



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Roberta Lorena Dos Santos Bernardino

Síntese e caracterização estrutural dos óxidos de alta entropia

$\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ e média entropia

$\text{La}(\text{Cr}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.25})\text{O}_3$

MANAUS-AM

2024

Roberta Lorena Dos Santos Bernardino

Síntese e caracterização estrutural dos óxidos de alta entropia

$\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ e média entropia

$\text{La}(\text{Cr}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.25})\text{O}_3$

Defesa de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física para obtenção do título de Doutora em Física pela Universidade Federal do Amazonas.

Orientadora: Prof.Dra. Daniela Menegon Trichês

MANAUS-AM

2024

Ficha Catalográfica

Elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

B523s Bernardino, Roberta Lorena Dos Santos
Síntese e caracterização estrutural dos óxidos de alta entropia
 $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ e média entropia
 $\text{La}(\text{Cr}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.25})\text{O}_3$ / Roberta Lorena Dos Santos
Bernardino. - 2024.
106 f. : il., color. ; 31 cm.

Orientador(a): Daniela Menegon Trichês.
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Amazonas, Programa de
Pós-Graduação em Física, Manaus, 2024.

1. Perovskita. 2. Óxidos de alta entropia. 3. Óxido de média entropia. 4.
Difração de Raios-X. 5. Teoria do Funcional da Densidade. I. Trichês,
Daniela Menegon. II. Universidade Federal do Amazonas. Programa de

BERNARDINO, R.L.D.S. Síntese e caracterização estrutural dos óxidos de alta entropia $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ e média entropia $\text{La}(\text{Cr}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.25})\text{O}_3$. Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas para a obtenção do título de Doutora em Física.

Documento assinado digitalmente
 DANIELA MENEGON TRICHES
Data: 28/01/2025 17:13:19-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Profa. Dra. Daniela Menegon Trichês

Documento assinado digitalmente
 MARCOS MARQUES DA SILVA PAULA
Data: 27/01/2025 22:56:52-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Marcos Marques da Silva Paula

Documento assinado digitalmente
 ANGSULA GHOSH
Data: 30/01/2025 13:22:33-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Profa. Dra. Angsula Ghosh

Documento assinado digitalmente
 JOAO CARDOSO DE LIMA
Data: 05/12/2024 22:41:57-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. João Cardoso de Lima

Documento assinado digitalmente
 QUEREM HAPUQUE FELIX REBELO
Data: 31/01/2025 01:19:04-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Profa. Dra. Querem Hapuque Felix Rebelo

**Dedico esta tese aos meus irmãos, Baby, in memoriam, e minha irmã
Binha, que marcaram um novo ciclo e feliz em minha vida.**

Agradecimentos

Agradeço primeiramente à minha orientadora Profa. Dra. Daniela Menegon pela orientação nesta tese. Nesses oito anos agradeço todo conhecimento científico compartilhado. Fui muito feliz em todo esse tempo na sua orientação. Ao Prof. Dr. Sérgio Michielon agradeço por sempre estar disponível para ajudar em todos os sentidos, desde a orientação, a produção das amostras durante a pandemia até a publicação do meu primeiro artigo. Os dois professores foram uma base sólida, solidária e combustível para que todos os alunos continuassem as pesquisas desenvolvidas no LABMAT principalmente durante a pandemia. Também agradeço aos professores Prof. Dr. Fidel Zayas pela sua contribuição do seu grande conhecimento durante as nossas conversas e pelo acesso ao laboratório sempre que eu precisei, Profa. Dra. Marta Gusmão pela sua paciência e pela ajuda em conseguir uma turma de proficiência para os alunos do PPGFÍS durante a pandemia, Prof. Dr. Cícero Mota que foi essencial para que a parte teórica pudesse chegar a sua conclusão e muitas vezes ajudando diretamente nos arquivos de entrada do cluster. Agradeço à Profa. Dra. Angsula Ghosh como coordenadora do PPGFÍS sempre incentivando todos os alunos a continuar, publicar e promovendo palestras de professores visitantes como também dos próprios alunos e agradeço também à Profa. Dra. Içamira pelas suas contribuições na minha banca de qualificação. Agradeço também a Profa. Dra. Querem Hapuque pelas sua importante contribuição neste trabalho. Agradeço à mestre e professora Lívia Maia na qual admiro e aprendo com sua paciência em como levar a vida com leveza, equilíbrio e simplicidade. *In memoriam* ao professor Manel que guardo com muito carinho a lembrança do quanto foi importante acreditar e não desistir de mim como aluna. Sempre serei grata.

Agradeço aos meus amigos e colegas que fiz no LABMAT e no PPGFÍS que contribuíram diretamente ou indiretamente durante essa jornada acadêmica: Joziano Miranda, Luan Catique, Nahuel Arenillas, Cleverton Dias, Thainnar Salles, Henrique Pecinato, Salomão Costa, Luciane, Izaura, Camila Pinto, Camila Ruzo, Yuri, Darbens, Flame, Iara e Vick. Principalmente aos meus amigos Aercio Pereira e Emilly Silva que a nossa amizade foi fortalecida durante esse período.

Agradeço ao meu marido Ozeias Picanço, pelo apoio incondicional, incentivo e por me lembrar sempre que o sol há de brilhar mais uma vez. Obrigada por tudo.

Também a minha irmã Glenda Bernardino que todo o amor da vida não será possível retribuir tudo o que ela faz por mim. Sou grata pelos laços feitos ao acaso, primeiramente amigas e hoje minhas irmãs Tamily Frota, Pamily Frota e em especial a Ramily Frota. Agradeço a Vanessa Pontes, que hoje é uma grande amiga e que tenho uma grande admiração. Agradeço minha mãe Nely dos Santos por todo amor, carinho e por todos os seus esforços para que eu tivesse uma educação de qualidade. Também agradeço a minha psicóloga Karla Figueiredo por me acompanhar nessa jornada. A vida é linda ao lado de vocês.

Agradeço ao presidente Luiz Inácio Lula da Silva por fazer a universidade um lugar para todos, pelo aumento das bolsas de pós-graduação e a valorização e seriedade nas pesquisas feitas pelos cientistas brasileiros. Que cada vez mais sejam valorizados.

Agradeço aos laboratórios pelo apoio sem o qual não seria possível fazer pesquisa. Ao Laboratório de Materiais (LABMAT) do departamento de física de materiais (DEFMAT) pelas medidas de difração de raios-X, a utilização do moinho, forno para tratamento térmico e pelo fornecimento dos insumos essenciais para a existência dessa tese. Ao laboratório NANOPOL pelas medidas de UV-Vis, ao LAPMAT pelas medidas de impedância, ao LMSC por disponibilizar o uso do cluster.

Agradeço a CAPES pelo o apoio financeiro.

Agradeço a Universidade Federal do Amazonas pelo apoio técnico e espaço físico que foi essencial para o desenvolvimento dessa pesquisa.

Resumo

As perovskitas de alta entropia $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ e média entropia $\text{La}(\text{Cr}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.25})\text{O}_3$ foram sintetizadas pela primeira vez utilizando a técnica de Mechanical Alloying. A caracterização experimentalmente foi por difração de raios-X, tratamento térmico (TT) e espectroscopia UV-visível (UV-vis). Devido à complexidade estrutural e ao alto custo computacional de se trabalhar com 160 átomos (o necessário para representar todos os átomos na célula unitária), escolheu-se por uma simplificação teórica, foram calculadas estruturas de média entropia com apenas quatro átomos no sítio 4a. Sendo 20 átomos por arranjo. Cada átomo é representado por uma letra: A=Cr, B=Mn, C=Fe, D=Co e E=Ni. Foram considerados cinco arranjos principais (ABCD, ABCE, ABED, EBCD e AECD), totalizando 120 permutações possíveis. Com base na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), foram selecionadas cinco dessas estruturas (ABCD, ABCE, CEDA, EBCD e ABDE) para descrever a estrutura eletrônica e calcular as bandas de energia e a densidade de estados (PDOS). Durante o processo de síntese da perovskita de alta entropia, cinco parâmetros foram ajustados para encontrar a melhor rota de síntese: (1) utilização de precursores metálicos óxidos e La_2O_3 , (2) uso de precursores metálicos com La_2O_3 , (3) aumento da razão esferas/pó (BPR), (4) adição de lubrificante (grafite) e (5) troca do jarro de moagem de carbetto de tungstênio por ferro. A rota mais eficiente envolveu a moagem dos precursores metálicos (La_2O_3 , Co, Cr, Mn, Fe e Ni) por 20 horas em um jarro de ferro, seguida de um tratamento térmico a 400°C por 1 hora. A estrutura de média entropia foi sintetizada pela escolha dos precursores (La_2O_3 , Cr, Mn, Fe e Ni) pela mesma rota de moagem mecânica por 15h em um jarro de ferro. A estrutura de ambas perovskitas é ortorrômbica, com grupo espacial Pnma. A caracterização experimental por UV-Vis para a estrutura de alta entropia apresentou o valor de gap direto de 3,7 eV. Os cálculos teóricos para as estruturas de média entropia mostraram que as estruturas ABCD e ABCE apresentaram gaps de 0,98 eV (spin up) e 0,52 eV (spin down), respectivamente. Já os sistemas EBCD, CEDA e BDAE apresentaram comportamento metálico tanto para spin up quanto para spin down.

Palavras-Chaves: Perovskita; Óxidos de alta entropia; Óxido de média entropia Difração de Raios-X e Teoria do Funcional da Densidade.

Abstract

High-entropy $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ and medium-entropy $\text{La}(\text{Cr}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.25})\text{O}_3$ perovskites were synthesized for the first time using the Mechanical Alloying technique. Experimental characterization was performed through X-ray diffraction (XRD), thermal treatment (TT), and UV-Vis spectroscopy. Due to the structural complexity and computational cost of simulating 160 atoms (required to represent all atoms in the unit cell), a theoretical simplification was adopted. Medium-entropy structures with only four atoms in the 4a site were calculated, totaling 20 atoms per arrangement. Each atom was represented by a letter: A=Cr, B=Mn, C=Fe, D=Co, and E=Ni. Five main arrangements (ABCD, ABCE, ABED, EBCD, and AECD) were considered, yielding 120 possible permutations. Based on Density Functional Theory (DFT), five structures (ABCD, ABCE, CEDA, EBCD, and ABDE) were selected to describe the electronic structure and calculate energy bands and the projected density of states (PDOS). During the synthesis process of high-entropy perovskite, five parameters were adjusted to determine the optimal synthesis route: (1) use of metal oxide precursors with La_2O_3 , (2) use of metallic precursors with La_2O_3 , (3) increasing the ball-to-powder ratio (BPR), (4) addition of a lubricant (graphite), and (5) replacing the tungsten carbide milling jar with an iron jar. The most efficient route involved milling the metallic precursors (La_2O_3 , Co, Cr, Mn, Fe, and Ni) for 20 hours in an iron jar, followed by thermal treatment at 400°C for 1 hour. The medium-entropy structure was synthesized using La_2O_3 , Cr, Mn, Fe, and Ni through mechanical milling for 15 hours in an iron jar. Both perovskite structures exhibited orthorhombic symmetry with the Pnma space group. UV-Vis experimental characterization of the high-entropy structure revealed two bandgap values: 0.5 eV and 2.72 eV. Theoretical calculations for the medium-entropy structures showed that ABCD and ABCE exhibited gaps of 0.98 eV (spin-up) and 0.52 eV (spin-down), respectively. Meanwhile, EBCD, CEDA, and BDAE displayed metallic behavior for both spin-up and spin-down states.

Keywords: Perovskite; High-Entropy Oxides; Medium-Entropy Oxides; X-Ray Diffraction; Density Functional Theory.

Sumário

Introdução.....	14
Objetivos.....	16
Capítulo 2	17
Fundamentação teórica.....	17
Capítulo 3	35
Metodologia.....	35
Difração de raios-X	35
Mechanical Alloying (MA)	35
Método de Rietveld (MR).....	36
Teoria do Funcional da Densidade (DFT) – Cálculos ab initio.....	37
Síntese das amostras	42
Capítulo 4	47
Resultados e Discussões	47
Amostra A5: Sistema Terra – Rara + Metais de transição + Jarro de Ferro	47
Magnetização total e por átomo das configurações.....	71
Representação da estrutura magnética dos sistemas	85
Conclusões.....	88
Referências Bibliográficas.....	91
APENDICES	98
APENDICE A	98
Amostra A1: Sistema Terra-Rara + Metais de transição + Óxidos de metais de transição.....	98
Amostra A2: Sistema Terra-Rara + Metais de transição.....	101
Amostra A3: Sistema Terra – Rara + Metais de transição + aumento da BPR.....	105
Amostra A4: Sistema Terra – Rara + Metais de transição + grafite	106

Lista de Figuras

Figura 1 Representação feita por Ikeda et al [42] (a) para uma supercélula e (b) três estruturas calculadas separadamente para representar uma única supercélula.....	26
Figura 2 Representação da estrutura pseudocúbica.....	27
Figura 3. Método de solução das equações Kohn-Sham.....	34
Figura 4 Ilustração da síntese da liga de alta entropia pelo método de MA.....	36
Figura 5 Representação compacta da estrutura LaXO_3	38
Figura 6 Representação das permutações que a configuração ABCD pode apresentar .	40
Figura 7 Metodologia para o cálculo das propriedades.....	41
Figura 8. Identificação das amostras sintetizadas.....	43
Figura 9 Identificação das fases para amostra A5.....	48
Figura 10 Refinamento pelo método de Rietveld para a amostra A5 para os tempos de moagem (a) 5h; (b)10h; c)15h e d)20h.....	49
Figura 11 a) Refinamento pelo MR para a amostra após TT e (b) comparação do padrão de DRX antes e após TT.....	52
Figura 12 Distribuição tridimensional da microdeformação da fase LaXO_3 antes e após o tratamento térmico nos eixos :(a) X e Z e (b) X e Y; ; FWHM em função do ângulo de difração 2θ para os tempos de moagem de (c) 20h e (d) 20h após o tratamento térmico em 400°C ; (e) Identificação dos planos cristalográficos dos picos mais intensos e bem fitados pelo Método de Rietveld.....	54
Figura 13. Representação gráfica do método de Tauc para cálculo da energia de gap direto.....	56
Figura 14 Evolução estrutural para os tempos de moagem de 5h, 10h, 15h e 20h.	58
Figura 15 Refinamento pelo método de Rietveld para os tempos de moagem de 10h, 15h e 20h.	59
Figura 16 (a) Identificação dos planos cristalográficos dos picos mais intensos e bem fitados pelo Método de Rietveld; FWHM em função do ângulo de difração 2θ para os tempos de moagem de (b) 15h e (c) 20h.	60
Figura 17 Mapa de microdeformação da fase $\text{La}(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ em 15h (na cor azul) e 20h (na cor preta).....	61
Figura 18 Mapa de Fourier (mapa de densidade) do plano (0 0 2) da fase $\text{La}(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ após 20h de moagem.....	62
Figura 19 Representação da estrutura das perovskitas e o momentos magnéticos para os sistemas (a) LaCrO_3 (b) LaMnO_3 (c) LaFeO_3 (d) LaCoO_3 e (e) LaNiO_3	64
Figura 20 Para a perovskita LAO (a) estrutura de bandas para spin up e spin down e (b) PDOS para spin up e spin down.....	66
Figura 21 Para a perovskita LBO (a) estrutura de bandas para spin up e spin down e (b) PDOS para spin up e spin down.....	66
Figura 22 Para a perovskita LCO (a) estrutura de bandas para spin up e spin down e (b) PDOS para spin up e spin down.....	67
Figura 23 Para a perovskita LDO (a) estrutura de bandas para spin up e spin down e (b) PDOS para spin up e spin down.....	67
Figura 24 Para a perovskita LEO (a) estrutura de bandas para spin up e spin down e (b) PDOS para spin up e spin down.....	67
Figura 25. Energia das possibilidades.....	70
Figura 26. (a) Magnetização total das permutações do arranjo ABCD;(b) Magnetização por átomo das permutações do arranjo ABCD.....	72
Figura 27. (a) Magnetização total das permutações do arranjo EBCD; (b) Magnetização por átomo das permutações do arranjo EBCD legenda.....	72

Figura 28 a) Magnetização total das permutações do arranjo ABCE; (b) Magnetização por átomo das permutações do arranjo ABCE	73
Figura 29 a) Magnetização total das permutações do arranjo AECD; (b) Magnetização por átomo das permutações do arranjo AECD	74
Figura 30(a) Magnetização total das permutações do arranjo ABED; (b) Magnetização por átomo das permutações do arranjo ABED.	75
Figura 31 Estrutura de bandas da permutação ABCD (a) spin up e (b) spin down.....	76
Figura 32 Estrutura de bandas da permutação EBCD (c) spin up e (d) spin down.....	76
Figura 33 Estrutura de bandas da permutação CEDA (a) spin up e (b) spin down.....	77
Figura 34 : Estrutura de bandas da permutação BDAE (a) spin up e (b) spin down.....	77
Figura 35 Estrutura de bandas da permutação BDAE (a) spin up e (b) spin down.....	78
Figura 36 PDOS da permutação ABCD para (a) spin up e (b) spin down	81
Figura 37 PDOS da permutação EBCD para (a) spin up e (b) spin down	81
Figura 38 PDOS da permutação ABCE para (a) spin up e (b) spin down	82
Figura 39 PDOS da permutação BDAE para (a) spin up e (b) spin down	82
Figura 40 PDOS da permutação CEDA para (a) spin down e (b) spin up	83
Figura 41 Estrutura magnética das permutações ABCD; (b) ABCE; (c) BDAE; (d) EBCD e (e) CEDA	86

Lista de Tabelas

Tabela 1 Pseudopotenciais utilizados para cada elemento	38
Tabela 2 Os arranjos e suas permutações respectivas	39
Tabela 3 Os pontos de alta simetria para estrutura ortorrômbica e suas coordenadas no eixo x	41
Tabela 4 Massa dos precursores utilizados para a produção da amostra A1	43
Tabela 5 A massa dos precursores utilizados para a produção da amostra A2	44
Tabela 6 A massa dos precursores utilizados para a produção da amostra A5	45
Tabela 7 Massa de cada elemento para a produção da perovskita $\text{La}(\text{Cr}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.25})\text{O}_3$	46
Tabela 8 Parâmetros estruturais da rede de cada fase após 5h de moagem e percentual de fases.	49
Tabela 9 Parâmetros estruturais da rede de cada fase após 10h de moagem e percentual de fases.	50
Tabela 10 Parâmetros estruturais da rede de cada fase após 15h de moagem e percentual de fases.	50
Tabela 11 Parâmetros estruturais de rede de cada fase após 20h de moagem e percentual de fases.	51
Tabela 12 Parâmetros de refinamento para os tempos de moagem de 5h, 10h, 15h, 20h e 30h.	51
Tabela 13 Tamanho médio de cristalito da fase LaXO_3 a cada tempo de moagem.....	53
Tabela 14 Microdeformação da fase LaXO_3 antes e após o tratamento térmico.....	55
Tabela 15 Energia de gap das perovskitas com um único metal no sítio 4a e suas respectivas referências.....	56
Tabela 16 Parâmetros do refinamento pelo Método de Rietveld	59
Tabela 17 Tamanho médio de cristalito pela equação de Scherrer da perovskita de média entropia após os tempos de moagem de 15h e 20h.....	60
Tabela 18 Microdeformação da fase $\text{La}(\text{Cr}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.25})\text{O}_3$ para os tempos de moagem de 15h e 20h.	61
Tabela 19 Os parâmetros de rede a, b e c para a fase de média entropia $\text{La}(\text{Cr}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.25})\text{O}_3$ após o refinamento.	61
Tabela 20 Energia total, energia de fermi, magnetização total e efetiva de cada perovskita com um único metal: LaCrO_3 , LaMnO_3 , LaFeO_3 , LaCoO_3 e LaNiO_3	63
Tabela 21 Magnetização por átomo para as perovskitas LaCrO_3 , LaMnO_3 , LaFeO_3 , LaCoO_3 e LaNiO_3	64
Tabela 22 Valores de gap e a referência reportada literatura referenciada ao lado com colchetes em negrito e os valores calculados neste trabalho indicados com asteriscos.	68
Tabela 23 Parâmetros de rede reportado na literatura para as perovskitas com um único metal e da estrutura experimental de alta entropia LaXO_3 deste trabalho.....	69
Tabela 24 Energia total de cada uma das permutações de cada arranjo principal.....	70
Tabela 25 Permutações escolhidas para o cálculo da estrutura de bandas e PDOS.	75
Tabela 26 Comparação das perovskitas monoatômicas com as permutações ABCD, EBCD, ABCE, ABCE, CEDA e BDAE.....	79
Tabela 27 Valores de magnetização por átomo das permutações ABCD, ABCE, BDAE, EBCD e CEDA.	86

Capítulo 1

Introdução

Materiais funcionais baseados em óxidos, com propriedades controladas, são de grande interesse devido a aspectos fundamentais e práticos. Óxidos complexos à base de íons de metais de transição são a classe mais importante de materiais magnéticos. Eles são amplamente discutidos entre os pesquisadores e encontram diversas aplicações [1] [2], [3], [4][5].

