	100 %	5.59(7)	7.70(1)	5.42(6)	233.6(6)	12
16h	3.06	1.347	SmFeO_3	82424	$Pnma$	100 %	5.59(3)	7.70(5)	5.41(3)	233.3(3)	14
18h	3.23	1.209	SmFeO_3	82424	$Pnma$	100 %	5.59(3)	7.71(4)	5.40(2)	233.0(3)	16
20h	3.22	1.185	SmFeO_3	82424	$Pnma$	100 %	5.58(3)	7.70(4)	5.40(2)	232.0(3)	15
22h	2.94	1.217	SmFeO_3	82424	$Pnma$	100 %	5.57(2)	7.70(4)	5.39(2)	231.4(2)	16
24h	2.82	1.143	SmFeO_3	82424	$Pnma$	100 %	5.57(2)	7.70(3)	5.39(2)	231.2(2)	16

Tabela 8 – Parâmetros microestruturais da amostra SmFeO_3 obtidos pelo refinamento de Rietveld

Nota-se que já na 5ª hora de moagem há a formação da estrutura desejada de SmFeO_3 compondo 9.2 % da amostra, cuja proporção cresce a cada intervalo de moagem até representar 100 % da amostra em 12 h de processamento. O tamanho médio de cristalito, calculado pela equação de Scherrer (Equação (4)), permanece aproximadamente estável na casa dos 15 nm, com poucas oscilações. Com a estabilidade da estrutura até a 24 h de moagem, o processamento foi interrompido, e cristais monofásicos e nanométricos de boa qualidade são obtidos, conforme refinamento de Rietveld na Figura 45.

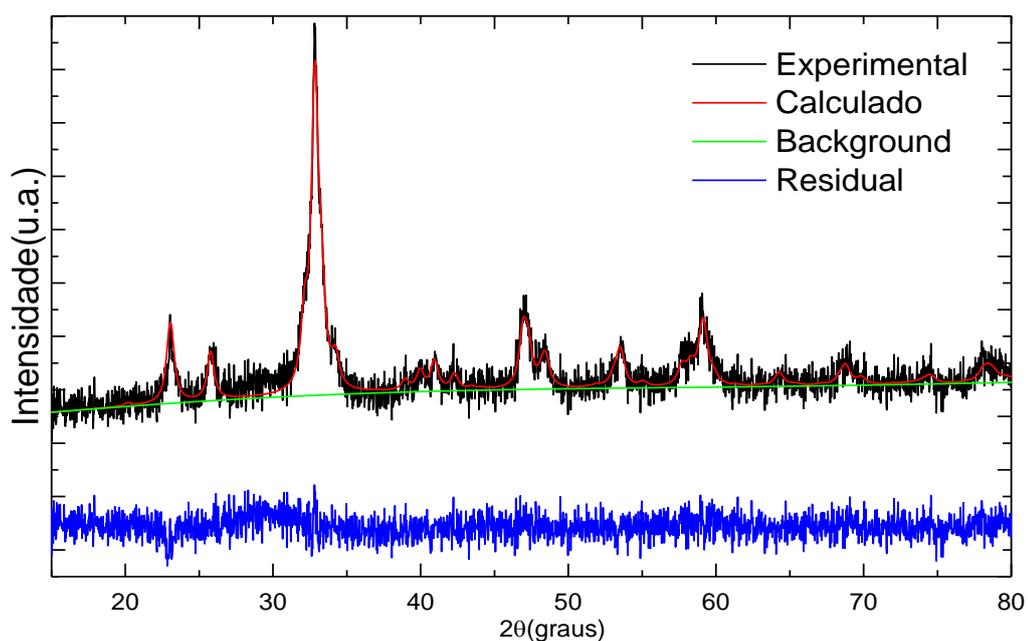


Figura 45 – Refinamento de Rietveld da amostra SmFeO_3 às 23h de moagem

5.3 A PIROCLORITA NA FORMA $\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$

Por fim, seguindo a mesma metodologia de síntese descrita e partindo de Sm_2O_3 e SnO_2 , com apenas 5 h de moagem já é iniciada a nucleação da piroclorita cúbica $\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, de grupo espacial $Fd-3mZ$, correlacionada com o CIF ICSD #84755 [116]. Nesta estrutura os cátions de samário ocupam os sítios 16d, enquanto os cátions de estanho ocupam o sítio 16c; os sítios 8f e 8b são ocupados pelos ânions de oxigênio. Sua formação está demonstrada na imagem a seguir, e os parâmetros estruturais refinados pelo método de Rietveld esquematizados na Tabela 9. Nesta amostra não foi realizado tratamento térmico.

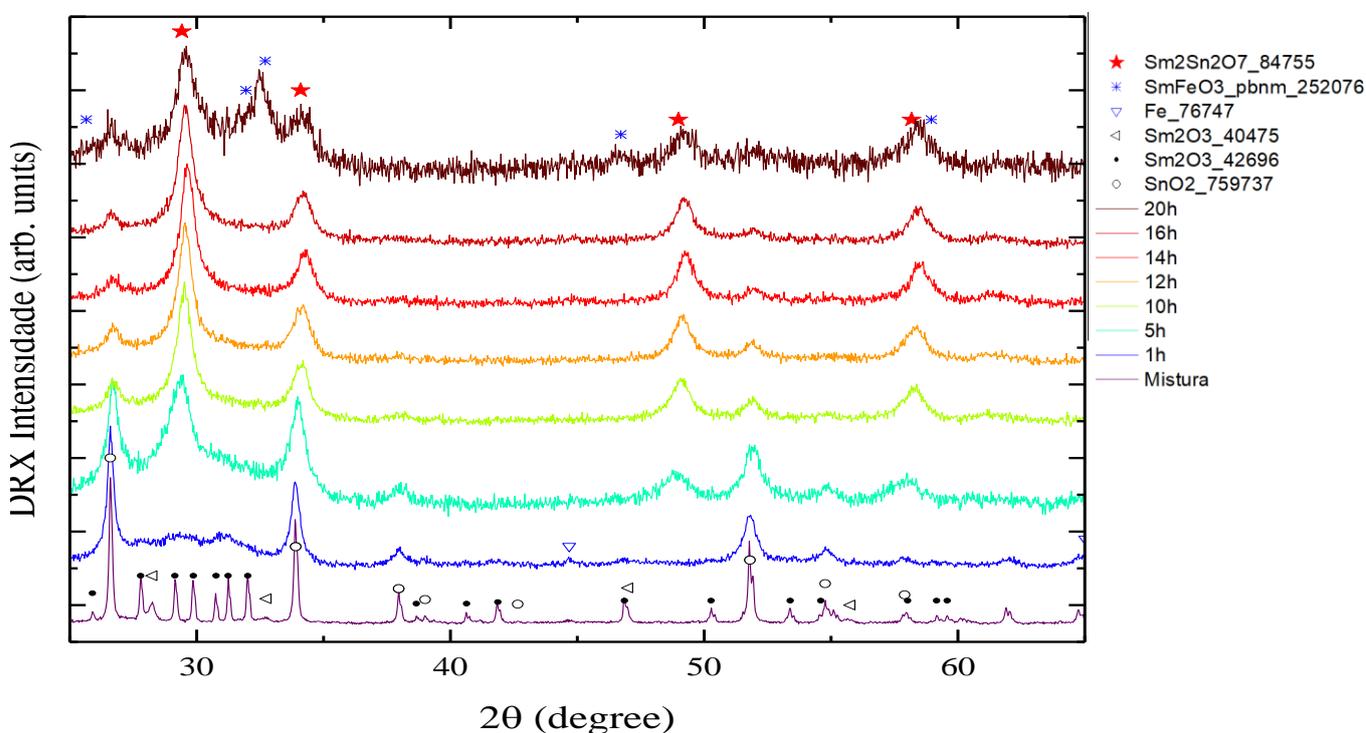


Figura 46 – Padrões de difração de raios x em função do tempo de moagem do $\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$

Esta amostra foi obtida a partir do processamento dos precursores de óxido de samário Sm_2O_3 (polimorfos de cartão ICSD #42696 e 40475) e o óxido de estanho SnO_2 (de cartão ICSD #75739), demonstrados na Figura 47 a seguir. Através do refinamento de Rietveld, obteve-se a confirmação mássica da estequiometria projetada, com 52.2 % do SnO_2 e o restante de Sm_2O_3 distribuído da seguinte forma: 9.3 % do polimorfo de grupo espacial $Ia-3$ e 38.5 % do polimorfo de grupo espacial $C12/m1$.