O óxido de alta entropia $\text{La}(\text{Co}_{0,2}\text{Cr}_{0,2}\text{Fe}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,2})\text{O}_3$ é uma estrutura perovskita do tipo AXO_3 , onde A^{3+} é um elemento terra rara (Ln), como La, Pr, Nd e X são metais de transição. Para compor um sistema de alta entropia é necessário misturar, no sítio A ou X, no mínimo cinco componentes reagentes com concentrações entre 5 e 35 at.% cada e sua entropia configuracional deve ser maior que $1,5R$ (onde $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol K})$) [6]. Seguindo esse critério a perovskita $\text{La}(\text{Cr}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,25}\text{Ni}_{0,25})\text{O}_3$ é classificada como média entropia. Ambos os cátions A e X formam uma rede cúbica espacial em uma perovskita ideal, com ambas as redes parciais deslocadas uma em relação à outra pela metade da diagonal espacial do cubo básico [7]. O grupo espacial de uma perovskita ideal não distorcida é $Pm\bar{3}m$.

O design das perovskitas de alta entropia apresenta as principais características: (1) O aumento do número de elementos, o que oferece estabilidade para formação de soluções sólidas e monofásicas; (2) Por conta da difusão lenta, retarda o surgimento de fases secundárias; (3) Distorção na rede cristalina e (4) o efeito coquetel, que dependendo da mistura dos elementos na solução podem apresentar diferentes propriedades [8]. Devido às suas características e propriedades, essas perovskitas apresentam aplicações diversas como armazenamento de energia por baterias do tipo íon-Lítio [9], performance catalítica [10], eletrônicos [11] e banda de gap ajustável [12].

Óxidos de alta entropia do tipo LaXO_3 foram produzidos por Sarkar et al [2], Witte et al [12] pelo método de pirólise de spray nebulizador (NSP) e por Dabrowa et al [13] pela técnica de sol-gel de Pechini modificado. Assim como o de média entropia do tipo LaXO_3 sintetizado por combustão [14].

A técnica de *Mechanical Alloying* (MA) tem como princípio fundamental a síntese dos óxidos utilizando o impacto mecânico para obter materiais no estado sólido através de colisões de alta energia entre as esferas de moagem e pós no moinho. Essa energia de impacto introduz defeitos, fraturas e soldagem na liga [15]. O método

utilizado na MA é interessante devido à possibilidade de produzir reações químicas em temperatura ambiente, como também os parâmetros do processo para sintetizar as fases podem ser otimizados ao nível de produção industrial [15], [16]. Ligas com estruturas perovskitas já foram sintetizadas por MA [17]–[19]. Especificamente a síntese das perovskitas $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ e $\text{La}(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ por MA ainda não foram reportadas.

Neste trabalho, sintetizamos dois óxidos na estrutura ortorrômbica (*Pnma*) $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ e $\text{La}(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ pela primeira vez por MA. Medidas de difração de raios-X foram realizadas para investigar a evolução estrutural das amostras. Os parâmetros de rede e tamanho médio de cristalito foram obtidos através o refinamento pelo Método de Rietveld. A amostra $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ foi tratada termicamente em forno tubular à 400°C com o tempo de patamar de 2h. As propriedades ópticas foram obtidas por medidas de UV-Vis. A estrutura de bandas e densidade de estados (PDOS) foram calculados para as estruturas de média entropia.

Objetivos

Objetivo Geral

- Sintetizar o óxido nanoestruturado de alta entropia $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ e o óxido de média entropia $\text{La}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Ni}_{0.25})\text{O}_3$ por Mechanical Alloying e caracterizar sua estrutura experimental e teoricamente.

Objetivos Específicos

- Sintetizar a perovskita de alta entropia $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ alterando quatro parâmetros: combinação de óxidos, metais, agentes moedores e agente de controle de processo.
- Avaliar a influência dos parâmetros (combinação de óxidos, metais, agentes moedores e agente de controle de processo), no material sintetizado.
- Sintetizar a perovskita de média entropia $\text{La}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Ni}_{0.25})\text{O}_3$ por moagem mecânica.
- Caracterizar os óxidos $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ e $\text{La}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Ni}_{0.25})\text{O}_3$ pela técnica de difração de raios-X e o Método de Rietveld
- Analisar a influência do Tratamento Térmico (TT) na estrutura de alta entropia $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$.
- Realizar medida de UV-Vis para obter o valor de gap experimental da perovskita de alta entropia $\text{La}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$.
- Obter a estrutura de média entropia $\text{La}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Ni}_{0.25})\text{O}_3$ teoricamente por DFT para os cálculos de estrutura de bandas e densidade de estados (PDOS).

Capítulo 2

Fundamentação teórica

Materiais de Alta Entropia

Os compostos de alta entropia são soluções sólidas compostas por múltiplos elementos. O objetivo é geralmente formar uma única solução sólida estável [20]. No entanto, a mistura de cinco ou seis elementos em proporções equimolares nem sempre resulta em uma fase única, podendo formar várias fases simples ou misturas de ligas tradicionais [21][22]. A maioria dos materiais de alta entropia conhecidas foi testada experimentalmente, pois não há diagramas de fases para sistemas quaternários ou superiores, sendo essa a principal forma de desenvolvimento das ligas de alta entropia.

A energia livre de Gibbs é um potencial termodinâmico que pode prever a formação de fases nessas ligas. Os parâmetros termodinâmicos propostos pela equação termodinâmica fundamental são [21]:

$$G = H - TS \quad (1)$$

onde H é a entalpia, S é a entropia, G é a energia livre de Gibbs e T é a temperatura absoluta. O aumento da entropia favorece a diminuição da energia livre de Gibbs. Quando a temperatura e a pressão são constantes, a energia livre de Gibbs apresenta um valor mínimo no estado de equilíbrio térmico. A entropia é uma propriedade termodinâmica que pode ser utilizada para determinar o trabalho útil em um processo termodinâmico. A definição de entropia pode ser descrita pela seguinte equação [21][23]:

$$dS = \frac{\Delta Q}{T} \quad (2)$$

onde S é a entropia, Q é o fluxo de calor e T é a temperatura absoluta. Para definir as ligas de alta entropia, é essencial compreender a entropia de mistura e a entropia configuracional das ligas a partir da mistura dos precursores Segundo Ludwig Boltzmann, a entropia de um sistema é proporcional ao logaritmo da frequência de ocorrência de um macroestado ou ao o número X de possíveis microestados, conforme a equação [21]:

$$S = k \ln(X) \quad (3)$$

sendo k a constante de Boltzmann e X o número de maneiras em que a energia do sistema pode ser distribuída entre as partículas do sistema. Para uma solução sólida arbitrária de múltiplos elementos N, o i-ésimo membro de uma fração molar X_i , sua entropia configuracional ideal por mol é [24]:

$$\Delta S_{conf} = -R \sum_{i=1}^n X_i \ln X_i \quad (4)$$

onde R é a constante do gás, 8,314J/K/mol.

Para que um composto do tipo $A_x B_y O_z$ seja de alta entropia, ele deve possuir fase única com cinco ou mais cátions e a entropia configuracional deve ser maior que 1,5R. A entropia configuracional desses sistemas pode ser calculada segundo a equação [21][25].

$$S_{config} = -R[x(\sum_{a=1}^M x_a \ln x_a)_{\text{Sítio-A}} + y(\sum_{b=1}^N y_b \ln y_b)_{\text{Sítio-B}} + z(\sum_{o=1}^P z_o \ln z_o)_{\text{Sítio-O}}] \quad (5)$$

sendo x_a , y_b e z_o as frações molares dos elementos presentes. M, N e P são os números de cátions presentes nos locais A, B e O respectivamente. A equação 5 vale para soluções ideais. Para sistemas metálicos, a entropia configuracional depende apenas da fração dos elementos e para os compostos de alta entropia que contêm óxidos, considera-se apenas a fração molar dos cátions [25].

Nos últimos anos, as LAEs têm atraído atenção devido aos seus múltiplos componentes principais, os quais possuem microestruturas únicas e propriedades impressionantes, como alta resistência e dureza, excelente resistência à corrosão, estabilidade térmica, resistência à fratura e à irradiação, superando as ligas tradicionais em muitos aspectos. Todas essas propriedades conferem às LAEs muitas aplicações potencialmente promissoras. Ligas cristalinas de multi-elementos e LAEs foram relatadas de forma independente pela primeira vez em 2004 por Cantor et al. [16] e Yeh et al. [17]. Desde então, o novo design de liga abre um campo enorme e inexplorado de ligas multicomponentes [26].

Jien-Wei Yeh e colaboradores forneceram uma das razões intrigantes para investigar essas ligas: eles hipotetizaram que a presença de múltiplos (cinco ou mais) elementos em proporções quase equiatômicas (por exemplo, CoCrFeMnNi [4] e AlCoCrFeNi [27]) aumentaria a entropia configuracional da mistura em uma quantidade suficiente para superar as entalpias de compostos, impedindo assim a formação de intermetálicos potencialmente prejudiciais. Esta foi uma concepção contra-intuitiva porque a visão convencional, provavelmente baseada em diagramas de fase binários, onde soluções sólidas são normalmente encontradas nas extremidades e compostos próximos ao centro, era de que quanto maior o número de elementos presentes em ligas, maior seria a probabilidade de que alguns dos elementos reagiriam para formar outros compostos. Mas Yeh et al. [6] observaram que, conforme o número

de elementos em uma liga aumentava, a contribuição entrópica para a energia livre total seria superior à contribuição de entalpia e, assim, estabilizaria soluções sólidas.

A liga equiatômica CrMnFeCoNi foi a primeira LAE monofásica reportada com boas propriedades de tração, tornando-se o material de referência e formando a base de grande parte da compreensão atual do comportamento mecânico das LAEs [28]. As possibilidades de projetar LAEs com fases moles e duras para alcançar um melhor equilíbrio entre resistência e ductilidade têm atraído atenção recentemente para o desenvolvimento de materiais avançados. Sem dúvida, o conceito de LAE abre uma nova e ampla investigação de novas ligas com propriedades estruturais e funcionais inovadoras [3-15][29].

Óxidos de alta entropia (OAE)

O primeiro óxido de alta entropia observado é reportado por Rost et al[30] em 2015 e desde então novas pesquisas estão sendo realizadas para sintetizar e estudar suas propriedades.

Os principais artigos que reportam a síntese do óxido de alta entropia LaXO_3 especificamente são Sarkar et al[2], Witte et al[12] e Dabrowa et al[13]. Primeiramente, Sarkar sintetiza três sistemas multicomponentes diferentes, sendo um deles substituindo X pelos cinco elementos Co, Fe, Mn e Ni em quantidades equiatômicas. A síntese pelo método de pirólise de spray nebulizador (NSP) em uma solução à base de água e calcinada a 1200°C por 2h com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Na medida de DRX in situ, é observado que ocorre uma transição estrutural reversível da fase ortorrômbica ($Pbnm$) para fase trigonal ($R\bar{3}c$). Essa transição ocorre em torno de 125°C e a transformação completa é em torno de 300°C .

Witte et al[12] sintetiza pela mesma técnica de NSP e tem como foco o estudo das propriedades magnéticas da perovskita de alta entropia. O magnetismo da fase está associado à estrutura dos octaedros que a compõem. Quando distorcidos podem apresentar propriedades magnéticas associadas à distorção ou inclinação dos octaedros, demonstrando quão decisivos são nas propriedades deste material. Através das medidas de magnetometria e espectroscopia de Mössbauer descobriram-se propriedades magnéticas da fase devido as interações de troca magnética dentro da sub-rede catiônica. A fase foi sintetizada na estrutura ortorrômbica com o grupo espacial $Pbnm$.

Dabrowa et al.[13], em um trabalho mais recente, sintetizaram a fase pela técnica de sol-gel de Pechini modificado, sendo esta a primeira vez que a liga de alta entropia foi sintetizada por essa técnica. Assim como os outros também na estrutura ortorrômbica (*Pbnm*). Onde foram feitas medidas Raman, que apresentaram duas bandas principais localizadas em 540cm^{-1} e 660cm^{-1} , associadas aos octaedros da estrutura.

Vinnik et al. [31] sintetizaram óxidos de alta entropia homogêneos dos sistemas BaO–SrO–CaO–MgO–PbO–TiO₂, BaO–SrO–CaO–MgO–PbO–Fe₂O₃ and Na₂O–K₂O–CaO–La₂O₃–Ce₂O₃–TiO₂ através da sinterização de 1000°C a 1400°C, com intervalos de 50°C, investigados por microscopia eletrônica de varredura. Zhang et, al. [32] apresentaram uma revisão do desenvolvimento da síntese das cerâmicas de alta entropia. Desde 2015, houve um aumento significativo no número de artigos publicados sobre essas cerâmicas, com o objetivo de examinar combinações, componentes, propriedades e possíveis aplicações. Suas principais propriedades são: dureza, resistência, bons materiais termoelétricos [33].

A primeira fase monofásica LAE com boas propriedades de tração, a liga equiatômica CrMnFeCoNi, tornou-se o material de referência e forma a base de grande parte de nossa compreensão fundamental atual do comportamento mecânico do HEA. O conceito HEA criou um enorme impulso mundial para design de ligas, sem precedentes na história da pesquisa da metalurgia. Logo após a introdução do conceito original, que propôs que maximizar a entropia configuracional pode favorecer a formação de soluções sólidas de substituição estáveis e monofásicas[28].

As possibilidades de projetar LAEs com fases suaves e duras para alcançar um melhor equilíbrio entre resistência e ductilidade tem atraído atenção nos últimos tempos para o desenvolvimento de materiais avançados. Sem dúvida, o conceito de LAEs abre uma nova e ampla investigação de novas ligas com novas propriedades estruturais e funcionais [3-15][29].

Na literatura, há tentativas de generalizar a produção das fases de óxidos de alta entropia. Os primeiros trabalhos na direção de investigar a síntese dos mesmos foram principalmente com os óxidos de terra rara: Ce, Gd, La, Nd, Pr, Sm e Y, juntos com os metais bivalentes Mg, Co, Ni, Cu, Zn. Vinnik et al. [31] sintetizaram óxidos de alta entropia homogêneos com os elementos Sr e Ba através da sinterização de 1000°C a 1400°C, com intervalos de 50°C, e investigados por microscopia eletrônica de varredura. A síntese pelo moinho planetário é reportada por Hadraba et, al. em um jarro

de aço com esferas, também de aço com o tempo de moagem de 24h em um ambiente de vácuo, com a BPR de 15:1 e 100g de amostra total. Com rotação de 350 rpm, obtiveram uma liga homogênea.

Também foram estudadas as propriedades mecânicas em temperatura ambiente, com o módulo de Young de 204 GPa, dureza de Vickers de 3.63 GPa, limite de elasticidade da tração de 971 MPa e de compressão 1005 Mpa [34]. Zhang et, al. [32] apresentam uma revisão do desenvolvimento da síntese das cerâmicas de alta entropia. Desde 2015, houve um aumento significativo no número de artigos publicados sobre as mesmas, com o objetivo de examinar quais combinações, componentes, propriedades e aplicações possíveis. Estas cerâmicas de alta entropia também são chamadas de compostos de alta entropia. Suas principais propriedades são: dureza, resistência, bons materiais termoelétricos [33].

Jiang et, al. [35] sintetizaram óxidos de alta entropia $\text{Sr}(\text{Zr}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_3$, $\text{Sr}(\text{Zr}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ce}_{0.2})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Y}_{0.2})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2})\text{O}_3$ e $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})(\text{Zr}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2})\text{O}_3$ através de moagem de alta energia com um jarro de Si_3N_4 no moinho SPEX8000D. A moagem foi realizada em intervalos de 30 minutos, com pausas de 10 minutos para evitar o aquecimento excessivo do jarro, completando um total de seis horas de moagem. Após a moagem, os óxidos foram compactados a 300 MPa por 120 segundos e sinterizados em três temperaturas: 1300°C, 1400°C e 1500°C. Os óxidos obtidos foram caracterizados por DRX, EDXS e TEM.

Características principais dos óxidos de alta entropia

Efeito do tamanho atômico para formação de fase

A diferença de tamanho dos átomos é um fator importante, pois ela pode determinar as fases presentes e qual estrutura será formada. Hume-Rothery definiu de modo geral e empiricamente que a solubilidade de um sólido depende do tamanho atômico. A incompatibilidade entre esses tamanhos exercem um papel importante [36]. De acordo com Hume-Rothery, pela equação 6:

$$\frac{|r_a - r_b|}{r_b}$$

(6)

onde r_a e r_b são os raios atômicos dos átomos soluto e solvente, respectivamente. Esta é a primeira regra de Hume-Rothery e está relacionada com a distorção da rede, tornando-se instável quando o tamanho atômico ultrapassa o valor de 15% (comprovado por teoricamente mais tarde por Eshelby) para soluções sólidas binárias. Para as ligas de alta entropia com múltiplos elementos e frações equiatômicas, a diferença entre o soluto e solvente se torna cada vez mais difícil de diferenciar. Então, para simplificar, é levado em conta o desvio padrão dos tamanhos atômicos dos elementos envolvidos, conforme mostra a equação 7 [36][37]:

$$\delta = \sqrt{\sum_i^n c_i \left(\frac{1-r_i}{\bar{r}}\right)^2} \quad (7)$$

sendo \bar{r} ,

$$\bar{r} = \sum_i^n c_i r_i \quad (8)$$

onde n é o número de elementos presentes na liga, c_i é a fração atômica do átomo e r_i é o raio do átomo. O parâmetro δ (índice de polidispersidade), que para as ligas de alta entropia, tem sido bem-sucedido para diferenciar ligas sólidas e ligas amorfas apresentando uma fase estável quando o valor de δ é menor que 0,06.

Estudos ainda estão sendo feitos para tentar melhor compreender os efeitos do tamanho dos átomos nas ligas de alta entropia[37]. Wang et al. [38], por exemplo, propõem descrever os efeitos através do empacotamento atômico para determinar o limite solubilidade das ligas [36].

Propriedades mecânicas dos óxidos de alta entropia

A modificação da composição química dos óxidos de alta entropia é uma maneira de controlar e selecionar fases e suas propriedades desejadas. Os óxidos de alta entropia CoCrFeNi e CoCrFeMnNi tiveram novos elementos adicionados para investigar suas propriedades de microestrutura, mecânica, resistência e ductilidade, como por exemplo Molibdênio, Vanádio, Titânio, Silício e Zr. Os elementos terras raras adicionados a essas ligas são pouco investigados e quais seriam seus efeitos e propriedades apresentadas pelos óxidos de alta entropia [32].

Estruturas de alta simetria de cerâmicas de alta entropia e composições reportadas são as seguintes: Sal-Gema (*grupo espacial: Fm3m*), tipo fluorita (*grupo espacial: Fm3m*), perovskita (*grupo espacial: Pm3m*), estrutura hexagonal A1B2 (*grupo espacial: P6/mmm*) e estrutura C40 (*grupo espacial: P6222*). Os materiais com estrutura

perovskita são os primeiros exemplos de materiais de alta entropia com pelo menos duas sub-redes de cátions. Para a formação da estrutura perovskita estável, pode-se prever pelo fator de Goldschmidt conforme a equação 9 [3]:

$$t = \frac{r_a + r_o}{\sqrt{2}(r_b + r_o)} \quad (9)$$

A equação 9 para estruturas simples de perovskita com apenas um átomo ocupando cada sítio, é necessário apenas o raio atômico de cada elemento para obter o fator de Goldschmidt dessa estrutura. Mas para sistemas iônicos com mais de um elemento em algum dos sítios, deve ser feito a média dos raios iônicos dos cátions A e o ânion (geralmente o oxigênio). Para o sistema com múltiplos elementos, ter $t \approx 1$ é uma condição necessária mas não o único fator que determina que formará a uma fase única [3].