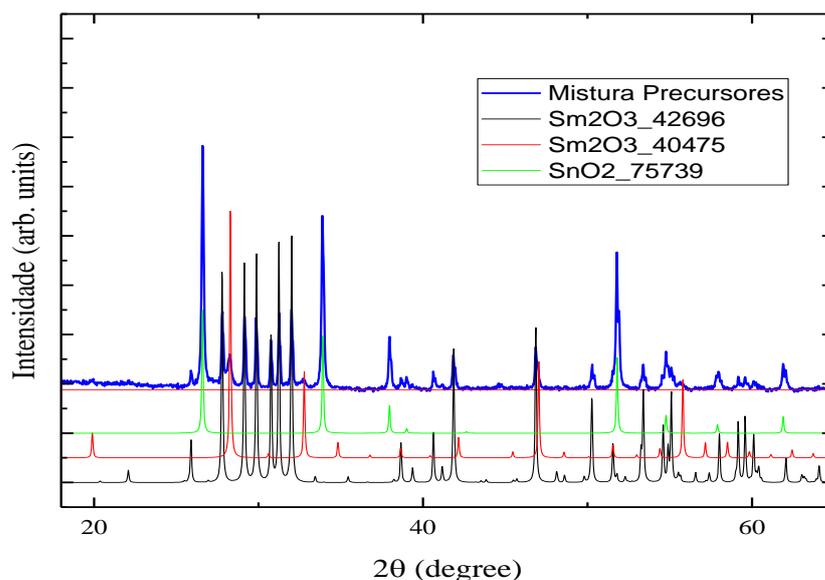


Figura 47 – Difratoograma experimental da mistura de precursores para a obtenção do $\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, sobreposto aos padrões calculados pelo CIF de polimorfos de Sm_2O_3 e SnO_2

Amostra	Rwp (%)	χ^2	Fórmula Química	ICSD Card	Space Group	Phase Content (wt.%)	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$V(\text{Å}^3)$	Crystallite Size (nm)
Mix	4.75	1.866	SnO_2	759737	$Pnnm$	52.2 %	4.73(1)	4.73(1)	3.18(9)	71.25(4)	90
			Sm_2O_3	40475	$Ia-3$	9.3 %	10.94(1)	--	--	1308.6(4)	31
			Sm_2O_3	42696	$C12/m1$	38.5 %	14.16(5)	3.62(1)	8.84(3)	446.71(3)	125
1h	4.52	1.623	SnO_2	759737	$Pnnm$	41.5 %	5.8(6)	5.8(6)	3.18(5)	75.8(4)	23
			Sm_2O_3	42696	$C12/m1$	55.8 %	14.30(1)	3.62(2)	8.85(9)	451.5(5)	5
			Fe	76747	$Im-3m$	2.7 %	2.86(2)	--	--	23.49(5)	16
5h	4.57	1.354	SnO_2	759737	$Pnnm$	31.9 %	6.4(6)	3.9(3)	3.185(1)	80.0(6)	15
			SnO_2	42696	$C12/m1$	38.2 %	14.40(4)	3.61(7)	8.87(2)	454.2(6)	3
			$\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	84755	$Fd-3mZ$	29.9 %	10.55(3)	--	--	1173.1(3)	9
10h	4.33	1.279	SnO_2	759737	$Pnnm$	20.2 %	4.74(5)	4.71(5)	3.19(2)	71.39(7)	17
			$\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	84755	$Fd-3mZ$	79.8 %	10.50(2)	--	--	1159.5(7)	11
12h	4.37	1.364	SnO_2	759737	$Pnnm$	20.2 %	4.74(1)	4.72(4)	3.12(2)	71.49(7)	13
			$\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	84755	$Fd-3mZ$	79.8 %	10.5(2)	--	--	1156.8(7)	11
14h	4.47	1.314	SnO_2	759737	$Pnnm$	11.0 %	7.79(8)	3.71(9)	3.15(5)	91.1(7)	18
			$\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	84755	$Fd-3mZ$	89.0 %	10.47(2)	--	--	1148.3(6)	13
16h	4.37	1.469	SnO_2	759737	$Pnnm$	8.0 %	6.45(1)	3.91(5)	3.18(4)	80.2(1)	17
			$\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	84755	$Fd-3mZ$	92.0 %	10.46(2)	--	--	1146.6(7)	12
20h	4.44	1.325	SnO_2	759737	$Pnnm$	6.5 %	4.75(1)	4.74(1)	3.16(9)	71.2(2)	10
			$\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	84755	$Fd-3mZ$	35.0 %	10.46(7)	--	--	1143.9(4)	10
			SmFeO_3	252076	$Pbnm$	58.5 %	5.47(3)	5.64(3)	7.88(5)	243.66(1)	4

Tabela 9 – Parâmetros microestruturais da amostra $\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ obtidos pelo refinamento de Rietveld

Com o início da moagem, nota-se uma rápida diminuição do tamanho do cristalito dos precursores óxidos, percebida pela queda de intensidade dos planos cristalográficos no intervalo de $2\theta = 25 - 35^\circ$ (da fase de Sm_2O_3 ICSD#42696, identificada por círculos de cor preta), acompanhada pelo alargamento de picos da fase de SnO_2 (identificada por círculos vazados). Esta fase permanece durante todo o processamento, não sendo totalmente consumida até a interrupção do processamento. O tempo total de moagem foi de 20 horas, pois percebe-se a formação da estrutura inédita citada, $\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (identificada por símbolos de estrelas vermelhas) acrescida de uma estrutura formada a partir de um contaminante, a perovskita SmFeO_3 (asteriscos azuis, de grupo estrutural $Pbnm$, distinto da amostra de perovskita de ferro obtida neste trabalho, $Pnma$). Assim, por mais que o cálculo estequiométrico previsse a formação de uma perovskita do tipo SmSnO_3 (metaestável segundo cálculos DFT obtidos pelo OQMD na Figura 48, mas ainda assim termodinamicamente plausível), parte do samário foi consumido ao formar, em 20 h de moagem, uma perovskita de fórmula química SmFeO_3 .

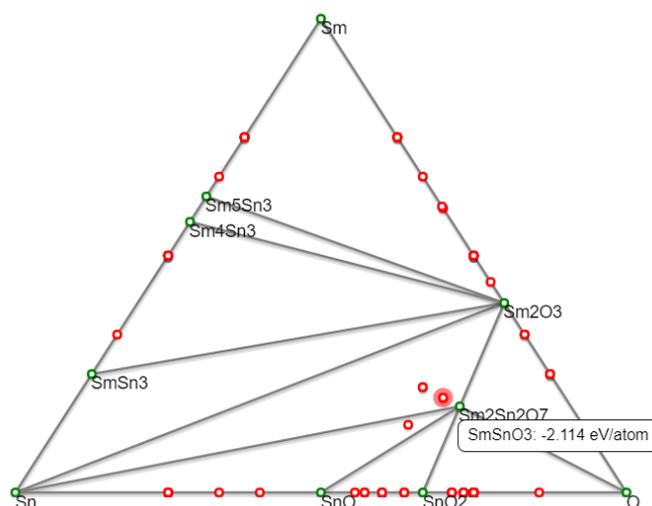


Figura 48 – Diagrama de fases a partir de samário, estanho e oxigênio segundo cálculos DFT do OQMD

Ocorrência comum durante a moagem mecânica, os corpos moedores podem desgastar-se durante o processamento, causando o surgimento de quantidades perceptíveis e indesejáveis de contaminante ferro na amostra. Assim, na amostra submetida a 1 h de moagem, juntamente com os óxidos de samário e de estanho, são perceptíveis os padrões cristalográficos do ferro metálico, identificados por uma seta vazada em azul e quantificados por Rietveld. Na continuidade da moagem, porém, tais cristais não mais são perceptíveis em análises posteriores.

Com a continuidade da moagem, em 5 h de processamento, já surgem os cristais de $\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, compondo quase um terço da amostra (29.9 %, quantificados por Rietveld). Prosseguindo o processamento até 10 h de moagem, o óxido de samário já não é mais

perceptível e o óxido de estanho continua tendo cristais cada vez menores e proporção de fase diminuída (20.2 %), enquanto os cristais de $\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ estão cada vez mais proeminentes, representando 79.8 % da amostra. O tamanho médio de cristalito desta fase, calculado pela equação de Scherrer (Equação (4)), se estabiliza em 11 nm às 10 h de moagem, permanecendo neste patamar até o fim do processamento. Com a continuidade da moagem, a amostra passa a ser composta basicamente de cristais de $\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, cuja fase agora representa 92 % do total mássico, sendo o restante composto de óxido de estanho não reagido. A estrutura desta piroclorita, somada a pequena contribuição de SnO_2 , está refinada na Figura 49, havendo uma pequena contribuição da linha de base, cujos componentes possivelmente são revelados na continuidade da moagem.

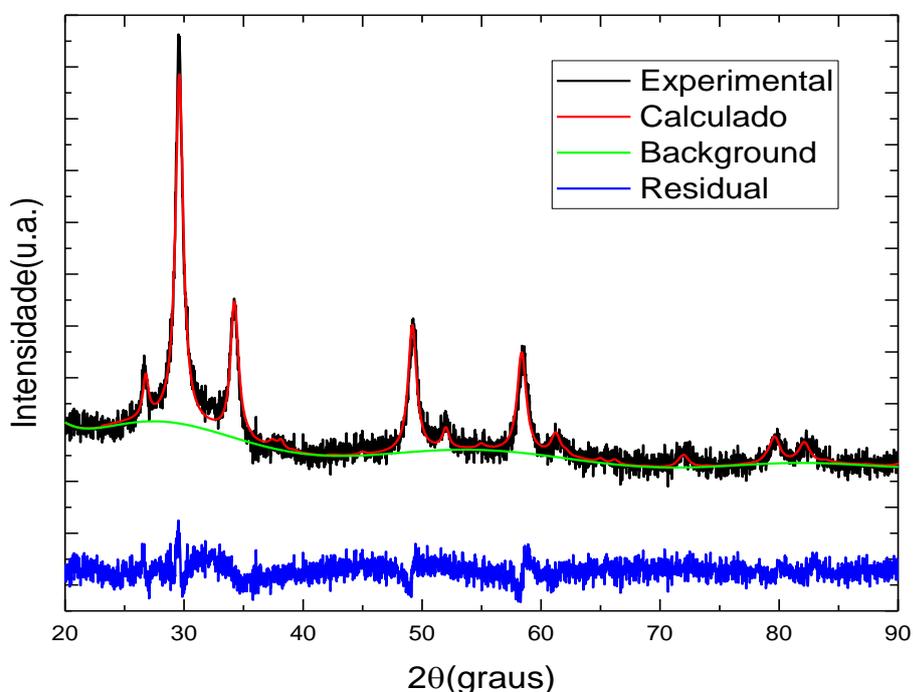


Figura 49 – Refinamento de Rietveld da amostra $\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ às 16h de moagem, antes do aparecimento da fase contaminante

Os elementos que compõem a sutil linha de base representada na Figura 49 às 16 h de processamento são possivelmente compostas do óxido de samário não reagido, acrescido do contaminante de ferro. Às 20 h de moagem, aparece grande proporção da fase contaminante SmFeO_3 , sendo agora 58.5 % da amostra. Desta forma, a moagem foi interrompida, em função da contaminação. Porém nota-se que existe potencial em explorar-se esta estrutura, dado que sua formação por moagem mecânica ocorreu com peculiar rapidez, e o óxido de estanho é material abundante na região amazônica na forma do minério de cassiterita, obtido na região de Presidente Figueiredo.

6 CONCLUSÃO

Foram investigadas as formações de ligas do tipo $\text{Sm}_{1-3}\text{XO}_{3-7}$ a partir dos pós de óxido de samário (Sm_2O_3) e diversos metais de alta pureza ($X = \text{Sn}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Nb}, \text{Ta}$). Tais precursores foram submetidos à técnica de *mechanical alloying* e sua evolução estrutural foi investigada por medidas de difração de raios X (DRX). Foram obtidas perovskitas na forma SmXO_3 ($X = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co}$), não sendo formada estrutura perovskítica para o $X = \text{Ta}$. Para o $X = \text{Sn}$ foi observada uma estrutura do tipo piroclorita ($\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$) e para $X = \text{Nb}$ foram observadas duas estruturas: um ortoniobato de samário (já reportado como dois polimorfos de SmNbO_4) e de forma inédita uma estrutura do tipo fluorita defeituosa (um polimorfismo do Sm_3NbO_7), com pouca literatura disponível e sintetizada pela primeira vez por reação de estado sólido em temperatura ambiente.

Os padrões cristalográficos das amostras de SmXO_3 ($X = \text{Sn}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co}$), $\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ e Sm_3NbO_7 foram estudados pelo refinamento de Rietveld, embasando a discussão da evolução estrutural ao longo do processo de moagem. O tamanho médio de cristalito das amostras foi determinado pelo uso da equação de Scherrer cristalito (Equação (4)), mantendo-se na escala nanométrica mesmo ao ser realizado tratamento térmico em amostras selecionadas.

Uma dificuldade que permeou todas as sínteses foi a de buscar garantir a não-contaminação das amostras, dado que o processo de moagem mecânica, por longas horas, pode causar contaminação pelo material de fabricação dos corpos moedores (neste caso, materiais componentes do aço inox, como ferro, carbono, cromo e outros). Além do desgaste natural causado pelo atrito, notou-se em alguns casos uma quantidade anormal de contaminantes de ferro, o que pode vir a ser causado por um ataque químico promovido pelo material precursor (neste caso, o óxido de samário). Este ataque parece ter sido mitigado com o uso de grafite, técnica que poderá ser repetida para a produção em maior escala de tais amostras.

Assim, demonstra-se o potencial de obtenção de cerâmicas nanométricas a partir de elementos terras raras e metais de interesse, cujo leque de aplicações se abre para diversos usos em eletrônica fina, demandando para tal a medição de propriedades eletromagnéticas.

7 TRABALHOS FUTUROS

Toda a família dos elementos terras raras apresenta grande potencial de obtenção de estruturas cerâmicas de interesse científico e tecnológico. Assim, é tópico de especial interesse a continuidade da exploração deste potencial a fim de estabelecer rotas de obtenção destas estruturas do tipo perovskita, além de fluoritas e suas estruturas similares, por reações de estado sólido.

Uma dificuldade que deve ser abordada é o ataque químico que os óxidos alcalinos de terras raras parecem gerar mesmo nos corpos moedores feitos de aço inoxidável, possivelmente devido a contribuição das quantidades de energia mecânica massiva colocadas no sistema ao longo da moagem. Técnicas alternativas de moagem, até mesmo com o emprego de agentes de controle de processo (aditivos químicos com propriedades específicas) podem ser utilizadas, mas há ainda um longo caminho para otimizar os processos de produção destas ligas em quantidades não-laboratoriais.

Quanto às ligas sintetizadas, diversas medidas de propriedades podem ser aplicadas, como UV-vis e medidas de impedância elétrica. Dada a escassez de referências na literatura para certas amostras específicas, cálculos teóricos de DFT (Density Functional Theory) podem revelar outras informações importantes sobre a natureza do material e possíveis aplicações e propriedades, além de prever os modos vibracionais obtidos na espectroscopia Raman, permitindo confrontá-los com as medições e enriquecendo uma eventual produção científica em forma de artigo.

Desta forma, os dados obtidos ao longo deste trabalho demonstram potencial de geração de publicação científica em periódicos especializados, como por exemplo o *Journal of Rare Earths*, voltado para aplicações de elementos terras raras

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] T. e I. (MCTI) Ministério da Ciência, Usos e aplicações de Terras Raras no Brasil: 2012-2030, Brasília, 2012.
- [2] T.S. Martins, P.C. Isolani, Terras raras: aplicações industriais e biológicas, *Quim. Nova.* 28 (2005) 111–117. doi:10.1590/S0100-40422005000100020.
- [3] J.G. Price, Energy critical elements: Securing materials for emerging technologies, *Min. Eng.* 63 (2011) 33–34.
- [4] F.A. Ferreira, M. Nascimento, Terras Raras: Aplicações atuais e reciclagem, 2013.
- [5] S.D. Ramarao, V.R.K. Murthy, Structural phase transformation and microwave dielectric studies of $\text{SmNb}_{1-x}(\text{Si}_{1/2}\text{Mo}_{1/2})_x\text{O}_4$ compounds with fergusonite structure, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 12623–12633. doi:10.1039/c5cp00569h.
- [6] Y. Chen, L. Zhang, Y. Zhang, H. Gao, H. Yan, Large-area perovskite solar cells – a review of recent progress and issues, *RSC Adv.* 8 (2018) 10489–10508. doi:10.1039/C8RA00384J.
- [7] L. Chen, P. Wu, P. Song, J. Feng, Potential thermal barrier coating materials: RE_3NbO_7 ($\text{RE}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}$) ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 101 (2018) 4503–4508. doi:10.1111/jace.15798.
- [8] H. Bruncková, L. Medvecký, E. Múdra, A. Kovalčíková, J. Ďurišin, M. Šebek, V. Girman, Phase Composition of Samarium Niobate and Tantalate Thin Films Prepared by Sol-Gel Method, *Powder Metall. Prog.* 17 (2017) 10–20. doi:10.1515/pmp-2017-0002.
- [9] R. Dou, Q. Zhang, J. Gao, Y. Chen, S. Ding, F. Peng, W. Liu, D. Sun, Rare-earth tantalates and niobates single crystals: Promising scintillators and laser materials, *Crystals.* 8 (2018). doi:10.3390/cryst8020055.
- [10] K.E. Sickafus, L. Minervini, R.W. Grimes, J.A. Valdez, M. Ishimaru, F. Li, K.J. McClellan, T. Hartmann, Radiation tolerance of complex oxides, *Science* (80-.). 289 (2000) 748–751. doi:10.1126/science.289.5480.748.
- [11] K.P.F. Siqueira, A. Dias, Effect of the processing parameters on the crystalline structure