Materiais de Média Entropia/Multicomponentes

Materiais multicomponentes são formados pela combinação de diferentes elementos em proporções variadas, criando estruturas com propriedades únicas e avançadas. Eles podem ser classificados com base na quantidade de elementos envolvidos, sendo chamados de sistemas de média entropia quando possuem entre dois e quatro elementos, e de alta entropia quando possuem cinco ou mais. A mistura de múltiplos componentes resulta em soluções sólidas com características como estabilidade estrutural, resistência a condições extremas de temperatura, pressão e ambientes químicos [39].

As perovskitas de média entropia são compostas três ou quatro elementos em sua composição, resultando em estruturas cristalinas simples, grande distorção de rede e propriedades químicas e físicas controláveis. Além disso, essas perovskitas oferecem vantagens como estabilidade estrutural, resistência mecânica e capacidade de suportar mudanças de fase [40]. Um exemplo é o material $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_3$, que apresenta uma única fase à 1300 °C e excelente estabilidade em ambientes redox. Essas características, aliadas à capacidade de absorver umidade e à alta condutividade elétrica, tornam as perovskitas de média entropia opções promissoras para aplicações como células eletroquímicas de óxido sólido operando em temperaturas intermediárias, unindo eficiência e sustentabilidade [41].

Os materiais de média entropia ou materiais multicomponentes, são projetados para equilibrar a atividade catalítica e a durabilidade, sendo particularmente úteis em células a combustível de óxido sólido (SOFC). Nesses materiais, a configuração de entropia promove maior estabilidade química ao reduzir a tendência de segregação de elementos na superfície e facilitar a difusão de íons de oxigênio na estrutura cristalina. Apesar de apresentarem menor atividade catalítica em comparação com materiais de alta entropia, eles oferecem maior resistência a degradações térmicas e químicas, sendo investigados como potenciais catodos com condutividade iônica-eletrônica mista e propriedades adaptadas a temperaturas intermediárias (600–800 °C)[14].

As perovskitas de média entropia demonstram uma série de propriedades vantajosas, como por exemplo a $\text{SrFe}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$, como coeficientes de expansão térmica reduzidos e maior estabilidade, especialmente ao suprimir a segregação de estrôncio nas superfícies, um problema comum em materiais de perovskita tradicionais. Além disso, a resistência à polarização dos cátodos é significativamente mais estável, mesmo com uma leve diminuição da atividade catalítica para a redução de oxigênio. Essas propriedades fazem com que as perovskitas de média entropia, como a $\text{SrFe}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$, se destaquem em células a combustível de óxido sólido, alcançando uma densidade de potência máxima de 0,85 W/cm² a 800 °C, tornando-as uma escolha viável para melhorar a eficiência e a durabilidade dessas células em temperaturas intermediárias [42].

Os materiais de média entropia são utilizados em células solares de perovskita representam uma abordagem inovadora para otimizar a eficiência e estabilidade desses dispositivos. Por meio da mistura de diferentes cátions, metais e haletos, é possível criar composições que oferecem propriedades únicas, como a estabilização de fases desejáveis e a redução de impurezas. Embora desafiadora devido à grande quantidade de combinações possíveis, essa abordagem é essencial para avanços industriais e para alcançar células solares mais eficientes e duráveis[43][44].

Estudo das perovskitas monoatômicas, média entropia e alta entropia do tipo ABO_3 pela Teoria do Funcional da densidade

A Teoria do Funcional da densidade (DFT) no estudo de materiais de alta entropia tem sido utilizada para entender os mecanismos de formação e suas principais características, como as interações entre as partículas e a energia necessária para unir diferentes átomos. Por exemplo, pesquisas como o estudo do sistema $(MgCoNiZn)_{1-x}Cu_xO$, investigaram suas propriedades eletrostáticas e estruturais, também analisaram a adsorção de polissulfetos de lítio em óxidos metálicos, observando fortes interações polar-polares que favorecem essa adsorção. Além disso, outros estudos exploraram a oxidação de ácido fórmico em ligas de alta entropia contendo metais como cobre, prata e ouro, mostrando que a combinação desses elementos facilita efeitos sinérgicos que reduzem as energias de adsorção. Entretanto, a aplicação da DFT é limitada por seu alto custo computacional, sendo geralmente restrita a sistemas de poucos átomos, o que pode não explicar totalmente a complexidade dos materiais de alta entropia [45]. Wang et al [46] estuda teoricamente uma liga de alta entropia de boreto com uma supercélula menor com 81 átomos e B. Ye et al [47][48] para estudarem ligas de carbonetos $(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C$ e $(Zr_{0.25}Nb_{0.25}Ti_{0.25}V_{0.25})C$ utilizaram duas supercélulas com 64 átomos e 48 átomos, respectivamente. Esses cálculos ainda sim são limitados para representar a desordem de alta entropia.

No campo das ligas de alta entropia (HEAs) e das ligas composicionalmente complexas (CCAs), os cálculos de DFT têm se tornado predominantes, permitindo prever propriedades de materiais sem a necessidade de experimentação direta. Contudo, o formalismo da DFT enfrenta limitações intrínsecas, especialmente em relação à função de troca-correlação da densidade eletrônica, que precisa ser aproximada. As duas aproximações mais comuns são a Aproximação da Densidade Local (LDA) e a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA), com a GGA sendo amplamente utilizada em estudos sobre HEAs e CCAs devido à sua eficácia em tratar ligas magnéticas.[49]

Embora a DFT seja originalmente uma teoria de estado fundamental, seu uso tem sido expandido para incluir simulações em temperaturas finitas por meio da combinação com conceitos termodinâmicos e técnicas de amostragem estatística. Isso é especialmente relevante no estudo de HEAs e CCAs, que apresentam desafios como a

desordem química e os efeitos de excitações eletrônicas e magnéticas em temperaturas não nulas. Ao abordar a estabilidade de fases e propriedades mecânicas dessas ligas, várias técnicas foram desenvolvidas para modelar com precisão suas propriedades, incluindo distorções de rede e fortalecimento por solução sólida. A DFT, portanto, desempenha um papel crucial na compreensão dos fenômenos que afetam a estabilidade das fases e as propriedades mecânicas das ligas multicomponentes, oferecendo uma base teórica robusta para futuros avanços no campo.[49]

Além disso, os métodos de supercélula oferecem uma vantagem significativa ao permitir a análise direta do impacto das distorções de rede locais e a modelagem precisa das vibrações de rede, usando abordagens como deslocamento finito ou simulações de dinâmica molecular (MD). No entanto, esses métodos apresentam altos custos computacionais, especialmente quando combinados com o SQS, em comparação com cálculos baseados na aproximação do CPA (*Coherent Potential Approximation*), que são significativamente mais baratos [49]. Na figura 1 apresenta a representação feita por Ikeda et al [49] para estudar uma supercélula.

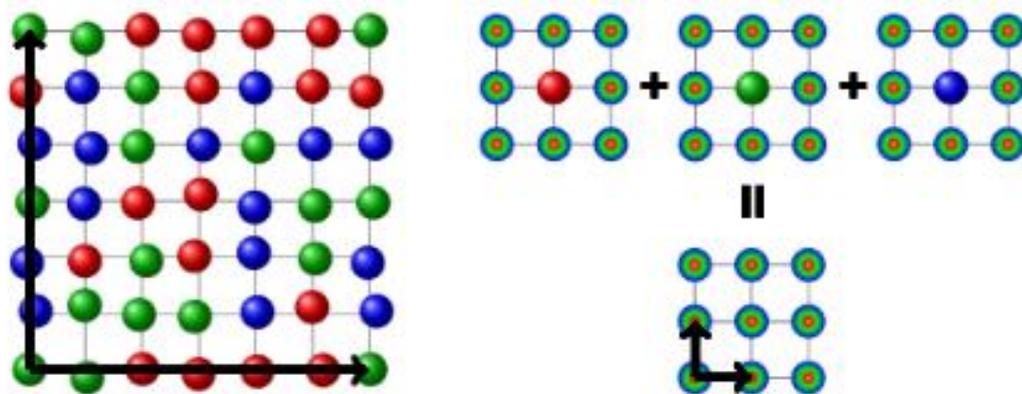


Figura 1 Representação feita por Ikeda et al [42] (a) para uma supercélula e (b) três estruturas calculadas separadamente para representar uma única supercélula.

A distribuição aleatória dos átomos em materiais com múltiplos elementos dificulta a construção de modelos atômicos precisos, exigindo supercélulas para representar a desordem na rede cristalina. No entanto, essa demanda excede as capacidades dos métodos de DFT tradicionais. Apesar dessas limitações, ao longo das últimas décadas têm melhorado significativamente a capacidade de realizar cálculos teóricos mais preditivos e abrangentes, possibilitando a exploração de sistemas cada vez mais complexos[50].

Um segundo trabalho apresenta uma estratégia para descrever teoricamente um óxido de alta entropia, mais especificamente a perovskita de alta entropia $\text{La}(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ é apresentada na figura 2 [51]. Uma estrutura ortorrômbica contendo cinco metais é representada por uma estrutura chamada pseudocúbica, abordagem semelhante é indicada para a estrutura romboédrica no mesmo trabalho. Foi adotada uma estrutura cúbica com distorções nos octaedros, numa tentativa de modelar a estrutura ortorrômbica de grupo espacial $Pbnm$. Para criar a supercélula $2 \times 2 \times 10$, contendo 40 unidades, foi necessário reduzir para $4 \times 4 \times 1$, distribuindo os cinco metais aleatoriamente no sítio B. Embora a proposta de estudo com DFT tenha sido apresentada, apenas a estrutura foi relaxada, mas nenhuma propriedade foi efetivamente calculada.

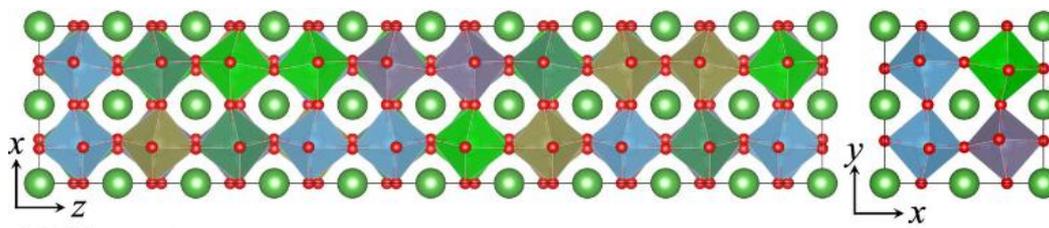


Figura 2 Representação da estrutura pseudocúbica

Para as estruturas de média entropia metodologias variadas também foram adotadas. A metodologia adotada por Wang et al. [52] baseou-se em cálculos de primeiros princípios utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), implementada no pacote Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP). Para descrever as interações eletrônicas, foi empregada a aproximação de gradiente generalizado (GGA) na formulação de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), enquanto os potenciais de onda aumentada projetada (PAW) foram utilizados para modelar os núcleos iônicos. A energia de corte para as ondas planas foi fixada em 600 eV, e os critérios de convergência foram estabelecidos em 10^{-5} eV para a energia eletrônica e $0,05 \text{ eV}/\text{Å}$ para as forças atômicas. As estruturas iniciais foram construídas em fase cúbica e otimizadas geometricamente para determinar as configurações de equilíbrio.

Li et al. [53] analisaram das estruturas eletrônicas e de fases dos materiais perovskitas com diferentes valores de entropia. Para isso, foram realizados cálculos utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com o objetivo de investigar as propriedades de suas superfícies e estruturas cristalinas. A partir dos cálculos foi possível compreender o impacto da dopagem por entropia apresentando as distorções na

rede cristalina que influenciam a adsorção e desorção de intermediários contendo oxigênio durante as reações catalíticas. A análise das propriedades eletrônicas foi complementada por simulações de densidade de estados (DOS) e outras ferramentas computacionais para detalhar como as distorções na rede afetam a atividade catalítica.

Teoria do Funcional da Densidade (DFT) – Cálculo *ab initio*

Para descrever as propriedades físicas e químicas da matéria em nível molecular e atômico, tais como propriedades estruturais, eletrônicas, de condutividade e magnéticas, é necessário resolver a equação de Schrödinger, que é capaz de descrever o comportamento das partículas e suas interações. No entanto, computacionalmente, isso é muito complexo. A aproximação de Born-Oppenheimer é um tratamento que ajuda a simplificar a descrição de sistemas mais complexos, dissociando o movimento dos elétrons do movimento dos núcleos. Essa abordagem leva em consideração que a massa do núcleo é muito maior do que a dos elétrons, tratando o movimento do núcleo e o dos elétrons como variáveis independentes [54]. Ao implementar isso na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), torna-se possível calcular a densidade eletrônica em vez de uma função de onda, permitindo a obtenção de propriedades de um material, como estruturas cristalinas termodinamicamente estáveis, em diferentes condições de pressão, por exemplo [55]. Essa abordagem possibilita o estudo de propriedades de materiais já conhecidos, bem como a exploração de materiais ainda não sintetizados experimentalmente e materiais que foram sintetizados, mas cujas propriedades não foram completamente exploradas.

Equações de Schrödinger

A Equação de Schrödinger é uma equação fundamental na mecânica quântica que descreve a evolução dos estados quânticos de partículas subatômicas, como elétrons, átomos e moléculas, ao longo do tempo. A equação de Schrödinger consegue descrever o comportamento de um sistema de muitos corpos. É possível calcular estruturas cristalinas, geometrias de equilíbrio molecular, energias de ligações químicas, assim como dissociações, entre outros [56]. Para isso, é necessário conhecer a função de onda que descreve a interação entre as partículas que compõem o sistema. A função pode ser obtida através da seguinte equação 10:

$$H\Psi_{(r,t)} = E\Psi \quad (10)$$

Sendo H o Hamiltoniano, E a energia total do sistema e Ψ a função de onda.

O Hamiltoniano é um operador contém informações sobre a energia total do sistema e as interações entre as partículas, desempenhando um papel fundamental na determinação das propriedades e descrição dos sistemas. Para isso, deve-se levar em conta a contribuição da energia cinética e potencial do sistema e as interações elétron-elétron, núcleo-elétron, núcleo-núcleo [56]. A equação 11 pode então ser escrita da seguinte forma:

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 - \sum_{j=1}^M \frac{\hbar^2}{2m_j} \nabla_j^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_j}{|r_i - R_j|} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^M \sum_{j \neq k} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_j Z_k}{|R_j - R_k|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq l} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_i - r_l|} \quad (11)$$

Essa mesma equação, independentemente do tempo, descreve o comportamento de sistemas quânticos compostos por múltiplas partículas em estados estacionários, onde a energia total do sistema não varia com o tempo. Podendo então fazer a substituição da equação 11 na equação 12:

$$\left[-\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 - \sum_{j=1}^M \frac{\hbar^2}{2m_j} \nabla_j^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_j}{|r_i - R_j|} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^M \sum_{j \neq k} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_j Z_k}{|R_j - R_k|} \right] \Psi + \left[\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq l} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_i - r_l|} \right] \Psi = E_{Total} \Psi \quad (12)$$

A equação de Schrödinger descreve o comportamento total das moléculas e suas interações. Para simplificar o estudo dessas interações, será utilizada a aproximação de Born-Oppenheimer. Quando comparada a massa de um núcleo em relação à massa do elétron, a movimento do núcleo é muito menor que o movimento de um elétron. Essa aproximação então considera que os núcleos do sistema em estudo são estacionários quando comparados com os elétrons em um determinado intervalo de tempo. A aproximação de Born-Oppenheimer permite resolver a equação de Schrödinger e sua contribuição eletrônica separadamente da configuração nuclear, simplificando a solução da equação de modo geral. Fazendo essa aproximação na equação 13, ela pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$\left[-\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq l} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_i - r_l|} - \sum_{i=1}^N V_n(r_i) \right] \Psi = E_{Total} \Psi \quad (13)$$

Equações de Kohn-Sham

As Equações de Kohn-Sham representam um conjunto essencial de formulações na estrutura do funcional de densidade (DFT - Teoria do Funcional de Densidade), uma metodologia empregada na física. O DFT surge como uma alternativa aos métodos tradicionais da mecânica quântica, como a teoria de Hartree-Fock, que se torna cada vez mais computacionalmente exigente à medida que a escala do sistema se amplia [57]. Para isso, dois teoremas de Kohn e Hohenberg fornecem uma base teóricas para as equações, e são as seguintes:

Teorema 1: Para qualquer sistema de partículas submetidos a um potencial externo $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, esse será unicamente determinado pela densidade do estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$, exceto por uma constante

Teorema 2: Pode-se definir um funcional universal para a energia $E[n]$, que depende da densidade $n(\mathbf{r})$ para qualquer potencial externo, $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$. Para um $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ particular, a energia exata do estado fundamental do sistema é o mínimo global desse funcional. A densidade $n(\mathbf{r})$ que minimiza a energia é a densidade do estado fundamental exata, $n_0(\mathbf{r})$.

Os teoremas estabelecem uma correspondência entre um sistema real de elétrons interagindo e um sistema fictício de elétrons não-interagentes, conhecidos como orbitais de Kohn-Sham. Além das suas propriedades energéticas dos sistemas quânticos. O primeiro teorema de Kohn-Sham fornece uma solução ao mapear o sistema real de elétrons interagindo para um sistema equivalente de elétrons não-interagentes, desde que ambos compartilhem a mesma densidade eletrônica. O segundo teorema implica em minimizar a energia total do sistema fictício de elétrons não-interagentes, enquanto mantém a mesma densidade do sistema real. Dessa maneira, permite a obtenção de informações precisas sobre as suas propriedades energéticas de sistemas moleculares e materiais sólidos.

A partir da equação do sistema, na qual a energia total se baseia exclusivamente na interação coulombiana de repulsão entre os núcleos, podemos obter a equação empregando a notação de Dirac e calculando o valor esperado de energia, resultando na seguinte expressão:

$$E_{HK}(n) = T(n) + E_i(n) + \int n(\mathbf{r}) V_e \cdot d\mathbf{r}$$

Sendo a energia E_{HK} o funcional de Hohenberg-Kohn, T da energia cinética do sistema interagente, E_i a interação das partículas, n é a densidade dos elétrons independentes e V_e o potencial externo.

Ao levar em consideração a energia do potencial de Hartree, representada por E_H , juntamente com a energia cinética do sistema não interativo, denominada de T_S , ambas expressas como funcionais da densidade n , é possível reformular a equação 14.

$$E_{HK}(n) = T(n) + E_i(n) + \int n(\mathbf{r}) V_e \cdot d\mathbf{r} + E_{xc} \quad (14)$$

sendo E_{xc} a energia de troca e correlação de Kohn e Sham que é definida como:

$$E_{xc} = [E_i(n) - E_H(n)] + [T(n) - T_S(n)] \quad (15)$$

Se a energia E_{xc} e a densidade $n(\mathbf{r})$ fossem conhecidas, seria possível calcular a densidade eletrônica exata do sistema, possibilitando assim a obtenção da função de onda exata e uma descrição completa e precisa das propriedades eletrônicas do sistema. Na prática, energia de troca e correlação necessitam de aproximações para ser calculada, o que implica também que a densidade é uma aproximação. A minimização total EHK resulta na obtenção da equação de Kohn-Sham associada à i -ésima partícula:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_e(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (16)$$

Onde ε_i é a energia do i -ésimo estado. Estabelecendo um potencial efetivo na seguinte configuração:

$$V_{ef}(r) = V_e(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \quad (17)$$

Substituindo na equação 17 para que se assemelhe com a equação de Schroedinger:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{ef}(r) \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (18)$$

Teorema de Bloch

O teorema de Bloch define que para um elétron em um cristal, as soluções da equação de Schrödinger podem ser expressas da seguinte forma [56]:

$$\Psi_k(\mathbf{r}) = e^{ik \cdot \mathbf{r}} u_k(\mathbf{r}) \quad (19)$$

Sendo k o vetor de onda que caracteriza as soluções periódicas, $u_k(\mathbf{r})$ sendo a função de onda periódica e $e^{ik \cdot \mathbf{r}}$ um fator de fase que permite a periodicidade da solução. Dessa maneira as soluções podem ser representadas como ondas planas por uma função periódica. Permitindo descrever o comportamento dos elétrons em um cristal.