- of lanthanide orthotantalates, *Mater. Res.* 17 (2014) 167–173. doi:10.1590/S1516-14392013005000189.
- [12] H. Atwater, N. Fromer, *Critical Materials for sustainable energy applications*, (2011). <http://resnick.caltech.edu>.
- [13] C. Suryanarayana, T. Klassen, E. Ivanov, Synthesis of nanocomposites by mechanical alloying, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 6301–6315. doi:10.1007/s10853-011-5287-0.
- [14] K. Wieczorek-Ciurowa, K. Gamrat, Mechanochemical syntheses as an example of green processes, *J. Therm. Anal. Calorim.* 88 (2007) 213–217. doi:10.1007/s10973-006-8098-9.
- [15] L. Takacs, The historical development of mechanochemistry, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 7649–7659. doi:10.1039/c2cs35442j.
- [16] F.M. de Brito Neto, M.L. Takeno, C. da Costa Pinto, D.M. Trichês, L. Manzato, S. Michielon de Souza, Structural and thermal studies of SmNbO₄ polymorphs produced by mechanical alloying, *Mater. Lett.* 252 (2019) 313–316. doi:10.1016/j.matlet.2019.06.004.
- [17] H.P. Rooksby, E.A.D. White, Rare-Earth Niobates and Tantalates of Defect Fluorite- and Weberite-Type Structures, *J. Am. Ceram. Soc.* 47 (1964) 94–96. doi:10.1111/j.1151-2916.1964.tb15663.x.
- [18] J. Coutures, J.P. Coutures, Etude par rayons X à haute température des transformations polymorphiques des pérovskites LnAlO₃ (Ln = élément lanthanidique), *J. Solid State Chem.* 52 (1984) 95–100. doi:10.1016/0022-4596(84)90179-8.
- [19] W. Travis, E.N.K. Glover, H. Bronstein, D.O. Scanlon, R.G. Palgrave, On the application of the tolerance factor to inorganic and hybrid halide perovskites: a revised system, *Chem. Sci.* 7 (2016) 4548–4556. doi:10.1039/C5SC04845A.
- [20] M.C. Saine, E. Husson, Etude vibrationnelle d'aluminates et de gallates de terres rares-IV. Aluminates de samarium et d'euporium, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* 40 (1984) 733–738. doi:10.1016/0584-8539(84)80097-5.
- [21] Scott Calvin, *XAFS for Everyone*, 1st ed., CRC Press Taylor & Francis Group, Boca

- Raton, FL, 2013.
- [22] N. Elumalai, M. Mahmud, D. Wang, A. Uddin, Perovskite Solar Cells: Progress and Advancements, *Energies*. 9 (2016) 861. doi:10.3390/en9110861.
- [23] J. Zhao, N.L. Ross, R.J. Angel, New view of the high-pressure behaviour of GdFeO₃-type perovskites, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 60 (2004) 263–271. doi:10.1107/S0108768104004276.
- [24] P. Helmut, Kronmuller; Stuart, *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2007.
- [25] E. Furlani, E. Aneggi, C. de Leitenburg, S. Maschio, High energy ball milling of titania and titania-ceria powder mixtures, *Powder Technol.* 254 (2014) 591–596. doi:10.1016/j.powtec.2014.01.075.
- [26] K. Sardar, M.R. Lees, R.J. Kashtiban, J. Sloan, R.I. Walton, Direct hydrothermal synthesis and physical properties of rare-earth and yttrium orthochromite perovskites, *Chem. Mater.* 23 (2011) 48–56. doi:10.1021/cm102925z.
- [27] H. Yusa, Y. Shirako, M. Akaogi, H. Kojitani, N. Hirao, Y. Ohishi, T. Kikegawa, Perovskite-to-postperovskite transitions in NaNiF₃ and NaCoF₃ and disproportionation of NaCoF₃ postperovskite under high pressure and high temperature, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 6559–6566. doi:10.1021/ic300118d.
- [28] Y. Inaguma, High-Pressure Perovskite: Synthesis, Structure, and Phase Relation, *Handb. Solid State Chem.* (2017) 49–106. doi:10.1002/9783527691036.hsscvol2005.
- [29] G. King, C.M. Thompson, J.E. Greedan, A. Llobet, Local structure of the vacancy disordered fluorite Yb₃TaO₇ from neutron total scattering, *J. Mater. Chem. A*. 1 (2013) 10487–10494. doi:10.1039/c3ta12100c.
- [30] L. Minervini, R.W. Grimes, K.E. Sickafus, Disorder in Pyrochlore Oxides, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2004) 1873–1878. doi:10.1111/j.1151-2916.2000.tb01484.x.
- [31] H.J. Rossell, Zirconolite-A fluorite-related superstructure [7], *Nature*. 283 (1980) 282–283. doi:10.1038/283282a0.

- [32] D.L. Kepert, Aspects of the Stereochemistry of Eight-Coordination, in: 1978: pp. 179–249. doi:10.1002/9780470166253.ch4.
- [33] R. Sadanaga, Classification of superstructures by symmetry, *J Japan Assoc. Min.* 41 (1980) 471–474.
- [34] O. Yakubovich, V. Urusov, W. Massa, G. Frenzen, D. Babel, Structure of Na₂Fe₂F₇ and structural relations in the family of weberites Na₂M^{II}M^{III}F₇, *Zeitschrift Fur Anorg. Und Allg. Chemie.* 619 (1993) 1909–1919. doi:10.1002/zaac.19936191115.
- [35] C.I. Hiley, J.M. Fisher, R.J. Kashtiban, G. Cibin, D. Thompsett, R.I. Walton, Incorporation of Sb⁵⁺ into CeO₂ local structural distortion of the fluorite structure from a pentavalent substituent, *Dalt. Trans.* 47 (2018) 9693–9700. doi:10.1039/c8dt01750f.
- [36] H. Ehrenberg, T. Hartmann, K.G. Bramnik, G. Miehe, H. Fuess, Yttrium rhenium oxide, Y₇ReO₁₄-δ: A cubic fluorite superstructure, *Solid State Sci.* 6 (2004) 247–250. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2004.02.003.
- [37] D. Simeone, G.J. Thorogood, D. Huo, L. Luneville, G. Baldinozzi, V. Petricek, F. Porcher, J. Ribis, L. Mazerolles, L. Largeau, J.F. Berar, S. Surble, Intricate disorder in defect fluorite/pyrochlore: A concord of chemistry and crystallography, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–7. doi:10.1038/s41598-017-02787-w.
- [38] B.E. Scheetz, W.B. White, Characterization of Anion Disorder in Zirconate A₂B₂O₇ Compounds by Raman Spectroscopy, *J. Am. Ceram. Soc.* 62 (1979) 468–470.
- [39] D. Michel, M.P. y Jorba, R. Collongues, Study by Raman spectroscopy of order-disorder phenomena occurring in some binary oxides with fluorite-related structures, *J. Raman Spectrosc.* 5 (1976) 163–180. doi:10.1002/jrs.1250050208.
- [40] A. V. Shlyakhtina, D.A. Belov, K.S. Pigalskiy, A.N. Shchegolikhin, I. V. Kolbanev, O.K. Karyagina, Synthesis, properties and phase transitions of pyrochlore- and fluorite-like Ln₂RMO₇ (Ln = Sm, Ho; R = Lu, Sc; M = Nb, Ta), *Mater. Res. Bull.* 49 (2014) 625–632. doi:10.1016/j.materresbull.2013.10.004.
- [41] N.M. Cepeda-Sánchez, J.A. Díaz-Guillén, M. Maczka, U. Amador, A.F. Fuentes, Cations size mismatch versus bonding characteristics: synthesis, structure and oxygen

- ion conducting properties of pyrochlore-type lanthanide hafnates, *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 13513–13529. doi:10.1007/s10853-018-2402-5.
- [42] T. Behrsing, G.B.B. Deacon, P.C.C. Junk, The chemistry of rare earth metals, compounds, and corrosion inhibitors, in: *Rare Earth-Based Corros. Inhib.*, Elsevier, 2014: pp. 1–37. doi:10.1533/9780857093585.1.
- [43] F.X. Zhang, M. Lang, C. Tracy, R.C. Ewing, D.J. Gregg, G.R. Lumpkin, Incorporation of uranium in pyrochlore oxides and pressure-induced phase transitions, *J. Solid State Chem.* 219 (2014) 49–54. doi:10.1016/j.jssc.2014.07.011.
- [44] A. Kahn-Harari, L. Mazerolles, D. Michel, F. Robert, Structural description of La_3NbO_7 , *J. Solid State Chem.* 116 (1995) 103–106. doi:10.1006/jssc.1995.1189.
- [45] M. Hanawa, J. Yamaura, Y. Muraoka, F. Sakai, Z. Hiroi, Structural phase transition in the superconducting pyrochlore oxide $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$, *J. Phys. Chem. Solids.* 63 (2002) 1027–1030. doi:10.1016/S0022-3697(02)00090-2.
- [46] P.R. Soni, *Mechanical Alloying*, Cambridge University Press, Jaipur, 2001.
- [47] V. Rajkovic, D. Bozic, M.T. Jovanovic, Characterization of prealloyed copper powders treated in high energy ball mill, *Mater. Charact.* 57 (2006) 94–99. doi:10.1016/j.matchar.2005.12.011.
- [48] A. Kumar, S.K. Pradhan, K. Jayasankar, M. Debata, R.K. Sharma, A. Mandal, Structural Investigations of Nanocrystalline Cu-Cr-Mo Alloy Prepared by High-Energy Ball Milling, *J. Electron. Mater.* 46 (2016) 1339–1347. doi:10.1007/s11664-016-5125-x.
- [49] R. Nowosielski, R. Babilas, G. Dercz, L. Pająk, Microstructure investigations of Co-Si-B alloy after milling and annealing, 23 (2007) 59–62.
- [50] Y. Li, C. Cheng, Y. Lei, M. Wang, R.D. Wan, Ultra-fast preparation of high-performance thermoelectric bulk $\text{TiNiSb}_{0.05}\text{Sn}_{0.95}$ by microwave synthesis, *Dalt. Trans.* 46 (2017) 33–38. doi:10.1039/c6dt04218j.
- [51] B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3 ed, Pearson Education, 2014.
- [52] B.D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, 2nd editio, 1978.

- [53] MOIS I. AROYO, International Tables for Crystallography, Volume A, Space-group symmetry . 6th edition. Edited by Mois I. Aroyo. Wiley, 2016. Pp. xxi + 873., Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv. 73 (2016) 873. <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S2053273317005526>.
- [54] Vitalij K. Pecharsky, P.Y. Zavalij, Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Springer US, Boston, MA, 2009. doi:10.1007/978-0-387-09579-0.
- [55] H.M. Rietveld, Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, Acta Crystallogr. 22 (1967) 151–152. doi:10.1107/S0365110X67000234.
- [56] R.E. Dinnebier, A. Leineweber, J.S.O. Evans, Rietveld Refinement - Practical powder diffraction pattern analysis using TOPAS, Berlin/Boston, 2018. doi:10.1515/9783110461381-201.
- [57] R.A. Young, The Rietveld method, Oxford University Press, New York, 1993.
- [58] L. Rebuffi, A. Troian, R. Ciancio, E. Carlino, A. Amimi, A. Leonardi, P. Scardi, On the reliability of powder diffraction Line Profile Analysis of plastically deformed nanocrystalline systems, Sci. Rep. 6 (2016) 20712. doi:10.1038/srep20712.
- [59] T. Friščić, I. Halasz, P.J. Beldon, A.M. Belenguer, F. Adams, S.A.J. Kimber, V. Honkimäki, R.E. Dinnebier, Real-time and in situ monitoring of mechanochemical milling reactions, Nat. Chem. 5 (2013) 66–73. doi:10.1038/nchem.1505.
- [60] B.H. Toby, R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? , Powder Diffr. 21 (2006) 67–70. doi:10.1154/1.2179804.
- [61] B.H. Toby, EXPGUI , a graphical user interface for GSAS, J. Appl. Crystallogr. 34 (2001) 210–213. doi:10.1107/S0021889801002242.
- [62] E.J. Mittemeijer, U. Welzel, The “state of the art” of the diffraction analysis of crystallite size and lattice strain, Zeitschrift Für Krist. 223 (2008) 552–560. doi:10.1524/zkri.2008.1213.
- [63] L.S. de Oliveira, M. de O. Melquiades, C. da C. Pinto, D.M. Trichês, S.M. de Souza, Phase transformations in a NiTiGe system induced by high energy milling, J. Solid State

- Chem. 281 (2020) 121056. doi:10.1016/j.jssc.2019.121056.
- [64] B.B. He, *Two-Dimensional X-Ray Diffraction*, John Wiley & Sons, Inc., n.d. doi:10.1002/9780470502648.
- [65] R.B. Von Dreele, A.C. Larson, *General Structure Analysis System (GSAS)*, Los Alamos Natl. Lab. LAUR (1994) 86–748. https://permalink.lanl.gov/object/tr?what=info:lanl-repo/lareport/LA-UR-86-0748_REV.
- [66] L. Bleicher, J.M. Sasaki, C.O. Paiva Santos, Development of a graphical interface for the Rietveld refinement program DBWS, *J. Appl. Crystallogr.* 33 (2000) 1189–1189. doi:10.1107/S0021889800005410.
- [67] J. Rodríguez-Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, *Phys. B Condens. Matter.* 192 (1993) 55–69. doi:10.1016/0921-4526(93)90108-I.
- [68] L. Lutterotti, S. Matthies, H.-R. Wenk, A.S. Schultz, J.W. Richardson, Combined texture and structure analysis of deformed limestone from time-of-flight neutron diffraction spectra, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 594–600. doi:10.1063/1.364220.
- [69] P.W. Stephens, *Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction*, (1999).
- [70] I.D. Brown, B. McMahon, The Crystallographic Information File (CIF), *Data Sci. J.* 5 (2006) 174–177. doi:10.2481/dsj.5.174.
- [71] C.F. Macrae, I.J. Bruno, J.A. Chisholm, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P.A. Wood, Mercury CSD 2.0 – new features for the visualization and investigation of crystal structures, *J. Appl. Crystallogr.* 41 (2008) 466–470. doi:10.1107/S0021889807067908.
- [72] C.F. Macrae, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G.P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, Mercury : visualization and analysis of crystal structures, *J. Appl. Crystallogr.* 39 (2006) 453–457. doi:10.1107/S002188980600731X.
- [73] M. Hellenbrandt, The Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)—Present and Future, *Crystallogr. Rev.* 10 (2004) 17–22. doi:10.1080/08893110410001664882.

- [74] M. Quirós, S. Gražulis, S. Girdzijauskaitė, A. Merkys, A. Vaitkus, Using SMILES strings for the description of chemical connectivity in the Crystallography Open Database, *J. Cheminform.* 10 (2018) 23. doi:10.1186/s13321-018-0279-6.
- [75] A. Merkys, A. Vaitkus, J. Butkus, M. Okulič-Kazarinas, V. Kairys, S. Gražulis, COD::CIF::Parser: an error-correcting CIF parser for the Perl language, *J. Appl. Crystallogr.* 49 (2016) 292–301. doi:10.1107/S1600576715022396.
- [76] Y. Xue, H. Chen, J. Qu, L. Dai, Nitrogen-doped graphene by ball-milling graphite with melamine for energy conversion and storage, *2D Mater.* 2 (2015) 44001. doi:10.1088/2053-1583/2/4/044001.
- [77] S.P. Ong, S. Cholia, A. Jain, M. Brafman, D. Gunter, G. Ceder, K.A. Persson, The Materials Application Programming Interface (API): A simple, flexible and efficient API for materials data based on REpresentational State Transfer (REST) principles, *Comput. Mater. Sci.* 97 (2015) 209–215. doi:10.1016/j.commatsci.2014.10.037.
- [78] A. Jain, S.P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W.D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, K.A. Persson, Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation, *APL Mater.* 1 (2013) 011002. doi:10.1063/1.4812323.
- [79] M. de Jong, W. Chen, H. Geerlings, M. Asta, K.A. Persson, A database to enable discovery and design of piezoelectric materials, *Sci. Data.* 2 (2015) 150053. doi:10.1038/sdata.2015.53.
- [80] G. Ionashiro, M., *Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimetria Exploratório Diferencial*, Giz Editorial, 2012.
- [81] C.G.A.D. de A. Mothé, *Análise térmica de materiais*, Artliber, São Paulo, 2009.
- [82] M.D.H. John M. Chalmers, Howell G. M. Edwards, *Infrared and Raman Spectroscopy in Forensic Science*, Wiley, 2010.
- [83] G.T. H. Bowley, D. Gardiner, D. L. Gerrard P. R. Graves, D. Loudon, *Practical Raman Spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin, 1989. doi:10.1007/978-3-642-74040-4.
- [84] M.N. Iliev, M. V. Abrashev, J. Laverdière, S. Jandl, M.M. Gospodinov, Y.-Q. Wang, Y.-

- Y. Sun, Distortion-dependent Raman spectra and mode mixing in R3 perovskites, *Phys. Rev. B.* 73 (2006) 064302. doi:10.1103/PhysRevB.73.064302.
- [85] R. Schmitt, A. Nening, O. Kraynis, R. Korobko, A.I. Frenkel, I. Lubomirsky, S.M. Haile, J.L.M. Rupp, A review of defect structure and chemistry in ceria and its solid solutions, *Chem. Soc. Rev.* 49 (2020) 554–592. doi:10.1039/C9CS00588A.
- [86] M. Kumar, V.K. Tripathi, R. Nagarajan, Emergence of defect fluorite structure in nano-sized thoria through doping with some divalent transition-metal ions, *J. Am. Ceram. Soc.* 101 (2018) 562–568. doi:10.1111/jace.15203.
- [87] E. Kraveva, A. Spojakina, M.L. Saladino, E. Caponetti, K. Jiratova, Mechanical treatment of TiO₂ and ZrO₂ oxide mixtures, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10 (2010) 8417–8423. doi:10.1166/jnn.2010.3023.
- [88] K.P.F. Siqueira, J.C. Soares, E. Granado, E.M. Bittar, A.M. De Paula, R.L. Moreira, A. Dias, Synchrotron X-ray diffraction and Raman spectroscopy of Ln₃NbO₇ (Ln=La, Pr, Nd, Sm-Lu) ceramics obtained by molten-salt synthesis, *J. Solid State Chem.* 209 (2014) 63–68. doi:10.1016/j.jssc.2013.10.015.
- [89] J. Zhang, H. Zheng, Y. Ren, J.F. Mitchell, High-Pressure Floating-Zone Growth of Perovskite Nickelate LaNiO₃ Single Crystals, *Cryst. Growth Des.* 17 (2017) 2730–2735. doi:10.1021/acs.cgd.7b00205.
- [90] J.E. Saal, S. Kirklin, M. Aykol, B. Meredig, C. Wolverton, Materials Design and Discovery with High-Throughput Density Functional Theory: The Open Quantum Materials Database (OQMD), *JOM.* 65 (2013) 1501–1509. doi:10.1007/s11837-013-0755-4.
- [91] S. Kirklin, J.E. Saal, B. Meredig, A. Thompson, J.W. Doak, M. Aykol, S. Rühl, C. Wolverton, The Open Quantum Materials Database (OQMD): assessing the accuracy of DFT formation energies, *Npj Comput. Mater.* 1 (2015) 15010. doi:10.1038/npjcompumats.2015.10.
- [92] Z.L. Wang, Z.C. Kang, *Functional and Smart Materials*, 1998. doi:10.1007/978-1-4615-5367-0.