Definição dos pontos de k na zona de Brillouin

A Zona de Brillouin é uma região no espaço recíproco que contém informações essenciais sobre as propriedades eletrônicas de um cristal. A Zona de Brillouin é importante porque muitas propriedades macroscópicas de materiais sólidos, como condutividade elétrica e propriedades ópticas, estão diretamente relacionadas às propriedades eletrônicas dos elétrons em uma célula unitária do cristal [58].

Os pontos de k na Zona de Brillouin são pontos específicos dentro dessa região que são utilizados para caracterizar as propriedades eletrônicas e os estados quânticos dos elétrons em um material cristalino. Eles são chamados de pontos de k porque o vetor de onda k é uma quantidade fundamental que descreve o comportamento periódico de ondas em cristais.

Esses pontos de k são usados para calcular as relações de dispersão eletrônica (bandas de energia) em um cristal. O comportamento das bandas de energia próximo a esses pontos fornece informações sobre a condutividade elétrica, a capacidade térmica, as propriedades ópticas e outras propriedades eletrônicas do material. Portanto, a escolha e definição dos pontos de k na Zona de Brillouin são fundamentais para entender as propriedades eletrônicas dos materiais cristalinos. Os pontos no espaço k, através do modelo de Monkhorst e Pack, podem ser expressos através da equação:

$$k_n = \sum_{i=1}^n \frac{2n_i - n_i - 1}{2n_i} b_i \quad (20)$$

Pseudopotenciais

Os pseudopotenciais são utilizados em cálculos de estrutura eletrônica para simplificar o comportamento atômico, com interesse apenas nos elétrons de valência. Ao substituir o potencial nuclear real e os elétrons de núcleo por um potencial efetivo mais suave, os pseudopotenciais tornam o processo de simulação mais eficiente, já que os elétrons de núcleo, que não influenciam de maneira significativa as interações químicas e físicas, não são considerados no cálculo. Isso reduz o número de funções base necessárias, permitindo que os cálculos sejam feitos de maneira eficiente, sem perder a precisão essencial na descrição das propriedades. Esse tratamento é necessário, sobretudo em estudos de novos materiais, onde se busca prever comportamentos eletrônicos de uma vasta gama de compostos de forma eficiente [59][60].

A utilização dos pseudopotenciais é, portanto, necessário para otimizar os cálculos em simulações baseadas na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), e ainda sim manter a exatidão dos resultados. Esse potencial mais simples e suave facilita a

resolução das equações de estado e outros cálculos de estrutura eletrônica. No entanto, como os pseudopotenciais são uma aproximação, é necessário avaliar suas limitações [59][60].

Energia do corte

Os cálculos utilizando pseudopotenciais de energia total utilizam a expansão de funções de onda eletrônicas em termos de ondas planas nos pontos k da zona de Brillouin, permitindo a aplicação de aproximações que reduzem o número de pontos k e o tamanho do conjunto de base sem perda significativa de precisão [61]. No entanto, o cálculo de energias absolutas nesses sistemas pode ser computacionalmente caro, especialmente para sistemas complexos. Embora as diferenças de energia total entre sistemas de tamanhos semelhantes possam ser calculadas com precisão utilizando um número reduzido de pontos k , para sistemas de tamanhos variados, surgem dificuldades em manter a consistência no uso dos conjuntos de base, introduzindo descontinuidades e erros nas energias totais[62].

A escolha de um corte de energia cinética constante para o conjunto de base de ondas planas tem sido considerada uma abordagem mais física, proporcionando melhor convergência. Yin et al.[62] e Francis et al. [61], propuseram correções para os erros introduzidos por conjuntos finitos de pontos k , mas abordagens mais recentes, como a descrita no estudo atual, oferecem soluções mais satisfatórias ao corrigir sistematicamente as descontinuidades e erros associados. A técnica apresentada permite o uso de conjuntos de base severamente reduzidos, facilitando cálculos mais eficientes, sem sacrificar a precisão dos resultados. Tem apresentado validade na abordagem ao explorar a relação entre a energia total e os parâmetros de rede, permitindo a comparação precisa de constantes de rede de equilíbrio e módulos elásticos com os valores experimentais.

Solução das equações de Kohn-Sham

As equações de Kohn-Sham são resolvidas de maneira autoconsistente, onde a densidade eletrônica é utilizada para calcular o potencial efetivo, que por sua vez é usado para calcular os novos orbitais de Kohn-Sham. As equações fornecem soluções para os sistemas eletrônicos complexos, permitindo assim determinar propriedades

fundamentais, como energia de ligação, estruturas e propriedades eletrônicas de materiais. A figura 3 ilustra o passo a passo do procedimento dos cálculos [58].



Figura 3. Método de solução das equações Kohn-Sham

Capítulo 3

Metodologia

Difração de raios-X

A técnica de difração de raios-X é essencial para identificar, quantificar e caracterizar estruturas cristalinas. Também é possível acompanhar estruturalmente o que ocorre com o material quando submetido a processos térmicos e de diferentes sínteses. Para obter informações precisas, é necessário saber ou identificar o elemento a ser estudado. Após a identificação, a partir das posições e intensidades dos picos é possível investigar com maior precisão sua estrutura [63].

Quando o comprimento de onda da radiação incidida no material é da mesma ordem das dimensões da célula unitária, temos o fenômeno de difração. O comprimento de onda é da ordem de 1 angstrom. Por isso, a técnica de difração de raios-X é utilizada para esse estudo, mas também dependendo da energia elétrons ou nêutrons podem ser utilizados na difração de cristais. O tipo de estrutura e do elemento que constituem o material, o padrão de cada elemento ou de cada liga são únicos, sendo sua identidade estrutural.

Pela lei de Bragg é possível descrever as posições que podem ser observadas os picos de difração:

$$2d\sin\theta = n \cdot \lambda \quad (21)$$

Sendo d a distância interplanar, θ o ângulo em que o feixe é incidido, λ o comprimento de onda da radiação utilizada e n a ordem de difração.

As medidas de difração de raios-X foram realizadas no laboratório LABMAT-UFAM com o equipamento Difrátometro Panalytical Empyrean com o ânodo de Cobre (Cu) e radiação ($\lambda = 0.154406nm$). O range de varredura das medidas foram de $2\theta = 5^\circ - 100^\circ$. A tensão do equipamento foi de 40kV e corrente de 40mA.

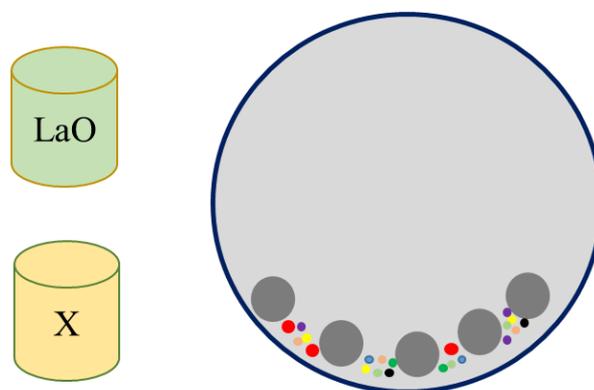
Mechanical Alloying (MA)

A Mechanical Alloying é uma técnica de síntese na qual ocorre a mistura dos elementos químicos em pós e as esferas moedoras. Através dessa técnica é possível reduzir óxidos, produzir ligas, compósitos, soluções sólidas estáveis e metaestáveis,

cerâmicas, etc. Na MA podem ser utilizados os moinhos de tipos vibratório, planetário e atrito [64].

A síntese ocorre pela transferência de energia para a amostra através das colisões, cisalhamento e o impacto com as esferas moedoras, como está representado na figura 4. Antes da síntese é necessário calcular a estequiometria da amostra e medir a sua massa e a massa das esferas moedoras, e assim calcular a proporção (BRP –Ball to powder Weight Ratio) entre elas [64].

Além da escolha do moinho, dos precursores para a formação da amostra e do BRP, é necessário também definir tempo de moagem. O tempo irá depender da homogeneização da amostra até alcançar a fase desejada. Em alguns casos, também é necessário um agente de controle, seja químico ou físico, e após a MA, um tratamento térmico.



X= Co,Cr, Fe, Mn, Ni

Figura 4 Ilustração da síntese da liga de alta entropia pelo método de MA.

Método de Rietveld (MR)

Para analisar as medidas de DRX, o método de Rietveld foi empregado. A partir da medida do padrão de difração da amostra, é possível comparar esse padrão com padrões disponíveis no banco de dados ICSD – *Inorganic Crystal Database* [65]. Essa análise é viável quando as fases presentes são identificadas. Após identificadas as fases, o refinamento pode ser realizado. O padrão de DRX proveniente do banco de dados é ajustado ao padrão experimental para assim obter o tamanho médio de cristalito, percentual de fases presentes, tipos de deformação isotrópica ou anisotrópica, mapa de Fourier com as densidades eletrônicas e cristal obtido experimentalmente, a partir do qual é possível fazer estudos teóricos e obter suas propriedades [66].

Método de Tauc para o cálculo de energia via UV-Vis

A amostra A5, após o tratamento térmico, foi submetida à análise por espectroscopia UV-Vis utilizando o espectrofotômetro EPOCH, localizado no Laboratório de Polímeros Nanoestruturados (NANOPOL) da Universidade Federal do Amazonas. As medições foram realizadas no intervalo de comprimento de onda (λ) de 200 a 800 nm. O cálculo da energia foi efetuado com base na equação de energia apresentada na equação 22.

$$E = h\nu = \frac{1239.8}{\lambda} \quad (22)$$

A equação (23) apresenta a fórmula de Tauc usada para determinar a energia de gap em função do coeficiente de absorção e da energia do fóton.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (23)$$

onde α representa o coeficiente de absorção óptica, h é a constante de Planck ($h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$), ν frequência, $n = 1/2$ é para transições diretas e $n = 2$ é para transições indiretas. Ao plotar $(\alpha h\nu)^n$ no eixo y e a energia do fóton ($h\nu$) no eixo x, e extrapolando a curva para $(\alpha h\nu)^n = 0$, a energia da banda proibida (E_g) pode ser determinada [67].

Teoria do Funcional da Densidade (DFT) – Cálculos ab initio

O software do *Quantum Espresso* [68] foi usado para todos os cálculos *ab initio* DFT conforme implementados no código PW SCF em seu pacote, para realizar as simulações do óxido de média entropia $\text{La}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Ni}_{0.25})\text{O}_3$ como também das perovskitas com único metal, LaCrO_3 , LaMnO_3 , LaFeO_3 , LaCoO_3 e LaNiO_3 . A energia de corte para o conjunto de bases de ondas planas foi definida a 110 eV. Foi aplicado juntamente com a grade de k-points 4x4x4. A interação elétron-íon é descrita pelos pseudopotenciais do tipo PAW do tipo ultrasoft com funcional PBE. Na tabela 1 estão identificados o pseudopotenciais utilizados. Os cálculos realizados para as estruturas dos óxidos de perovskitas de média entropia e de com único metal utilizando os parâmetros de rede experimental através do CIF da fase LaXO_3 após o refinamento pelo método de Rietveld.

Tabela 1 Pseudopotenciais utilizados para cada elemento

Elementos	Pseudopotenciais
La	La.pbe-spfm-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
Cr	Cr.pbe-spn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
Mn	Mn.pbe-spn-kjpaw_psl.0.3.1.UPF
Fe	Fe.pbe-spn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
Co	Co.pbe-spn-kjpaw_psl.0.3.1.UPF
Ni	Ni.pbe-spn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
O	O.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF

Para construir as perovskitas de média entropia utilizando os mesmos cinco metais, essas estruturas são organizadas em diferentes arranjos. Na figura 5 apresenta a representação compacta da perovskita. Cada arranjo pode apresentar até 24 permutações possíveis, que descrevem as diversas maneiras pelas quais os metais se organizam dentro da célula unitária. Para facilitar a compreensão, os metais foram denominados como A=Cr, B=Mn, C=Fe, D=Co e E=Ni. Assim, as possíveis combinações incluem arranjos como ABCD, ABCE, ABED, AECD e EBCD, entre outras. Na tabela 2 apresenta cada arranjo e suas permutações respectivas.

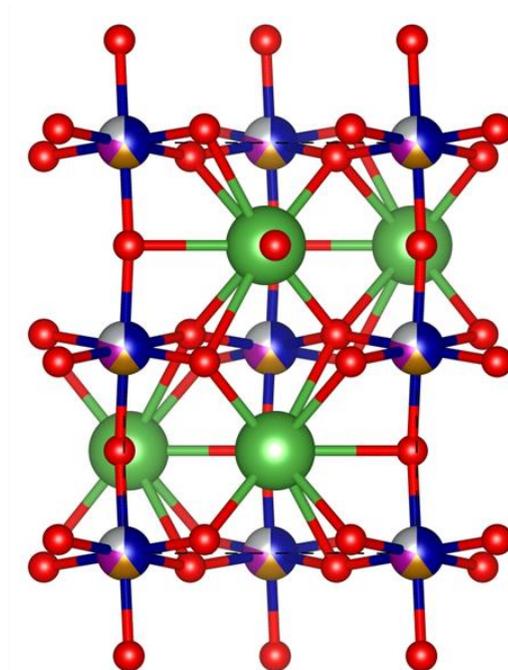
Figura 5 Representação compacta da estrutura LaXO₃

Tabela 2 Os arranjos e suas permutações respectivas

Arranjos	ABCD	ABCE	ABED	AECD	EBCD
Permutações	DBCA	ABCE	ABDE	ACDE	BCDE
	DBAC	ABEC	ABED	ACED	BCED
	DACB	ACBE	ADBE	ADCE	BDCE
	DABC	ACEB	ADEB	ADEC	BDEC
	CDBA	AEBC	AEBD	AECD	BECD
	CBDA	AECB	AEDB	AEDC	BEDC
	CDAB	BACE	BADE	CADE	CBDE
	CBAD	BAEC	BAED	CAED	CBED
	CADB	BCAE	BDAE	CDAE	CDBE
	CABD	BCEA	BDEA	CDEA	CDEB
	BDCA	BEAC	BEAD	CEAD	CEBD
	BDAC	BECA	BEDA	CEDA	CEDB
	BCDA	CABE	DABE	DACE	DBCE
	BCAD	CAEB	DAEB	DAEC	DBEC
Permutações	BADC	CBAE	DBAE	DCAE	DCBE
	BACD	CBEA	DBEA	DCEA	DCEB
	ADCB	CEAB	DEAB	DEAC	DEBC
	ADBC	CEBA	DEBA	DECA	DECB
	ACDB	EABC	EABD	EACD	EBCD
	ACBD	EACB	EADB	EADC	EBDC
	ADBC	EBAC	EBAD	ECAD	ECDB
	ABCD	EBCA	EBDA	ECDA	ECBD
	DCBA	ECAB	EDAB	EDAC	EDBC
	DBCA	ECBA	EDBA	EDCA	EDCB
	DBAC	ABCE	ABDE	ACDE	BCDE
	DACB	ABEC	ABED	ACED	BCED

A figura 6 ilustra o arranjo ABCD, em que as esferas verdes representam os átomos de La, enquanto os átomos destacados em vermelho indicam a primeira permutação ABCD. Ao lado, observa-se a segunda permutação, CDAB, demonstrando como os metais se reorganizam em diferentes disposições. Esse mesmo processo de permutação pode ser aplicado a cada um dos outros arranjos, permitindo uma análise detalhada de como esses metais se distribuem dentro da célula unitária.

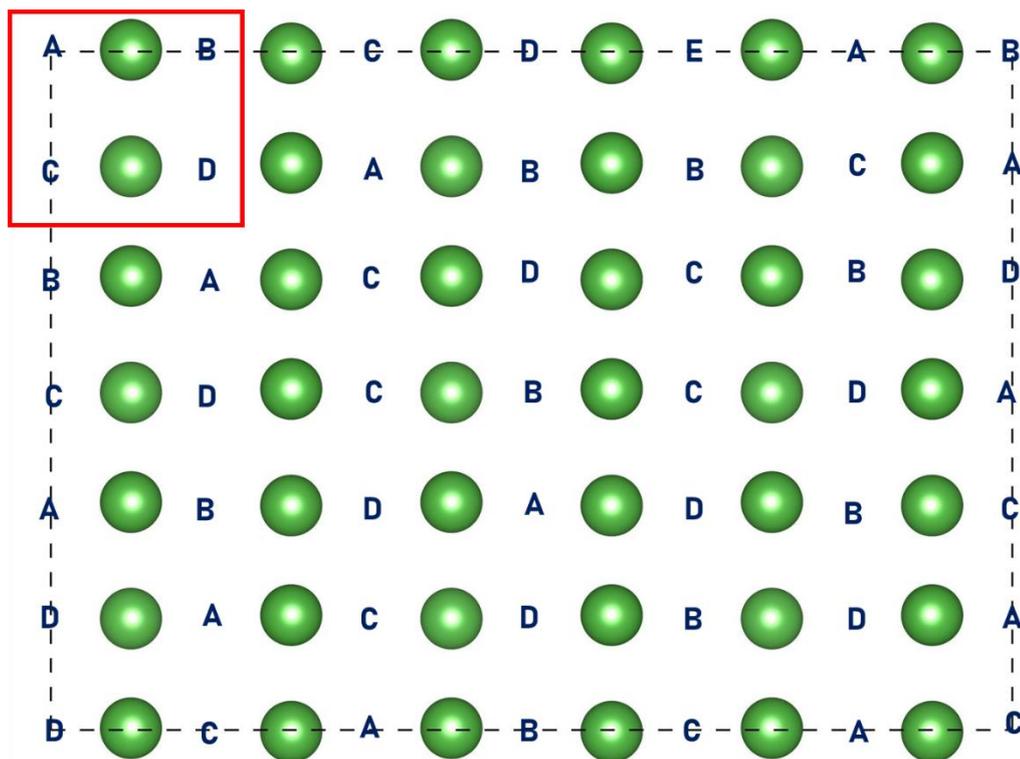


Figura 6 Representação das permutações que a configuração ABCD pode apresentar

Para investigar as propriedades estruturais, eletrônicas, magnéticas e bem como outras propriedades da perovskita de média entropia, precisamos analisar primeiramente se dentre todas as possibilidades nenhuma combinação de átomos apresenta preferência energeticamente, ou seja, as energias do sistema são aproximadamente iguais. Em caso afirmativo, então será possível escolher qualquer uma das combinações das possibilidades possíveis para representar então a rede cristalina. Na figura 7 apresenta de maneira simplificada a metodologia para estudar todas as permutações. Todas as estruturas de cada permutação foram relaxadas, e, em seguida, foi realizada uma comparação entre os valores de energia total de cada permutação. O objetivo dessa comparação era verificar se havia uma permutação que fosse energeticamente mais estável. Caso não houvesse uma diferença significativa, qualquer permutação poderia ser escolhida para representar todas as demais, utilizando-se um valor médio entre elas. Dessa forma, uma permutação poderia ser selecionada para representar cada arranjo.

Após a análise dos valores de energia, também foram comparados os valores de magnetização total e magnetização por átomo, para garantir que a permutação escolhida melhor representasse o arranjo principal. No final, uma permutação foi escolhida para representar os respectivos arranjos. Com as permutações selecionadas, foram calculadas

algumas propriedades físicas. Neste estudo específico, foram determinadas as estruturas de bandas e a densidade de estados projetada (PDOS) para as cinco permutações escolhidas.



Figura 7 Metodologia para o cálculo das propriedades

Para plotar a estrutura de bandas, foi necessário identificar os pontos de alta simetria e calcular as respectivas distâncias entre esses pontos, considerando que a estrutura analisada pertence ao grupo espacial $Pnma$, com simetria ortorrômbica. Esses pontos de alta simetria são necessários para que a estrutura de bandas seja representada de maneira adequada dentro do contexto de sua simetria cristalina. Na tabela 3 apresenta os valores utilizados.