- [93] M.C. Neuburger, Präzisionsmessung der Gitterkonstante von sehr reinem Niob, *Zeitschrift Für Krist. - Cryst. Mater.* 93 (1936). doi:10.1524/zkri.1936.93.1.158.
- [94] A. Miura, T. Takei, N. Kumada, S. Wada, E. Magome, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, Bonding Preference of Carbon, Nitrogen, and Oxygen in Niobium-Based Rock-Salt Structures, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 9699–9701. doi:10.1021/ic400830b.
- [95] C. Boulesteix, B. Pardo, P.E. Caro, M. Gasgnier, C.H. la Blanchetais, Etude de couches minces de sesquioxyde de samarium type B par microscopie et diffraction électroniques, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 27 (1971) 216–219. doi:10.1107/S0567740871001924.
- [96] G.W. Beall, W.O. Milligan, H.A. Wolcott, Structural trends in the lanthanide trihydroxides, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 39 (1977) 65–70. doi:10.1016/0022-1902(77)80434-X.
- [97] D. Simeone, G.J. Thorogood, D. Huo, L. Luneville, G. Baldinozzi, V. Petricek, F. Porcher, J. Ribis, L. Mazerolles, L. Largeau, J.F. Berar, S. Surble, Intricate disorder in defect fluorite/pyrochlore: A concord of chemistry and crystallography, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–7. doi:10.1038/s41598-017-02787-w.
- [98] H.P. ROOKSBY, E.A.D. WHITE, Rare-Earth Niobates and Tantalates of Defect Fluorite- and Weberite-Type Structures, *J. Am. Ceram. Soc.* 47 (1964) 94–96. doi:10.1111/j.1151-2916.1964.tb15663.x.
- [99] G.W. Stewart, *B y g. w. stewart*, 32 (1928) 558–563.
- [100] O.P. Rachek, X-ray diffraction study of amorphous alloys Al-Ni-Ce-Sc with using Ehrenfest's formula, *J. Non. Cryst. Solids.* 352 (2006) 3781–3786. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2006.05.031.
- [101] L. Rebuffi, A. Troian, R. Ciancio, E. Carlino, A. Amimi, A. Leonardi, P. Scardi, On the reliability of powder diffraction Line Profile Analysis of plastically deformed nanocrystalline systems, *Sci. Rep.* 6 (2016). doi:10.1038/srep20712.
- [102] T.H. de Keijser, J.I. Langford, E.J. Mittemeijer, A.B.P. Vogels, Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening, *J. Appl.*

- Crystallogr. 15 (1982) 308–314. doi:10.1107/S0021889882012035.
- [103] P. Scardi, M. Leoni, R. Delhez, Line broadening analysis using integral breadth methods: A critical review, *J. Appl. Crystallogr.* 37 (2004) 381–390. doi:10.1107/S0021889804004583.
- [104] A. Leineweber, Understanding anisotropic microstrain broadening in Rietveld refinement, 226 (2011) 905–923. doi:10.1524/zkri.2011.1413.
- [105] A. Leineweber, Anisotropic microstrain broadening due to field-tensor distributions, *J. Appl. Crystallogr.* 40 (2007) 362–370. doi:10.1107/S0021889807005547.
- [106] A. Leineweber, research papers Anisotropic diffraction-line broadening due to microstrain distribution : parametrization opportunities research papers, (2006) 509–518. doi:10.1107/S0021889806019546.
- [107] P.S. Rudman, An X-ray diffraction method for the determination of composition distribution in inhomogeneous binary solid solutions, *Acta Crystallogr.* 13 (1960) 905–909. doi:10.1107/S0365110X60002211.
- [108] A. Leineweber, E.J. Mittemeijer, Diffraction line broadening due to lattice-parameter variations caused by a spatially varying scalar variable: Its orientation dependence caused by locally varying nitrogen content in ϵ -FeN_{0.433}, *J. Appl. Crystallogr.* 37 (2004) 123–135. doi:10.1107/S0021889803026906.
- [109] B.A. SCOTT, G. BURNS, Determination of Stoichiometry Variations in LiNbO₃ and LiTaO₃ by Raman Powder Spectroscopy, *J. Am. Ceram. Soc.* 55 (1972) 225–230. doi:10.1111/j.1151-2916.1972.tb11266.x.
- [110] J. Tu, S.A. FitzGerald, J.A. Campbell, A.J. Sievers, Glass-like properties observed in low-frequency Raman scattering of mixed fluorite crystals, *J. Non. Cryst. Solids.* 203 (1996) 153–158. doi:10.1016/0022-3093(96)00346-8.
- [111] D.G. Mead, G.R. Wilkinson, The temperature dependence of the Raman spectra of some alkaline earth crystals with the fluorite structure, *J. Phys. C Solid State Phys.* 10 (1977) 1063–1072. doi:10.1088/0022-3719/10/7/016.
- [112] J. Pérez-Cacho, J. Blasco, J. García, R. Sanchez, Relationships between Structure and

- Physical Properties in $\text{SmNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, *J. Solid State Chem.* 150 (2000) 145–153. doi:10.1006/jssc.1999.8570.
- [113] J. Prado-Gonjal, R. Schmidt, J.-J. Romero, D. Ávila, U. Amador, E. Morán, Microwave-Assisted Synthesis, Microstructure, and Physical Properties of Rare-Earth Chromites, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 313–320. doi:10.1021/ic302000j.
- [114] D. O'Flynn, C. V. Tomy, M.R. Lees, A. Daoud-Aladine, G. Balakrishnan, Multiferroic properties and magnetic structure of $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. B.* 83 (2011) 174426. doi:10.1103/PhysRevB.83.174426.
- [115] M. Marezio, J.P. Remeika, P.D. Dernier, The crystal chemistry of the rare earth orthoferrites, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 26 (1970) 2008–2022. doi:10.1107/S0567740870005319.
- [116] B.J. Kennedy, B.A. Hunter, C.J. Howard, Structural and Bonding Trends in Tin Pyrochlore Oxides, *J. Solid State Chem.* 130 (1997) 58–65. doi:10.1006/jssc.1997.7277.
- [117] C. Nico, M.R.N. Soares, F.M. Costa, T. Monteiro, M.P.F. Graça, Structural, optical, and electrical properties of SmNbO_4 , *J. Appl. Phys.* 120 (2016) 051708. doi:10.1063/1.4958953.
- [118] Z.G. Khitrova, V.I.; Klechkovskaya, V.V.; Pinsker, Structures with fcc cells in thin films of oxides of Ta and Nb, *Sov. Phys. - Crystallogr. (Engl. Transl.); (United States)*. 24:6 (1979).

9 ANEXO I

9.1 $\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{Nb}$ – Amostra 2 e 3 e os polimorfismos do ortoniobato de samário

Em comparação a amostra 1 na qual foi obtida a fluorita defeituosa Sm_3NbO_7 , ao reproduzir-se a combinação de samário e nióbio, com uma pequena alteração na proporção estequiométrica entre óxido de samário e o nióbio metálico (de 65.23 % de Sm_2O_3 para 56.7%; de 30.3 % de Nb para 34.76 %), alcançou-se os mesmos resultados reportados anteriormente na literatura: dois polimorfismos do ortoniobato de samário [16], sendo um deles bem documentado com síntese próxima a temperaturas ambientes [117] e o outro apenas reportado em sínteses de altas temperaturas [5]. Obedecendo às proporções citadas, mais duas amostras com a combinação de $\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{Nb}$ foram produzidas. A única diferença ambas as amostras foi o fabricante do precursor de óxido de samário, sendo identificadas as amostras 2 e 3 por este fabricante.

A amostra obtida a partir do precursor da **Strategic Elements** foi moída por 15 h, até a aparente amorfização da estrutura, conforme demonstrado na Figura 50 abaixo.

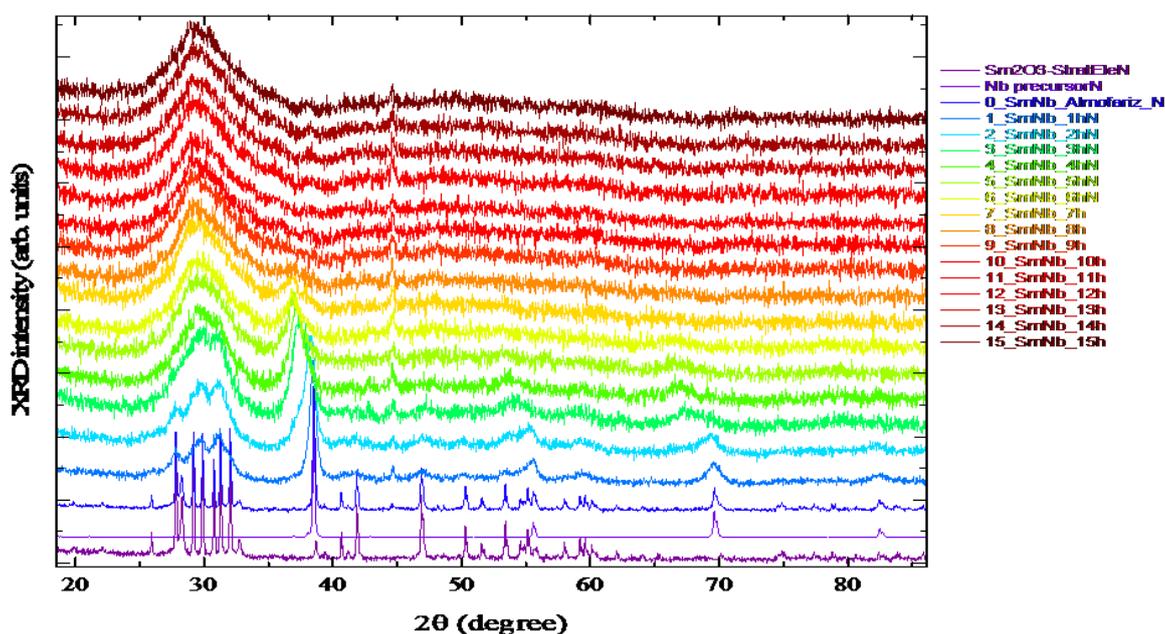


Figura 50 – Padrões de DRX da síntese da amostra 2 de SmNb – Strategic Elements

Para dirimir eventuais dúvidas a respeito de possíveis contaminações, desta amostra foi feita a análise de Fluorescência de Raios X (FRX), constatando-se que não houve contaminação pelos corpos moedores em aço inox. O gráfico da análise de FRX está ilustrado a seguir (Figura 51). A quantidade de átomos de cada elemento foi totalizada automaticamente pelo

equipamento, sendo fornecidas as proporções mássicas de 62 % de samário e 37 % de nióbio (o restante 1 % pertence a átomos de contaminantes diversos, que não estão em proporção suficiente para formar estruturas detectáveis pela difração de raios x).

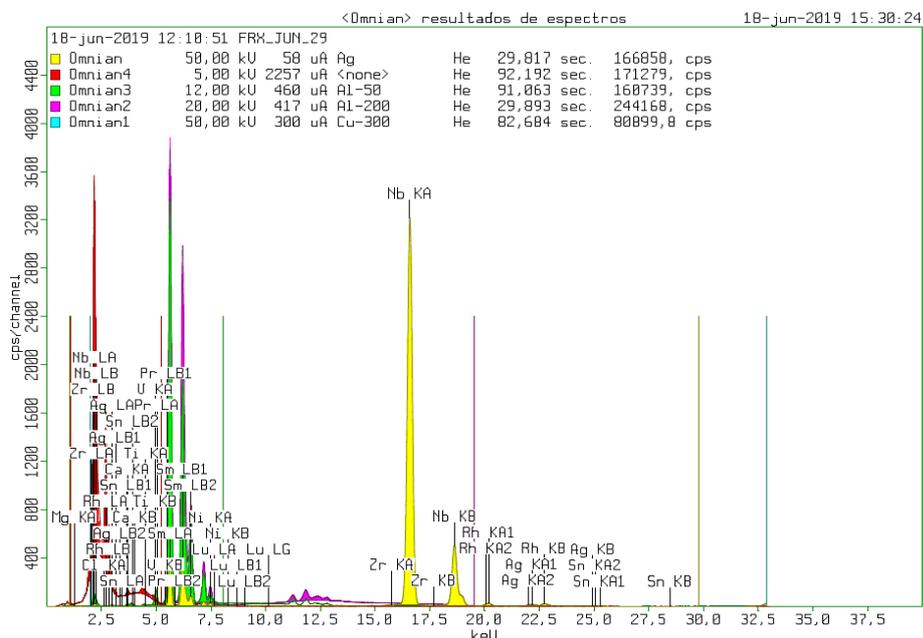


Figura 51 – Espectrograma de fluorescência de raios x da amostra 2 de SmNb

A seguir, utilizando precursores na mesma proporção, porém de fornecedores distintos (o mesmo da **amostra 1** que, em diferentes proporções de átomos de samário e nióbio, resultou na estrutura Sm_3NbO_7), foi sintetizada a **amostra 3** com óxido de samário do fornecedor **Sigma Aldrich** (Figura 52). Um gradual e acentuado alargamento dos picos foi percebido, sendo porém notado que o perfil deste alargamento aponta para a existência de fases convoluídas ali, dado que o perfil não apresentou o espalhamento difuso típico de uma amostra com cristais nanométricos. Assim, optou-se por fazer o DSC também desta amostra, demonstrado na Figura 53.

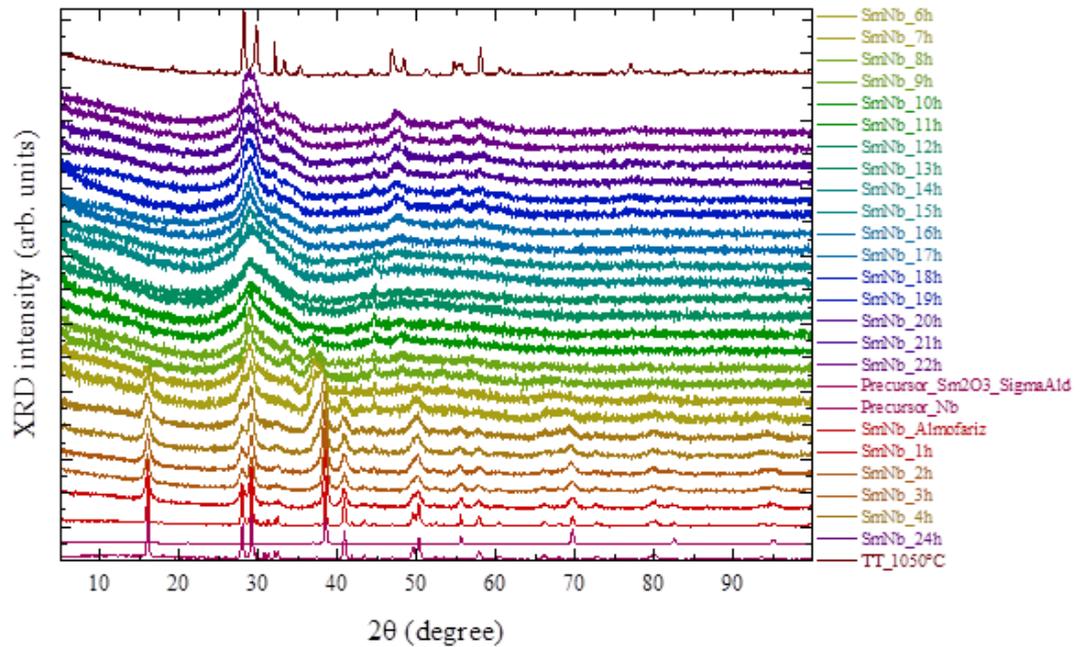


Figura 52 – Padrões de DRX da síntese da amostra 3 de SmNb – Sigma Aldrich

Ao analisar-se o DSC da Figura 53, obtém-se uma temperatura segura para que todos os eventos de transformação tenham ocorrido: 1050 °C. Desta forma, foi realizado o tratamento térmico, sendo obtida a estrutura monofásica de SmNbO₄.