Tabela 3 Os pontos de alta simetria para estrutura ortorrômbica e suas coordenadas no eixo x

Ponto de alta simetria	Coordenada no eixo x
X	0.5000
U	0.8509
Z	1.3509
T	1.8283
R	2.3283

Γ	3.1035
S	3.7948
Y	4.2948
Γ	4.7722

Síntese das amostras

A síntese da liga de alta entropia foi realizada por cinco rotas: A1, A2, A3, A4 e A5. Na amostra A1, os precursores usados foram o Óxido de Lantânio (La_2O_3), metais Cr, Fe e os óxidos metálicos NiO, CoO e MnO_2 . Nas amostras A2 até a amostra A5, foram usados os precursores La_2O_3 e os metais puros Cr, Fe, Co, Ni e Mn, com pureza de 99,999%, marca *Alfa Aesar*. Todas as amostras foram submetidas à síntese por MA moinho vibratório *SPEX CentiPrep Metuchen, NJ*. A proporção entre a massa das esferas e a massa total para cada amostra foi de 10:1. Dois tipos de jarro foram utilizados: carbeto de tungstênio (WC) para as amostras A1 até A4, e o de ferro (Fe) unicamente na amostra A5. A síntese dos óxidos está resumida na Figura 8. Para acompanhar a evolução estrutural de cada amostra, a medida de DRX foi utilizada. Assim, foi possível identificar quando parar a moagem, seja pela contaminação da amostra ou a estabilidade da fase única de LaXO_3 . Os parâmetros modificados em cada amostra são detalhados no tópico seguinte deste capítulo. Quando a fase única foi alcançada na amostra A5, a moagem foi encerrada. Em seguida, todas as novas medidas realizadas foram apenas na amostra A5.

O tratamento térmico da amostra A5 foi tratado térmicamente em um forno tubular em 400°C com tempo de patamar de duas horas. O tempo de patamar equivale o tempo que a amostra permanecerá submetida a temperatura. A taxa de aquecimento foi de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e para o resfriamento até a temperatura ambiente não foi controlada. Após o tratamento térmico, a medida de DRX foi realizada.

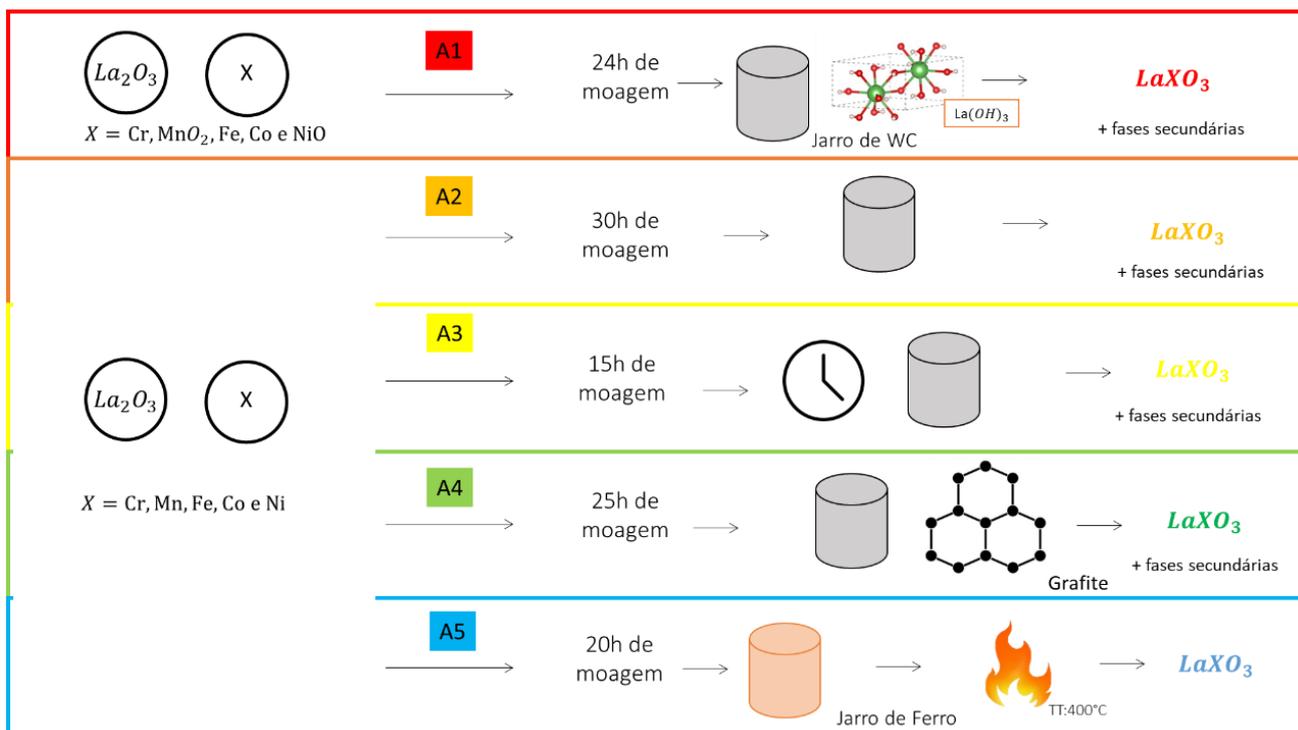
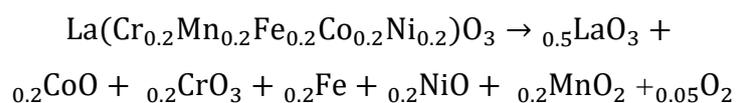


Figura 8. Identificação das amostras sintetizadas.

Na figura 8, pode-se observar que, para cada amostra, existe um ou mais parâmetros na síntese que diferem entre elas, variando desde os precursores até o tempo de moagem. O procedimento para cada amostra é descrito a seguir.

Amostra A1:

A amostra pioneira deste trabalho A1 tem o princípio de obter o óxido a partir dos precursores óxidos. A equação química da amostra A1:



Os precursores foram medidos e pesados em uma balança de alta precisão. As massas correspondentes estão na tabela 4.

Tabela 4 Massa dos precursores utilizados para a produção da amostra A1

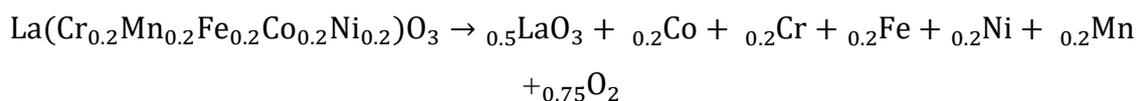
Precursor	Massa (g)
La_2O_3	4,65
CoO	0,42
Cr	0,29
Fe	0,31

NiO	0,42
MnO	0,86
O ₂	0,32

Após a medida das massas, elas foram misturadas dentro do jarro de maneira manual, essa mistura é chamada de 0h no presente trabalho. Em seguida, o processo de MA é feito para os tempos de moagem de 1h,3h,5h,7h,9h,11h,15h,19h e 24h. Entre cada intervalo da moagem, a difração de raios-X (DRX) foi realizada para acompanhar sua evolução estrutural.

Amostra A2:

Para a amostra A2, o precursor terra-rara continua sendo o óxido La_2O_3 porém todos os metais utilizados são puros, diferentemente da amostra A1. A equação química da amostra A2:



Na tabela 5 podemos visualizar a massa de cada precursor para a amostra A2:

Tabela 5 A massa dos precursores utilizados para a produção da amostra A2

Precursor	Massa (g)
La_2O_3	1,96
Co	0,14
Cr	0,12
Fe	0,13
Ni	0,14
Mn	0,49
O_2	0,28

A mistura manual da amostra dentro do jarro foi repetida para a amostra A2, porém, os tempos de moagem foram de 1h,3h,5h,10h,15h,20h,30h. Realizando o DRX para cada tempo de moagem.

Amostra A3:

A amostra A3 tem a mesma composição e estequiometria da amostra A2. Sendo a principal diferença entre elas o tempo de moagem de cada. Enquanto na moagem da amostra A2 o DRX é realizado em cada intervalo de moagem, para A3 existem intervalos de uma moagem para outra para abrir o jarro e oxigenar a amostra, etapa essencial para a produção da amostra. Fazendo apenas um único DRX ao final da moagem de 15h.

Amostra A4:

Para reduzir o desgaste por atrito devido a moagem, a amostra A4 tem a mesma estequiometria que a amostra A3 com a adição do grafite. A massa do grafite é de 0,15g o que corresponde a 10% da massa total da cerâmica com 1,5g. O tempo de moagem escolhido segue o mesmo procedimento da amostra A3, abrindo o jarro para alimentar o sistema com oxigênio e o único DRX ao fim da moagem de 25h.

Amostra A5

A formação da liga LaXO_3 se iniciou com 3g de massa total e estequiometria calculada para cada elemento conforme a tabela 6. Para essa amostra, foi utilizado o jarro de ferro e BPR para a moagem de 10:1. Para acompanhar evolução estrutural da amostra A5, os tempos para a moagem foram de 1h, 3h, 5h, 10h, 15h e 20h. Após cada hora de moagem o DRX foi realizado.

Tabela 6 A massa dos precursores utilizados para a produção da amostra A5

Precursor	Massa (g)
La_2O_3	1,96
Co	0,14
Cr	0,12
Fe	0,13
Ni	0,14
Mn	0,13
O_2	0,28

Amostra de média entropia $\text{La}(\text{Cr}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.25})\text{O}_3$

A síntese da amostra do tipo LaXO_3 para $X = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$ e Ni foi de 2g de massa total e a estequiometria calculada para cada elemento é apresentado na tabela 7. O jarro de ferro foi utilizado para a moagem e com a BPR de 7:1. Os tempos de moagem para acompanhar a evolução estrutural foi de 5h, 10h, 15h e 20h. Após cada hora de moagem o DRX foi realizado para acompanhar a evolução estrutural.

Tabela 7 Massa de cada elemento para a produção da perovskita $\text{La}(\text{Cr}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.25})\text{O}_3$

Precursor	Massa (g)
La_2O_3	1,5
Fe	0,125
Mn	0,127
Ni	0,137
Cr	0,114

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Para a síntese da perovskita de alta entropia cinco diferentes rotas foram adotadas, como foi descrito na metodologia. As primeiras quatro amostras foram caracterizadas e são discutidas no apêndice A. A seguir a amostra A5 será discutida.

Amostra A5: Sistema Terra – Rara + Metais de transição + Jarro de Ferro

Na Figura 9 apresenta a identificação das fases presentes em cada tempo de moagem da amostra A5. Na Figura 6 (a), com 1h de moagem as fases precursoras (La_2O_3 , Ni, Mn, Fe, Cr, Co) são observadas e, além delas, quatro fases que surgiram na moagem, o óxido de Níquel (NiO), duas fases hidratadas do Lantânio, $\text{La}(\text{OH})$ e $\text{La}(\text{OH})_3$ e a fase da perovskita de alta entropia LaXO_3 com picos de baixa intensidade, mas já detectável. Na Figura 9 (a) pode-se observar que o DRX de 3h de moagem apresenta as mesmas fases presentes em 1h. É interessante observar que os picos de difração da fase LaXO_3 se tornam bem mais intensos, enquanto a maioria das outras fases apresentam o aumento na largura à meia altura dos seus picos devido a diminuição do tamanho médio de cristalito. Nas fases do lantânio hidratado as modificações são mínimas.

Na Figura 9 (b), após 5h de moagem, as fases $\text{La}(\text{OH})_3$ e NiO não estão mais presentes, indicando que reagiram para a formação da perovskita. O precursor La_2O_3 ainda está presente na amostra, mas os picos apresentam baixa intensidade. Na Figura 9 (c), em 10h de moagem, apenas as fases Fe, Cr, $\text{La}(\text{OH})_3$ e LaXO_3 estão presentes. Pode-se observar que as fases são as mesmas em 10h e 15h de moagem, porém, em 15h, as fases Fe e Cr tem picos com intensidades tão reduzidas ao ponto de apenas conseguir notar os picos principais em torno de $\theta = 44,12^\circ$. Na Figura 9 (d), após 20h de moagem, a fase principal LaXO_3 é sintetizada com uma fase secundária em torno de $\theta = 27,87^\circ$ correspondente a fase $\text{La}(\text{OH})_3$.

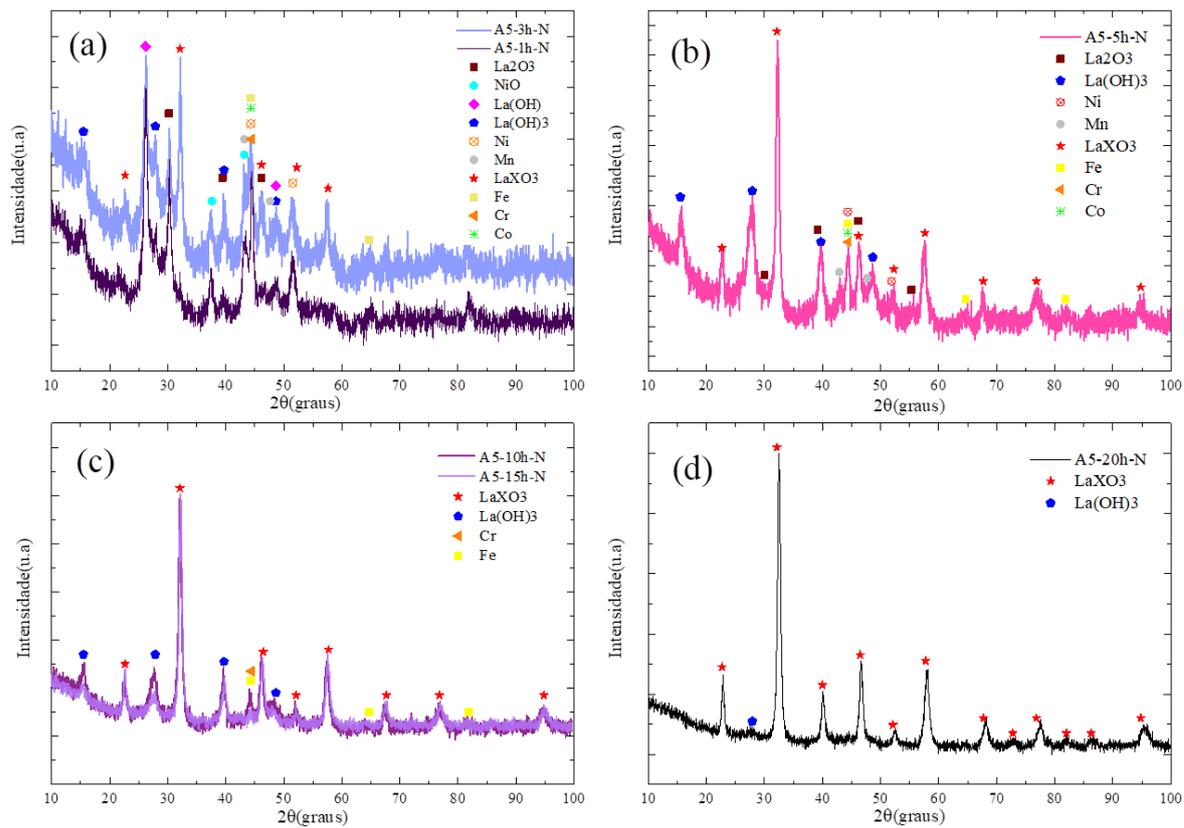


Figura 9 Identificação das fases para amostra A5

Na Figura 10 Podemos observar o refinamento pelo método de Rietveld para a amostra A5 para os tempos de moagem de a) 5h; b)10h; c)15h e d)20h.

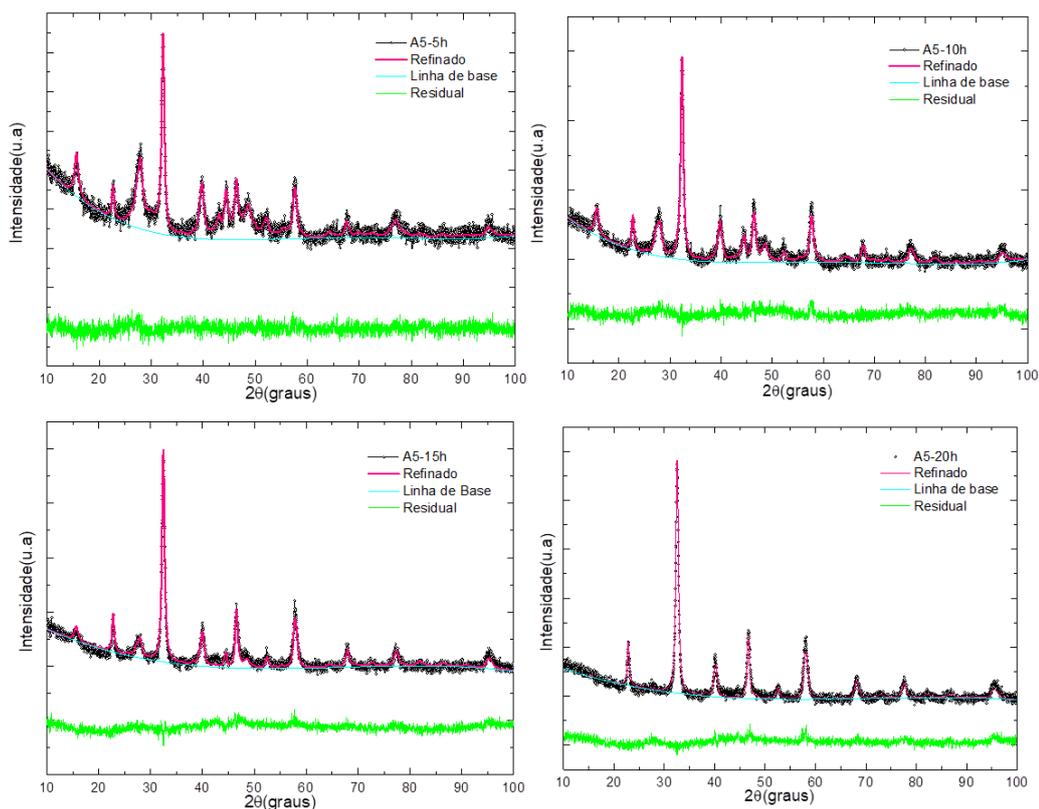


Figura 10 Refinamento pelo método de Rietveld para a amostra A5 para os tempos de moagem (a) 5h; (b) 10h; (c) 15h e d) 20h.

Em 5h de moagem, sete fases estão presentes: a fase de interesse LaXO_3 e as fases restantes precursoras. Nas primeiras horas de moagem é notável a predominância da fase LaXO_3 com 29%. As outras fases são Cr com 20.72%, La(OH) com aproximadamente 19%, Níquel com 15%, La_2O_3 com 11.23%, Mn com 4.18%. Como há muitas fases percebe-se que o ferro aparece com um percentual baixo em relação às outras fases, com 0.0038%.

Os parâmetros de rede foram obtidos para cada fase através do refinamento pelo MR para cada tempo de moagem e estão mostrados nas Tabelas 8 a 11.

Tabela 8 Parâmetros estruturais da rede de cada fase após 5h de moagem e percentual de fases.

Fase	a	b	c	α	β	γ	Percentual
							de Fases(%)
LaXO_3	5.52	7.78	5.55	90°	90°	90°	29.56
La(OH)	6.52	6.52	3.85	90°	90°	120°	19.14
La_2O_3	3.89	3.89	6.36	90°	90°	120°	11.23

Ni	3.52	3.52	3.52	90°	90°	90°	15.14
Mn	8.90	8.90	8.90	90°	90°	90°	4.18
Fe	2.89	2.89	2.89	90°	90°	90°	0.0038
Cr	2.74	2.74	2.74	90°	90°	90°	20.72

Na 6 as fases presentes reduzem para quatro sendo ainda presentes La(OH)_3 com 26.31%, Ferro que tem um aumento aparente da fase com 2.98% devido a diminuição das fases totais na amostra, Cromo com 11.68% e a fase LaXO_3 com aumento de aproximadamente 59%. Em 15h de moagem as mesmas quatro fases estão presentes.

Tabela 9 Parâmetros estruturais da rede de cada fase após 10h de moagem e percentual de fases.