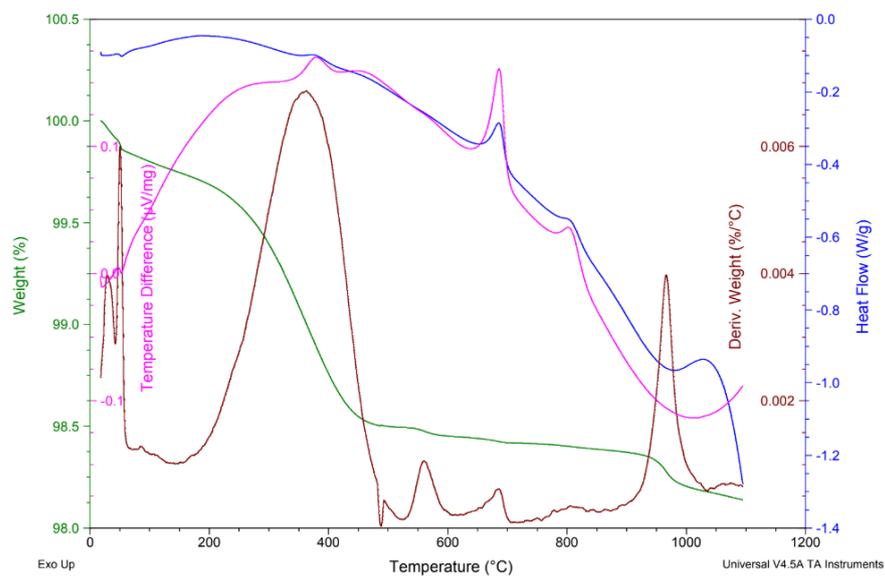


Figura 53 – Termograma da amostra 3 de SmNb – Sigma Aldrich

Desta forma, estabelece-se que ambas as amostras possuem o potencial de ser mais exploradas para o desenvolvimento de uma rota de síntese de polimorfismos do ortoniobato de samário, que por sua vez possui aplicações comerciais diversas.

9.2 A combinação do $\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{Ta}$

Quantidades estequiométricas de tântalo metálico foram somadas ao óxido de samário na tentativa de obtenção de uma liga. Porém, ao ser realizada e acompanhada a moagem ao longo do processamento por meio de difração de raios x (Figura 54), nota-se a formação de um óxido de tântalo na forma $\text{Ta}_2\text{O}_{2.2}$ (grupo espacial $Pbc a$, cartão ICSD # 201273) [118]. O óxido de samário aparentemente nanometriza durante o processamento, não sendo detectados seus planos já a partir de 2 horas de moagem.

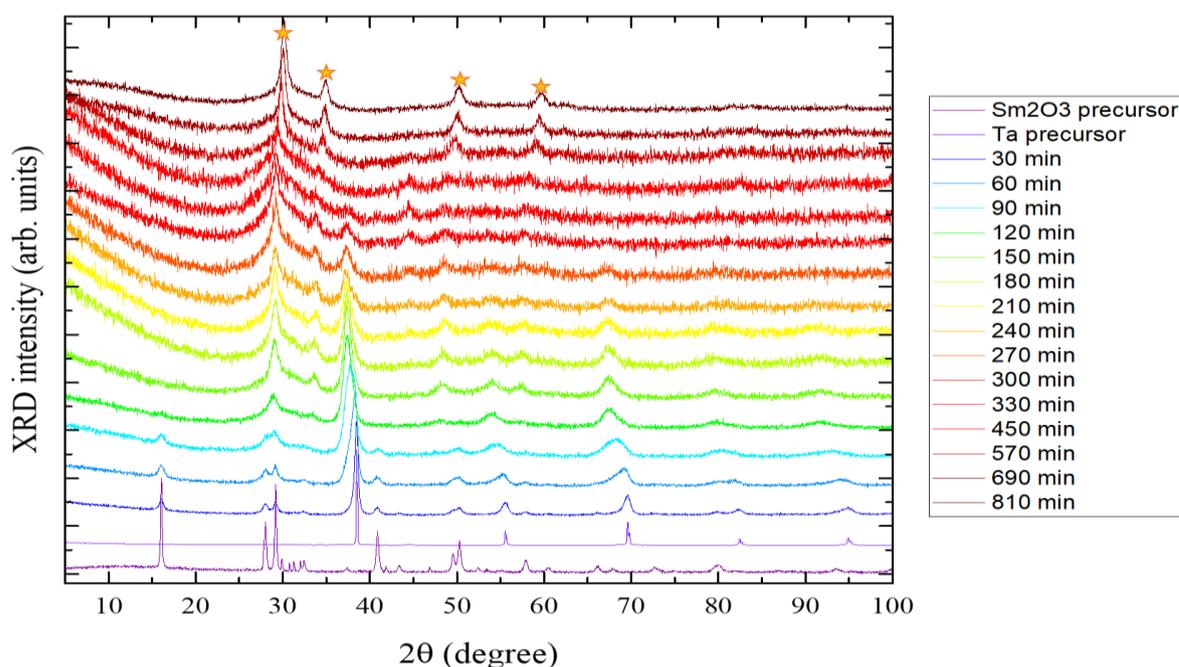


Figura 54 – Difração de raios x acompanhando a moagem de Sm_2O_3 e Ta

Esta estrutura é investigada por refinamento de Rietveld, confirmando ser uma estrutura nanocristalina monofásica, convoluída com fase amorfa. Para investigá-la em mais detalhes, a técnica térmica de DSC foi utilizada, e ao menos dois eventos foram identificados, sendo definidas as temperaturas de 730 e 1100 °C como pontos de interesse para a realização dos tratamentos térmicos (Figura 55). Tais tratamentos térmicos foram então realizados e apontados na Figura 56. Na temperatura de 730 °C, há a manutenção da estrutura cristalina do óxido de tântalo, ocorrendo pouca ou nenhuma mudança em comparação à amostra moída por 13.5 h.

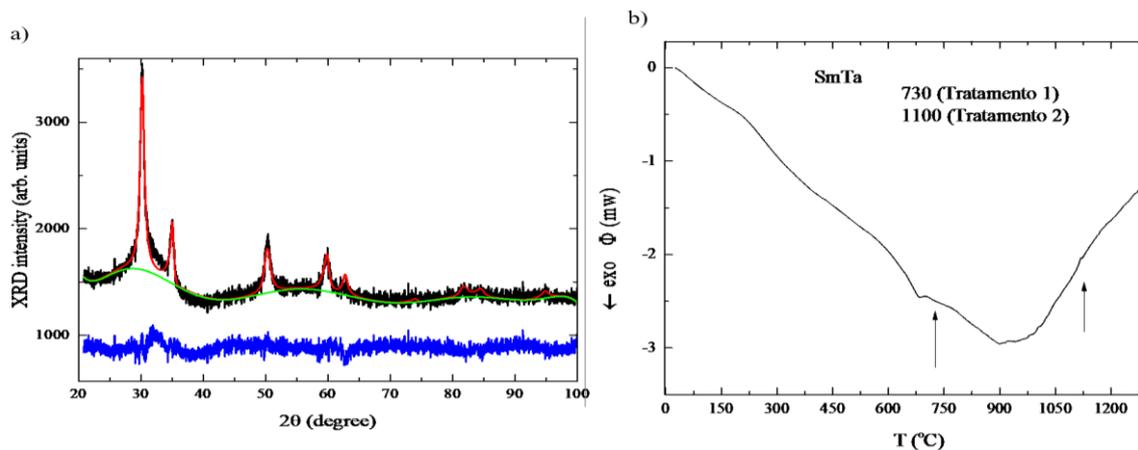


Figura 55 – a) Refinamento de Rietveld e b) DSC da mostra $\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{Ta}$

Porém, na amostra tratada termicamente em 1100 °C, é obtida uma solução sólida formada por diversas fases nucleadas a partir do material que se encontrava nanometrizado durante a moagem, muitas delas não identificadas. Sabe-se ser composta pelo óxido de samário recristalizado (do precursor), além de manter a presença do óxido de tântalo obtido ao longo da moagem. A quantidade de fases não identificadas parece apontar para uma possível contaminação pelo material ferroso dos corpos moedores de aço inox, especialmente dado que a amostra moída apresenta resposta magnética ao ser submetida a um ímã comum (comportamento que se perde durante o tratamento térmico dada destruição do arranjo dos núcleos ferromagnéticos que produziam os efeitos citados).

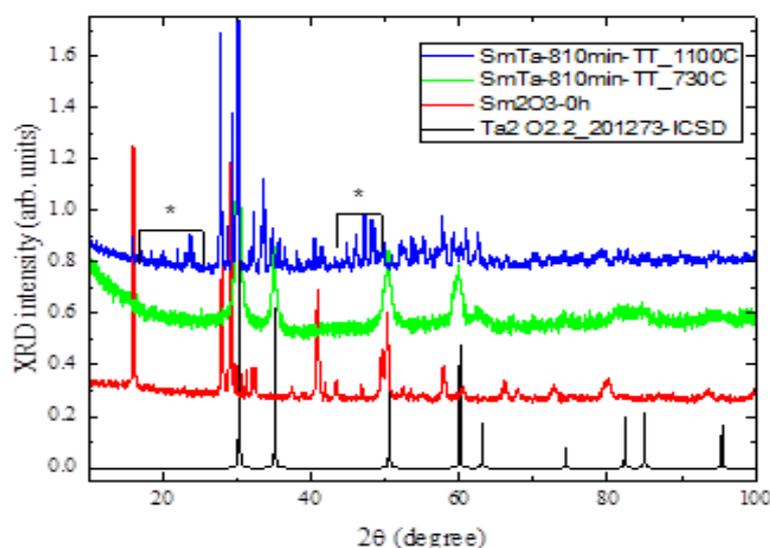


Figura 56 – Tratamentos térmicos e identificação parcial da amostra $\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{Ta}$