Fase	a	b	c	α	β	γ	Percentual de Fases(%)
LaXO_3	5.52	7.78	5.55	90°	90°	90°	59.02
La(OH)	6.52	6.52	3.85	90°	90°	120°	26.31
Fe	2.87	2.87	2.87	90°	90°	90°	2.98
Cr	2.89	2.89	2.89	90°	90°	90°	11.68

Na Tabela 10 é possível observar a fase LaXO_3 segue aumentando seu percentual e chegando a 73.14% diminuindo as fases Cr com 3.28% e novamente a fase ferro com 0.85%. A segunda fase com o maior percentual é La(OH) com 22.71%.

Tabela 10 Parâmetros estruturais da rede de cada fase após 15h de moagem e percentual de fases.

Fase	a	b	c	α	β	γ	Percentual de Fases(%)
LaXO_3	5.49	7.80	5.53	90°	90°	90°	73.14
La(OH)	6.52	6.52	3.86	90°	90°	120°	22.71
Fe	2.87	2.87	2.87	90°	90°	90°	0.85
Cr	2.88	2.88	2.88	90°	90°	90°	3.28

Para 20h de moagem na Tabela 11 observa-se que a fase LaXO_3 apresenta o percentual de 99.21% com apenas uma fase secundária do lantânio hidratado com

menos de 1%. Os parâmetros de refinamento da amostra A5 após o refinamento pelo MR estão na tabela 12.

Tabela 11 Parâmetros estruturais de rede de cada fase após 20h de moagem e percentual de fases.

Fase	a	b	c	α	β	γ	Percentual de Fases(%)
LaXO ₃	5.46	7.78	5.53	90°	90°	90°	99.21
La(OH)	6.53	6.53	3.85	90°	90°	120°	00.78

Tabela 12 Parâmetros de refinamento para os tempos de moagem de 5h, 10h, 15h, 20h e 30h.

Tempo de moagem (h)	χ^2	wRp	Rp
5	1.13	4.47	3.55
10	1.39	4.87	3.89
15	2.06	5.80	4.65
20	1.8	5.64	4.53

Sarkar et al[25] estudaram o comportamento térmico da fase LaXO₃ entre 30°C e 1000°C, observando uma transição de fase entre 125°C e 300°C. A partir deste estudo, foi definida a temperatura para o tratamento térmico em 400°C, ou seja, após a transição de fase observada. Após o tratamento térmico em 400°C por 2h, foi realizada uma medida de DRX e esse padrão foi refinado pelo MR, mostrado na Figura 11 (a). Pode-se observar a presença de uma única fase, LaXO₃. A comparação entre as amostras antes e após o tratamento térmico pode ser visto na Figura 11 (b) onde, em torno de $2\theta = 26^\circ$, o pico correspondente à fase hidratada desaparece, sendo consumida após o tratamento térmico. Para evitar a formação da fase hidratada de lantânio seria interessante realizar um tratamento térmico nessa mesma temperatura com o precursor La₂O₃. Os parâmetros de refinamento após o tratamento térmico é de $\chi^2 = 1.3$, $wRp=4.87$ e $Rp=3.86$.

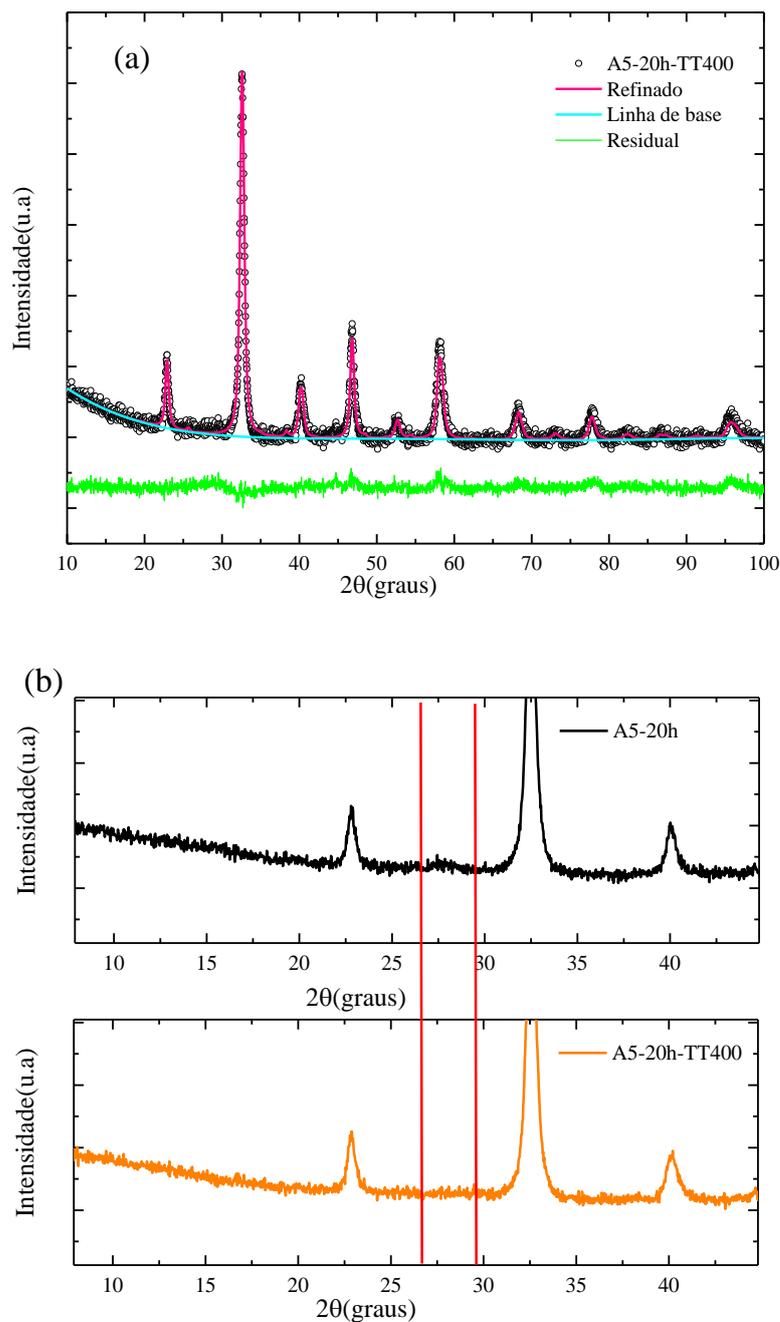


Figura 11 a) Refinamento pelo MR para a amostra após TT e (b) comparação do padrão de DRX antes e após TT.

Na tabela 13 é fornecido o tamanho médio de cristalito para a fase LaXO_3 após cada hora de moagem e após o tratamento térmico. Em 5h de moagem o tamanho médio de cristalito é aproximadamente 17nm. Em 10h de moagem o tamanho médio de cristalito sofre uma diminuição para aproximadamente 15nm. Após 15h, o tamanho médio de cristalito volta a crescer para aproximadamente 19nm, e em 20h de moagem, diminui novamente, agora para 15.7nm. Após o tratamento térmico o tamanho médio de cristalito é de 14.5nm.

Tabela 13 Tamanho médio de cristalito da fase LaXO₃ a cada tempo de moagem

Tamanho médio de cristalito da fase LaXO ₃	
Tempo de moagem (h)	(nm)
5	16.9
10	15.1
15	18.9
20	15.7
20-TT400°C	14.5

A microdeformação é um parâmetro importante na análise de materiais com dimensões nanométricas, caracterizando as variações locais no espaçamento entre planos cristalinos. Essas variações são decorrentes de defeitos estruturais, como falhas de empilhamento, desordens atômicas e tensões internas introduzidas durante processos como a moagem mecânica. Esses fenômenos têm implicações significativas na estabilidade estrutural e nas propriedades mecânicas e eletrônicas dos materiais. O modelo de Stephens, implementado no pacote GSAS, permite a obtenção da microdeformação para cada direção cristalográfica. A Figura 12 mostra a distribuição tridimensional da microdeformação nas amostras, usando iso-superfícies representadas para a fase LaXO₃ antes e após o tratamento térmico. Cada superfície indica a intensidade e a direção da microdeformação, com escalas normalizadas (1000 = 0,1% de deformação). Representada na cor azul escuro a fase apenas com a moagem mecânica e na cor ciano a fase após o tratamento térmico em 400°C. Na Figura 12 (a) apresenta a deformação nos eixos X e Z onde apresenta uma deformação que não ocorre de maneira uniforme diferente do que é observado e na Figura 12 (b) apresenta a microdeformação nos eixos X e Y que apesar da microdeformação ocorrer quase de maneira radial, ela não apresenta a mesma tendência de deformação para os diferentes eixos. Nas Figuras 12 (c) e (d) apresentam o parâmetro FWHM (a largura a meia altura do pico) em função do ângulo de difração (2θ) para as amostras 20h e 20h após o tratamento térmico em 400°C, respectivamente. A análise evidencia que a deformação não ocorre de forma linear, o que indica que ela não é uniforme, revelando o comportamento anisotrópico do material antes e após o tratamento térmico. A Figura 12 (e) apresenta o padrão de difração de raios X obtido antes e após o tratamento térmico,

destacando os planos cristalinos utilizados no cálculo da microdeformação. Esse cálculo considera a anisotropia da fase LaXO_3 nas condições antes e após o tratamento térmico. O percentual de deformação em cada eixo pode ser visualizado na tabela 14.

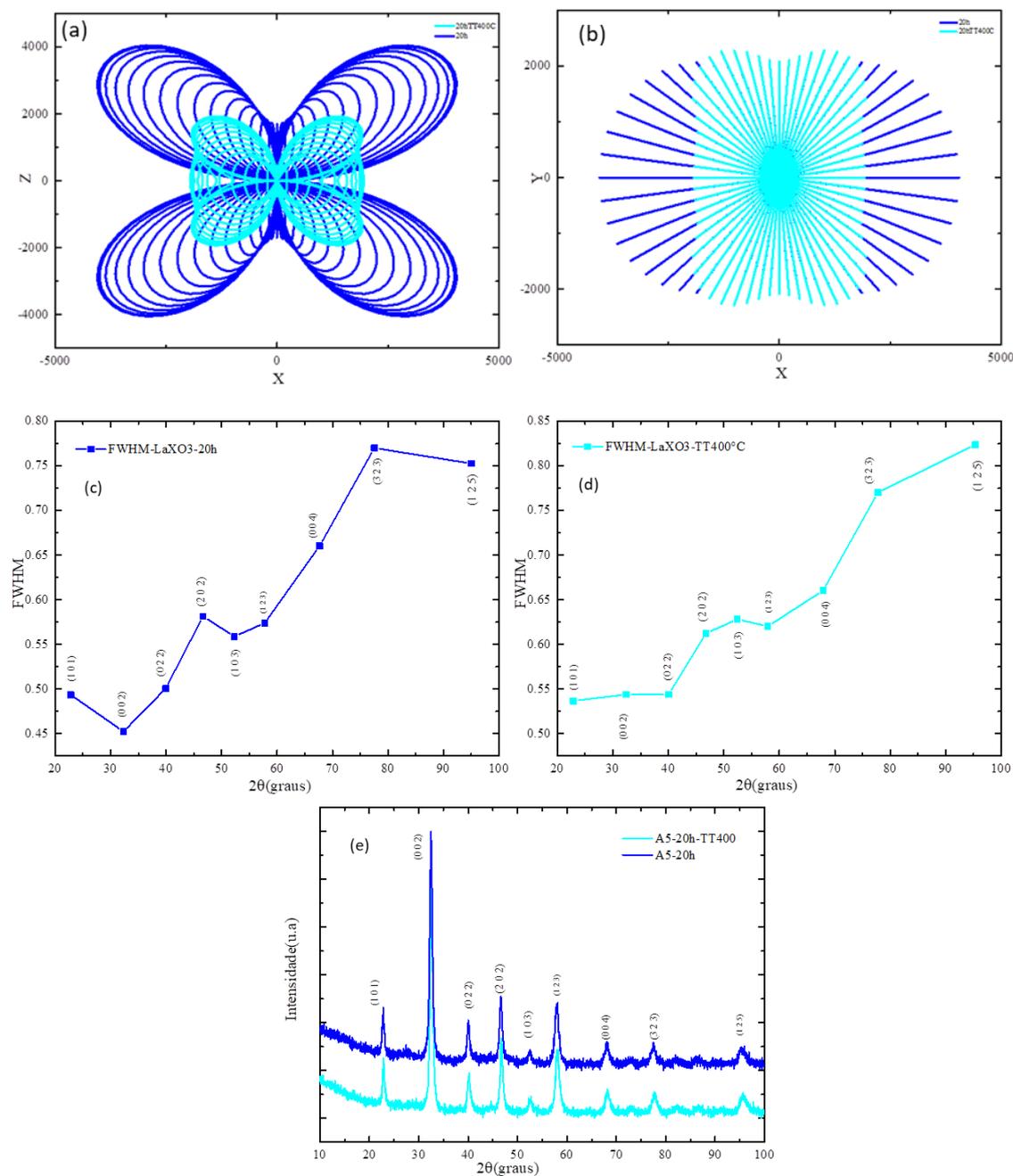


Figura 12 Distribuição tridimensional da microdeformação da fase LaXO_3 antes e após o tratamento térmico nos eixos : (a) X e Z e (b) X e Y ; FWHM em função do ângulo de difração 2θ para os tempos de moagem de (c) 20h e (d) 20h após o tratamento térmico em 400°C; (e) Identificação dos planos cristalográficos dos picos mais intensos e bem fitados pelo Método de Rietveld

Tabela 14 Microdeformação da fase LaXO₃ antes e após o tratamento térmico

LaXO ₃	X(%)	Y(%)	Z(%)
20h de moagem	0.399	0.169	0.401
20h de moagem após o tratamento térmico	0.194	0.210	0.188

Espectroscopia UV-Vis

A Figura 13 apresenta a representação gráfica do método de Tauc aplicado ao espectro UV-Vis das partículas de LaXO₃ dispersas em meio aquoso. A extrapolação da reta na região linear, correspondente a energias próximas de 3.5 eV ($\lambda = 351$ nm), permite estimar o valor da energia de gap direto em aproximadamente 3.8 eV. O espectro UV-Vis das partículas em meio aquoso, abrangendo a faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm, é mostrado na Figura 13.

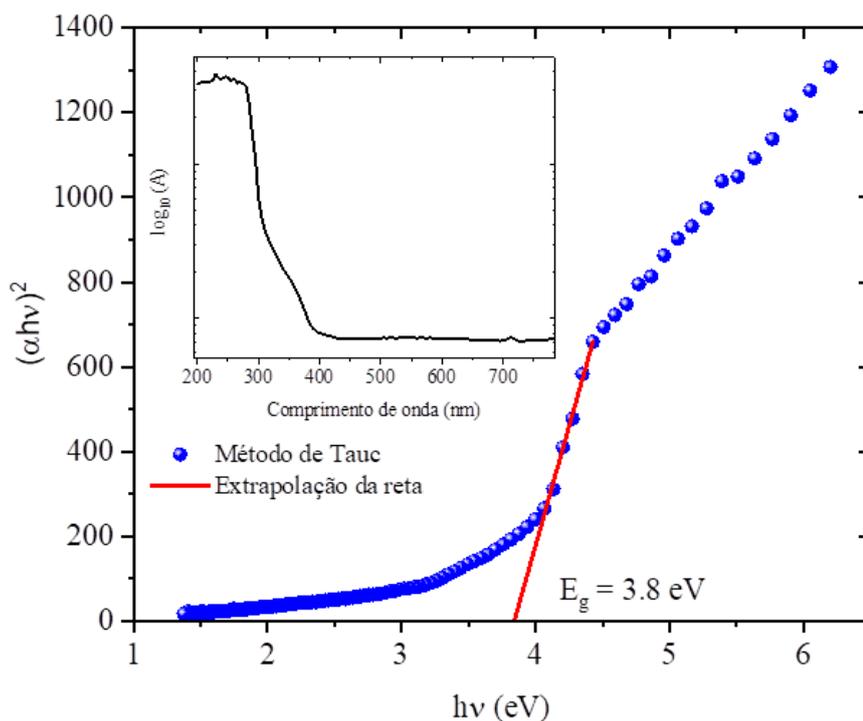


Figura 13. Representação gráfica do método de Tauc para cálculo da energia de gap direto.

Até o momento, não há registros na literatura de medidas de espectroscopia UV-Vis para a fase de alta entropia de LaXO_3 que possibilitem uma comparação direta com o valor experimentalmente determinado da energia de gap direto. No entanto, a literatura apresenta valores aproximados para perovskitas contendo apenas um metal, conforme disposto na Tabela 15.

Tabela 15 Energia de gap das perovskitas com um único metal no sítio 4a e suas respectivas referências

Fases	Energia de gap (eV)	Referência
LaCrO_3	3.39	[69]
LaCoO_3	1.70	[70]
LaFeO_3	2.46	[71]
LaNiO_3	3.01	[72]
LaMnO_3	2.92	[72]
$\text{La}(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$	3.81	Este trabalho

Os valores de energia de gap apresentados na Tabela 15 foram obtidos experimentalmente para estruturas ortorrômbicas e analisados por meio do método de Tauc, abrangendo uma faixa de energia entre 1,70 e 3,39 eV. Dessa forma, observa-se

que a fase de alta entropia $\text{La}(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$, descrita neste estudo, apresenta um valor distinto em relação às perovskitas convencionais.

Síntese e caracterização da perovskita de Média Entropia $\text{La}(\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$

Para a síntese da perovskita de média entropia, os elementos escolhidos foram baseados na composição da perovskita de alta entropia, com a remoção arbitrária de um dos átomos metálicos. O átomo excluído foi o Co, que não está presente na amostra de média entropia.

A síntese foi realizada por moagem mecânica, com um tempo total de 20 horas. A caracterização por DRX (difração de raios X) foi realizada a cada cinco horas de moagem, conforme apresentado na Figura 14, que mostra a evolução estrutural da amostra. Após 5 horas de moagem, representadas pela cor verde, foram identificadas sete fases distintas: as precursoras La_2O_3 , Cr, Mn, Fe, Ni; a fase hidratada $\text{La}(\text{OH})_3$, proveniente do precursor La_2O_3 ; e a fase de interesse, $\text{La}(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$. O pico principal dessa última fase foi observado em torno de $2\theta = 32^\circ$.

Após 10 horas de moagem, representadas pela cor violeta, o padrão de difração mostra o consumo do precursor La_2O_3 para a formação da perovskita, não sendo mais identificado. As outras fases permanecem presentes, enquanto os picos da fase $\text{La}(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ aumentam em intensidade, localizando-se em aproximadamente $2\theta = 46^\circ$, 57° e 22° . O pico principal dos metais Cr, Fe e Ni é identificado em torno de $2\theta = 44^\circ$, mas o metal Mn não é mais detectado.

Após 15 horas de moagem, a perovskita de fase única, correspondente a $\text{La}(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$, é identificada, indicando a formação da fase desejada. A moagem prosseguiu até 20 horas, confirmando a obtenção de uma fase única, sem fases secundárias ou contaminação pelo material do jarro.

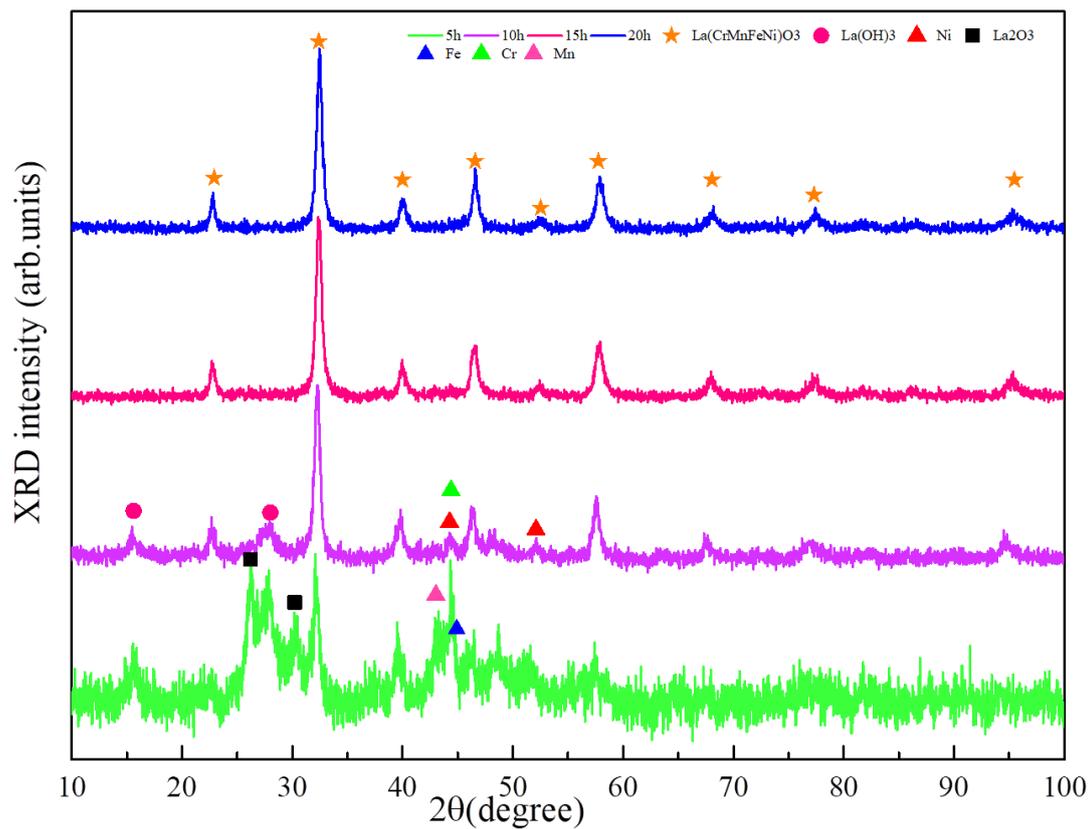


Figura 14 Evolução estrutural para os tempos de moagem de 5h, 10h, 15h e 20h.

Após a identificação de fases para os tempos de moagem em 5h, 10h, 15h e 20h o refinamento pelo método de Rietveld foi realizado a partir de 10h de moagem. Na Figura 15 apresenta o refinamento para cada tempo de moagem.

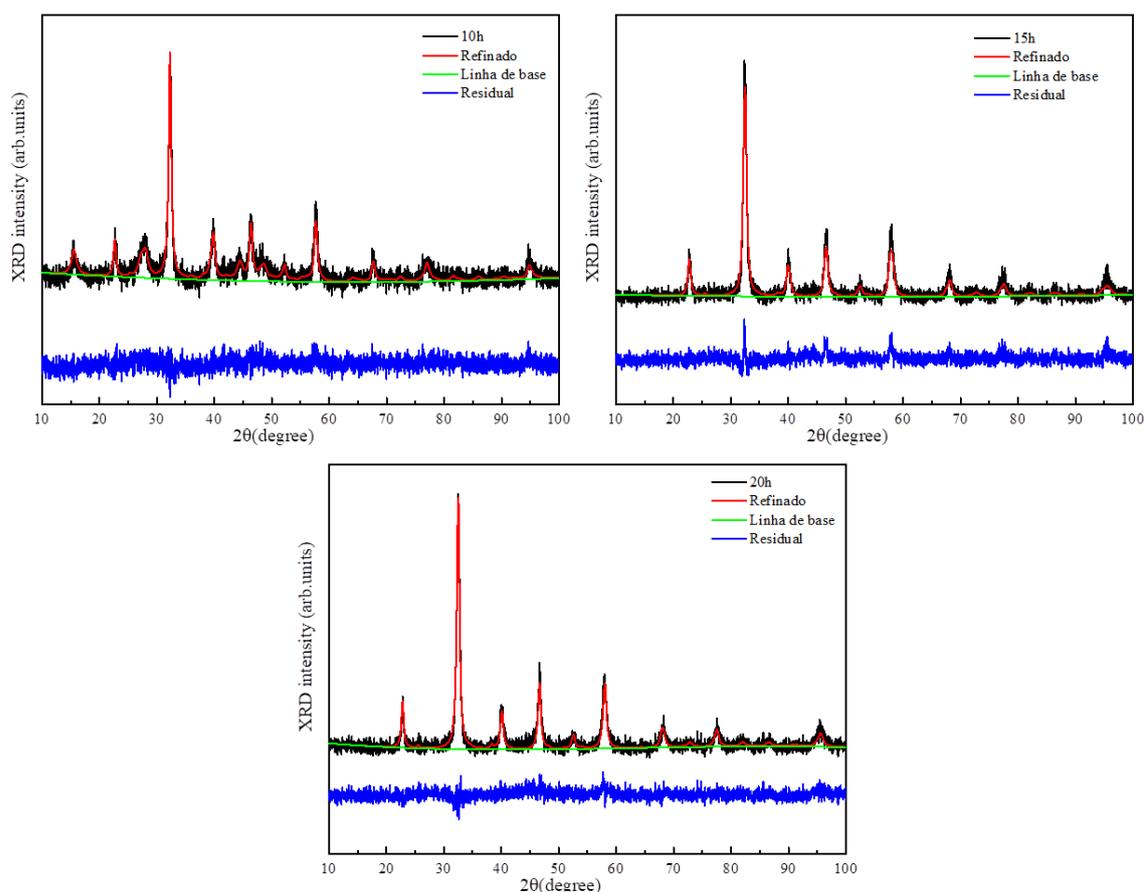


Figura 15 Refinamento pelo método de Rietveld para os tempos de moagem de 10h, 15h e 20h.

A partir do refinamento pelo método de Rietveld foi possível obter o percentual de cada fase como pode ser visto na Tabela 16, como também é apresentado os parâmetros de refinamento de cada moagem.

Tabela 16 Parâmetros do refinamento pelo Método de Rietveld

Tempo de moagem (h)	χ^2	wRp(%)	Rp(%)	La(Cr _{0.2} Mn _{0.2} Fe _{0.2} Ni _{0.2})O ₃ La(OH) ₃ Cr Ni			
				(%)	(%)	(%)	(%)
10	1.41	10.63	8.33	59.47	23.22	2.78	14.51
15	1.29	10.24	8.04	99.99	-	-	-
20	1.32	10.53	8.41	99.99	-	-	-

O tamanho médio de cristalito obtido pela equação de Scherrer da fase principal La(Cr_{0.2}Mn_{0.2}Fe_{0.2}Ni_{0.2})O₃ é apresentado na tabela 17. Para calcular o tamanho médio de cristalito foram escolhidos os picos mais intensos e bem mais fitados após o

refinamento e identificado os seus respectivos planos cristalográficos. Na Figura 16 (a) apresenta os planos cristalográficos. As Figuras 16 (b) e (c) apresentam o parâmetro FWHM (a largura a meia altura do pico) em função do ângulo de difração (2θ) para as amostras 15h e 20h, respectivamente. Pode-se observar que o FWHM não é uma função monotônica do ângulo 2θ , o que sugere que o alargamento das linhas é anisotrópico. Essa anisotropia é atribuída a fatores como falhas de empilhamento, tensões anisotrópicas, imperfeições na rede (defeitos pontuais, lineares ou de superfície). Esse alargamento anisotrópico de picos em padrões de difração de raios X é descrito pelo modelo de Stephens.

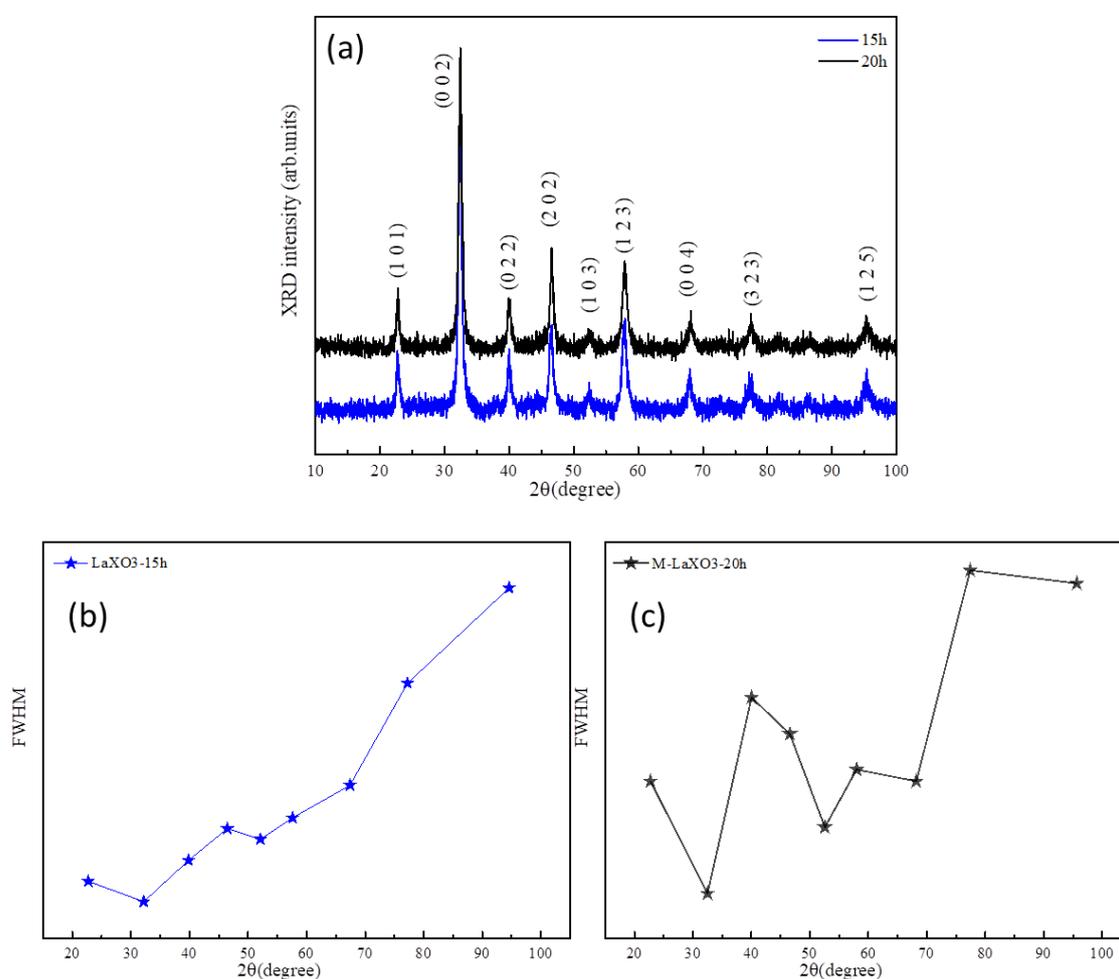


Figura 16 (a) Identificação dos planos cristalográficos dos picos mais intensos e bem fitados pelo Método de Rietveld; FWHM em função do ângulo de difração 2θ para os tempos de moagem de (b) 15h e (c) 20h.

Tabela 17 Tamanho médio de cristalito pela equação de Scherrer da perovskita de média entropia após os tempos de moagem de 15h e 20h.

$\text{La}(\text{Cr}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.25})\text{O}_3$	Tamanho médio de cristalito (nm)
---	----------------------------------

15h	37.2
20h	25.5

A Figura 17 apresenta a distribuição tridimensional da microdeformação para 15h e 20h, ao longo dos eixos X,Y e Z. É possível observar que a microdeformação não é uniforme ao longo dos três eixos. Na cor em azul é identificada a deformação para o tempo de moagem de 15h, sendo que apenas no eixo X acontece a deformação. No eixo Y e Z não ocorre a microdeformação. Na cor preta, a microdeformação é referente a fase após 20h de moagem em que a microdeformação no eixo X aumentou em relação ao tempo de moagem de 15h, porém agora ocorre a microdeformação nos eixos Y e Z. O percentual de cada microdeformação é apresentado na tabela 18.

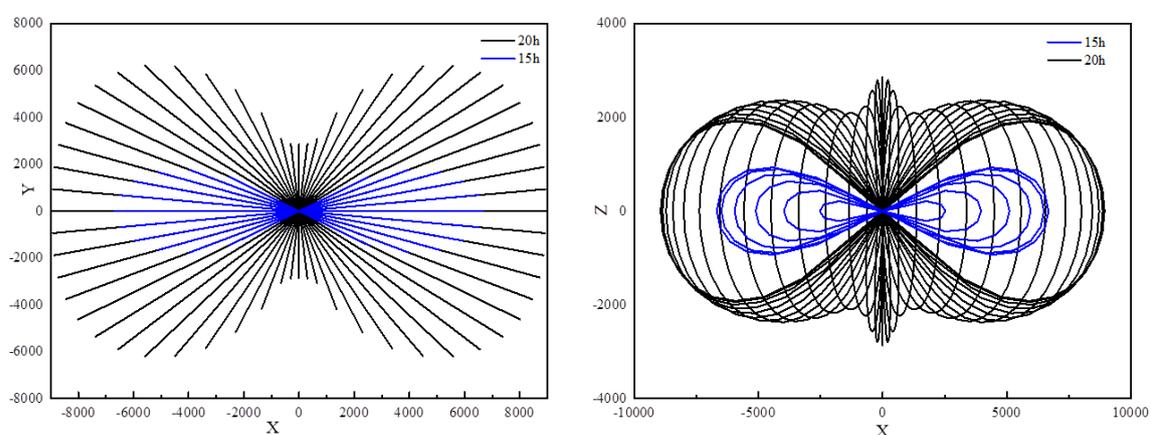


Figura 17 Mapa de microdeformação da fase $\text{La}(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ em 15h (na cor azul) e 20h (na cor preta).

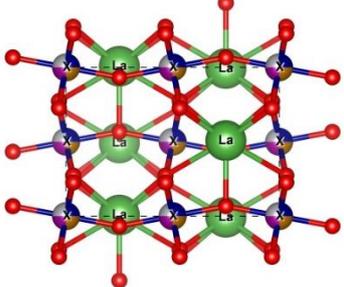
Tabela 18 Microdeformação da fase $\text{La}(\text{Cr}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.25})\text{O}_3$ para os tempos de moagem de 15h e 20h.

Tempo de moagem (h)	X(%)	Y(%)	Z(%)
15	0.680	-	-
20	0.897	0.287	0.279

Os parâmetros de rede a,b,c e volume da fase $\text{La}(\text{Cr}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.25})\text{O}_3$ após o refinamento pelo Método de Rietveld estão na tabela 19.

Tabela 19 Os parâmetros de rede a, b e c para a fase de média entropia $\text{La}(\text{Cr}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.25})\text{O}_3$ após o refinamento.

$\text{La}(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)
---	------	------	------	--------------------

	5.5186(34)	7.8269(41)	5.4994(23)	237.538(157)
---	------------	------------	------------	--------------

Na Figura 18 apresenta o mapa de Fourier (mapa de densidade) após o refinamento pelo o método de Rietveld correspondente a fase $\text{La}(\text{Cr}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.25})\text{O}_3$. Para observar a distribuição e densidade dos átomos no plano cristalográfico escolhido, o pico principal no ângulo de aproximadamente $2\theta=32^\circ$ com o plano correspondente a esse pico de (0 0 2). As cores na cor laranja e amarela correspondem ao nível de menor densidade dos átomos presentes no plano cristalográfico, nessa região é onde os átomos de oxigênio estão localizados. Nas cores ciano e azul, correspondem ao maior nível de densidade de átomos, e identifica no plano a região em que se encontram os metais (Cr, Mn, Fe e Ni).

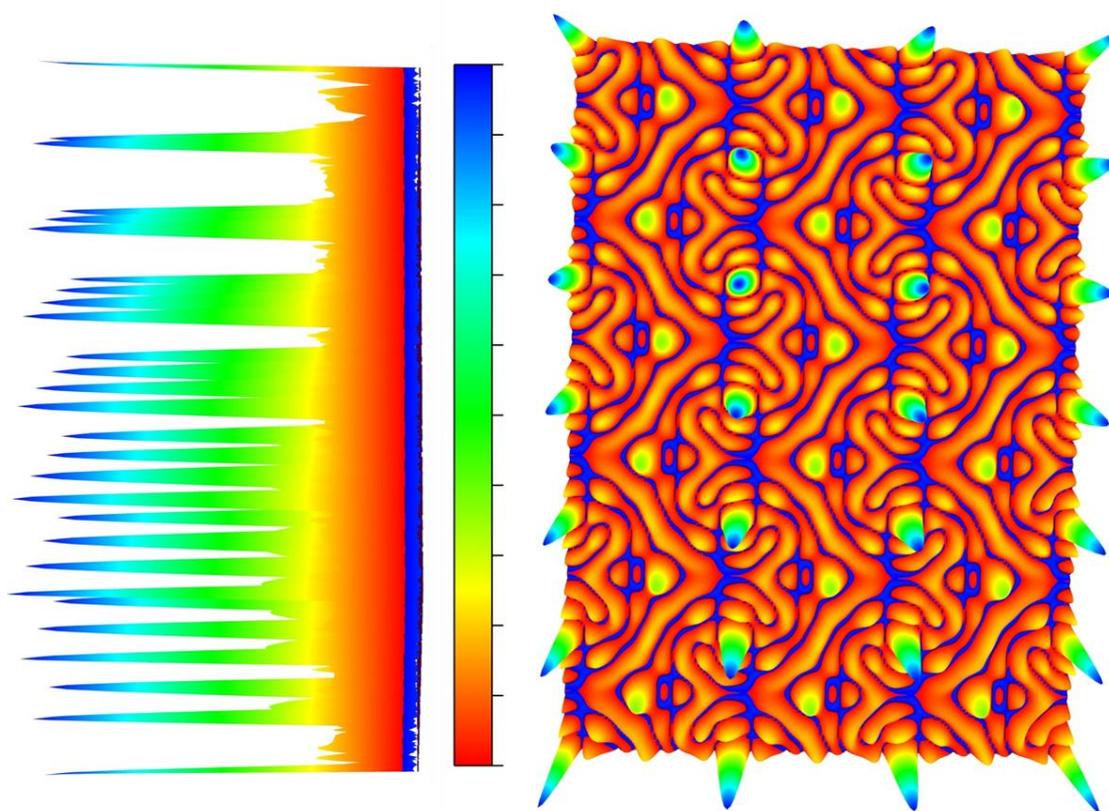


Figura 18 Mapa de Fourier (mapa de densidade) do plano (0 0 2) da fase $\text{La}(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ após 20h de moagem.

O DFT para as perovskitas simples LAO, LBO, LCO, LDO e LEO

Nesta seção, será apresentado o estudo das perovskitas contendo um único metal, conhecidas como perovskitas simples ou monoatômicas. Em um primeiro momento, serão analisadas utilizando os mesmos parâmetros estruturais da estrutura experimental. Posteriormente, será possível comparar o comportamento dessas perovskitas simples com o das perovskitas de média entropia, uma vez que essa comparação ainda não foi reportada na literatura.

Inicialmente antes de descrever o óxido de média entropia vamos analisar as perovskitas simples que apresentam apenas um átomo no sítio X sendo essas perovskitas LaCrO_3 , LaMnO_3 , LaNiO_3 , LaFeO_3 e LaCoO_3 e serão adotadas siglas para fazer referência a essas estruturas de LAO, LBO, LCO, LDO e LEO, respectivamente. Todas as perovskitas são de estrutura ortorrômbicas com grupo espacial $Pnma$. Na Tabela 20 a seguir é apresentado a energia total, energia de Fermi e a magnetização total de cada perovskita. Dentre todas as perovskitas o sistema LaNiO_3 apresenta a estrutura energeticamente mais estável apresentando o valor de energia total de -4050.509 Ry enquanto a estrutura do sistema que contém o átomo a menos estável entre elas com o valor de -3327.189 Ry de energia total. A energia de Fermi das perovskitas apresentam valores aproximados em torno de 13 eV para as perovskitas LaCrO_3 e LaMnO_3 e as três perovskitas restantes, LaFeO_3 , LaCoO_3 e LaNiO_3 apresentam entre si valores aproximados em torno de 12 eV . Para a magnetização total das mesmas a perovskita LaMnO_3 apresentou o maior valor de $13 \mu\text{B} / \text{unit cell}$ e a perovskita que apresentou um valor aproximado foi a LaFeO_3 com $12 \mu\text{B} / \text{unit}$. A menor magnetização total por sistema foi apresentada pela perovskita LaNiO_3 .

Tabela 20 Energia total, energia de fermi, magnetização total e efetiva de cada perovskita com um único metal: LaCrO_3 , LaMnO_3 , LaFeO_3 , LaCoO_3 e LaNiO_3

<i>Perovskita</i>	<i>Energia Total</i> (Ry)	<i>Energia de</i> <i>Fermi (eV)</i>	<i>Magnetização</i> <i>total ($\mu\text{B} / \text{unit}$</i> <i>cell)</i>	<i>Magnetização</i> <i>efetiva (μB)</i>
LaCrO_3	-3327.189	13.7084	7.00	1.75
LaMnO_3	-3480.355	13.0395	13.00	3.25
LaFeO_3	-3651.261	12.7673	12.00	3.00
LaMnO_3	-3840.890	12.8480	8.00	2.00

LaNiO_3	-4050.509	12.1594	4.00	1.00
------------------	-----------	---------	------	------

Na Figura 19 apresenta a estrutura de magnetização para as perovskitas. Foi possível observar a magnetização por átomo de cada sistema. De modo geral perovskitas LaCrO_3 , LaMnO_3 , LaFeO_3 e LaMnO_3 apresentam no mesmo sentido e direção a magnetização, mas com o valor em módulo diferente que pode ser observado na tabela 21. A perovskita LaNiO_3 apresenta o valor de magnetização de $0.4296 \mu_B$ para o átomo de Ni, como podemos observar na Figura 19 (d) não é possível visualizar o vetor da magnetização para essa perovskita. A perovskita de LaMnO_3 apresenta a magnetização de maior valor para o átomo de Mn com valor de $2.4098 \mu_B$, o sistema que apresenta um valor mais próximo é a perovskita de LaFeO_3 para o átomo de Fe com o valor de $2.1620 \mu_B$. Os sistemas LaCrO_3 e LaCoO_3 apresentam o valor de magnetização para os átomos de metal Cr e Co de $1.2656 \mu_B$ e $1.3419 \mu_B$ respectivamente. A magnetização do átomo de La para todas as perovskitas são valores aproximadamente igual a zero.

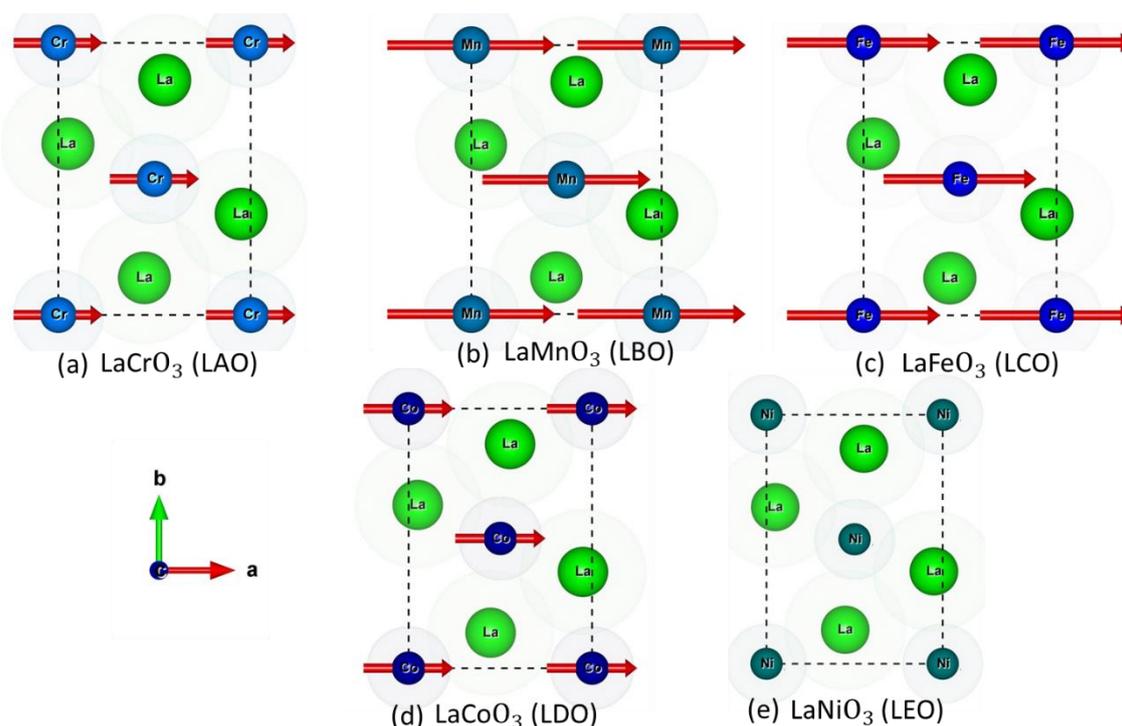


Figura 19 Representação da estrutura das perovskitas e o momentos magnéticos para os sistemas (a) LaCrO_3 (b) LaMnO_3 (c) LaFeO_3 (d) LaCoO_3 e (e) LaNiO_3

Tabela 21 Magnetização por átomo para as perovskitas LaCrO_3 , LaMnO_3 , LaFeO_3 , LaCoO_3 e LaNiO_3

Perovskita	Magnetização (μ_B)	
	Átomo	

	La	X	X
LaCrO₃	0.0159	1.2656	Cr
LaMnO₃	0.0263	2.4098	Mn
LaFeO₃	0.0182	2.1620	Fe
LaCoO₃	0.0163	1.3419	Co
LaNiO₃	0.0128	0.4296	Ni

As estruturas de bandas para as perovskitas LaCrO₃, LaMnO₃, LaFeO₃, LaCoO₃ e LaNiO₃ foram calculadas assim como seus respectivos PDOS conforme as Figuras 20 (a) à Figura 25 (a). Entre as perovskitas que apresentam um comportamento semelhante entre si são os dois sistemas LaCrO₃ (LAO) e LaMnO₃ (LBO) que tanto para spin down e spin up apresentam um comportamento metálico. Podemos observar como os padrões são semelhantes. Apresentando para spin down do ponto U ao ponto R um único estado. É possível observar também a semelhança entre os sistemas LaCoO₃ (LDO) e LaNiO₃ (LEO) no comportamento de modo geral ambos apresentam a característica de metálico em spin down e semicondutor para spin UP. Os valores de gap são diferentes, mas ambos também se assemelham em ser um gap direto. Para LaCoO₃ o valor de gap é de 1,75 eV e para LaNiO₃ é de 1,47eV. O único sistema que apresenta um comportamento geral semicondutor é o LaFeO₃ (LCO) com o valor de 1,89 eV e 0,48eV tanto para spin up e spin down, respectivamente.

Na Figura 20 (b) apresentam o PDOS para LaCrO₃ tanto para spin up e spin down, em spin up o Lantânio é ionizado e isso pode ser observado com o orbital 4f que está acima do nível de fermi. O mesmo acontece para spin down. Para spin up no nível de fermi podemos observar a contribuição do metal Cr e para spin down podemos observar o mesmo, mas não apresenta uma contribuição significativa que nem o caso do spin up. Na Figura 21 (b) apresenta o PDOS da perovskita de LaMnO₃ observamos que os orbitais são semelhantes ao da perovskita LaCrO₃. Isso acontece pelo valor aproximado do raio de átomos. A ligação do metal Mn e oxigênio apresenta contribuições aproximadamente equivalente ao átomo de oxigênio. Esse comportamento apresenta um caráter covalente pelos orbitais 3d do Mn e 2p do O, em spin up. O PDOS para spin down apresenta um comportamento condutor. Para a perovskita LaFeO₃ a Figura 22 (b) o PDOS apresenta o comportamento semicondutor da perovskita. Por isso que em torno do nível de fermi não há contribuição de nenhum orbital dos átomos La,

Fe e O. Na figura 23 (b) apresenta o LaCoO_3 que para spin up apresenta um caráter covalente em relação ao átomo de Co e O, mas o comportamento geral é semicondutor. Para spin down é metálico. Na figura 24 (b) para LaNiO_3 tanto para spin down e spin up o comportamento caráter covalente é presente, mas sendo apenas condutor o spin down.

O que todos os sistemas que exibem comportamento metálico têm em comum é que esse comportamento é responsável pela presença do metal no sistema puro. Observa-se que o elemento de terra-rara La não contribui em torno da energia de fermi, mas sim em uma faixa de energia aproximadamente a 4eV.

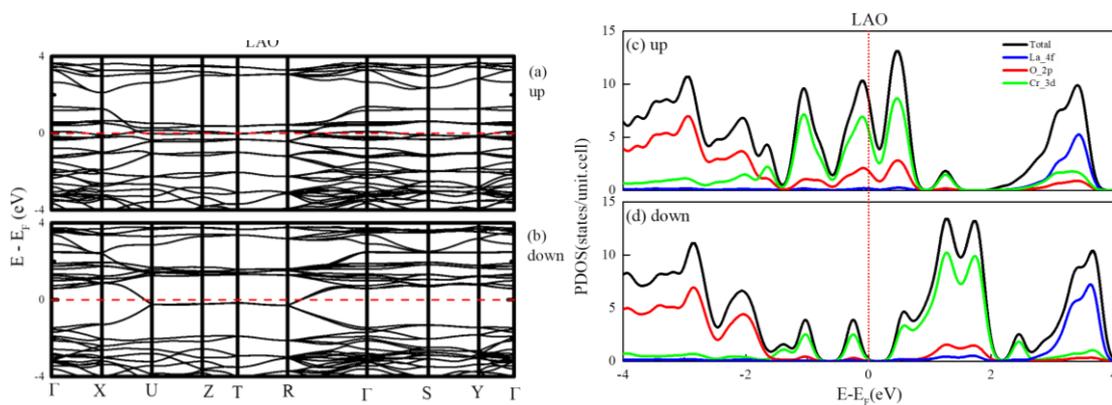


Figura 20 Para a perovskita LAO (a) estrutura de bandas para spin up e spin down e (b) PDOS para spin up e spin down

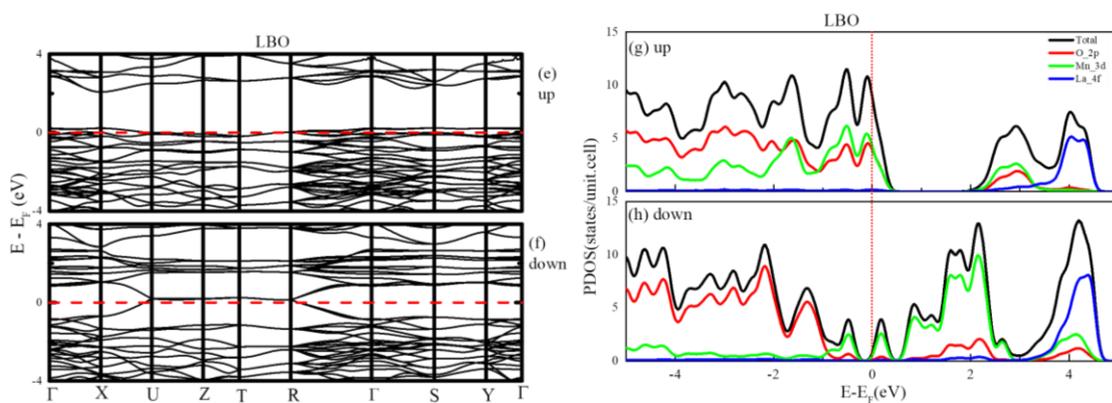


Figura 21 Para a perovskita LBO (a) estrutura de bandas para spin up e spin down e (b) PDOS para spin up e spin down

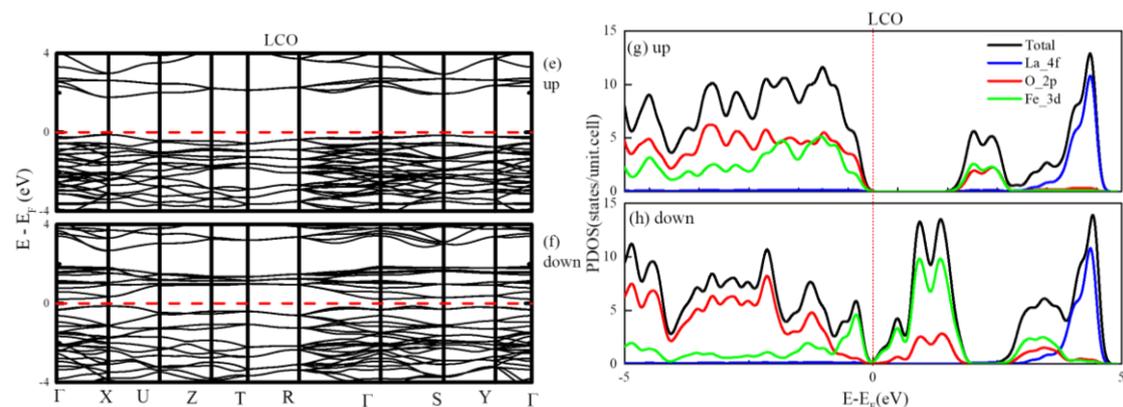


Figura 22 Para a perovskita LCO (a) estrutura de bandas para spin up e spin down e (b) PDOS para spin up e spin down

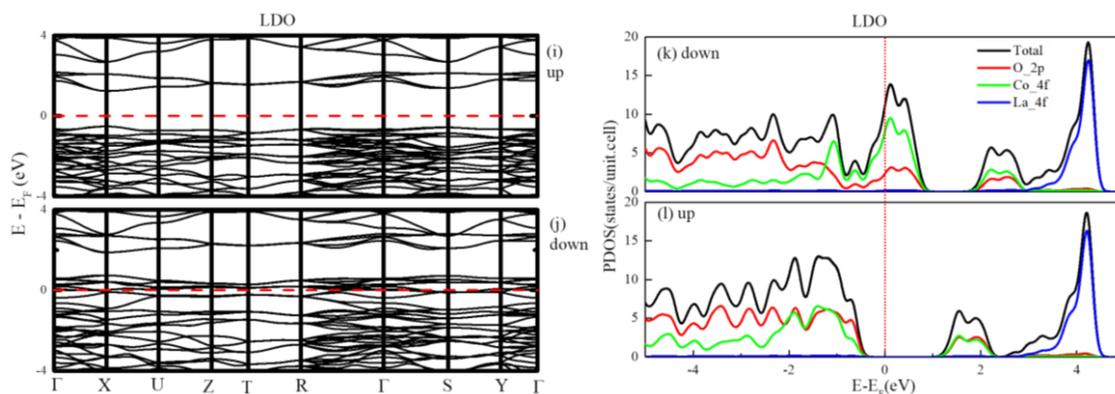


Figura 23 Para a perovskita LDO (a) estrutura de bandas para spin up e spin down e (b) PDOS para spin up e spin down

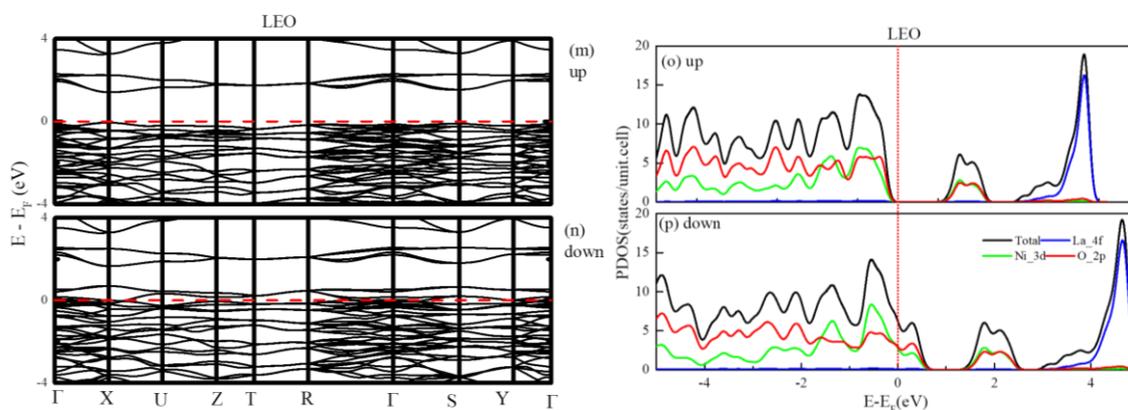


Figura 24 Para a perovskita LEO (a) estrutura de bandas para spin up e spin down e (b) PDOS para spin up e spin down

Na tabela 22 podemos observar os valores calculados neste trabalho e os reportados na literatura. Os valores contendo um asterisco ao lado corresponde aos obtidos neste trabalho. Para o LaCrO_3 a literatura indica um comportamento semicondutor apresentando valores médios de 1.7 eV para spin up e 2.5 eV para spin down, enquanto que o calculado neste trabalho apresenta um comportamento metálico em ambas orientações. Para o LaMnO_3 apresenta um comportamento metálico para spin up e semicondutor com o gap de 2.2 eV para spin down[73]. Mas também apresenta comportamento condutor tanto para spin up e spin down[73] o mesmo comportamento observado neste trabalho. A perovskita LaFeO_3 apresenta um comportamento metálico para spin up e semicondutor para spin down com o valor de gap de 1.39 eV[74] e comportamento semicondutor em ambas as orientações de spin com valor de 2.04 eV [75]. Também apresentou um comportamento semicondutor para spin up com o valor de gap de 1.21 eV e metálico para spin down [76]. Para essa perovskita o comportamento

observado foi de semicondutor tanto para spin up e spin down com os valores de 1.89 eV e 0.48 eV, respectivamente. A perovskita de cobalto LaCoO_3 apresentou um comportamento semicondutor para ambas orientações de spin up e down com valores de 3 eV e 1 eV [77], respectivamente, assim como os valores de 0.97eV para as ambas orientações[73]. Neste trabalho os valores obtidos foram de 1.75eV para spin up e um comportamento metálico para spin down. Para o LaNiO_3 o comportamento observado na literatura é metálico em ambas as orientações de spin[73] [78] e comparado com o obtido neste trabalho foi metálico para spin down e semicondutor para spin up com o valor de gap de 1.47eV.

Tabela 22 Valores de gap e a referência reportada literatura referenciada ao lado com colchetes em negrito e os valores calculados neste trabalho indicados com asteriscos.

Perovskita	LaCrO_3		LaMnO_3		LaFeO_3		LaCoO_3		LaNiO_3	
	UP	DOWN	UP	DOWN	UP	DOWN	UP	DOWN	UP	DOWN
eV	2.1[73]	2.7[73]	M[73]	2.2[73]	M [74]	1.39 [74]	3[77]	1[77]	M[78]	M[78]
	1.1[76]	3[76]	M[76]	M[76]	2.04 [75]	2.04 [75]	0.97[73]	0.97[73]	M[73]	M[73]
	1.97[73]	1.97[73]			1.21 [76]	M [76]				
					2.3[73]	M[73]				
	M*	M*	M*	M*	1.89*	0.48*	1.75*	M*	1.47*	M*

Na Tabela 23 apresenta os parâmetros de rede utilizada para todas as perovskitas LAO, LBO, LCO, LDO e LEO. Os parâmetros de rede são do cif da estrutura obtida experimentalmente. A estrutura é ortorrômbica com o grupo espacial $Pnma$. Os parâmetros de rede são a, b e c. Podemos observar que na literatura além dos parâmetros de rede serem diferentes que podem ser observados que apresentam diferença na estrutura de bandas, mas também é utilizado o GGA+U que não é utilizada neste trabalho. Para todas as perovskitas os parâmetros de rede utilizados foram referentes da estrutura experimental, conforme a Tabela 23 apresenta. Para todas as outras perovskitas indicadas na tabela para o valor de a apresentam valores maiores, para a estrutura referente a este trabalho o valor é de 5.45Å, enquanto que o maior valor para o parâmetro a é indicado pela perovskita LaCrO_3 com $a=5.6$ Å. O valor para a mais aproximado é da perovskita LaFeO_3 com $a=5.55$ Å. Para b o valor para LaXO_3 que corresponde a deste trabalho apresenta o valor de $b=7.76$ Å, sendo o menor valor para

esse parâmetro o da perovskita LaMnO_3 com $b=7.67 \text{ \AA}$ e para a perovskita LaFeO_3 a de maior valor com $b=7.85 \text{ \AA}$. Para o parâmetro c o maior valor apresentado é referente a perovskita LaFeO_3 e menor valor para a perovskita LaMnO_3 com $c=5.53 \text{ \AA}$, enquanto que o utilizado para este trabalho foi de $c=5.51 \text{ \AA}$. Com isso podemos observar uma diferença notável entre os parâmetros de rede reportado na literatura e o parâmetro utilizado neste trabalho.

Tabela 23 Parâmetros de rede reportado na literatura para as perovskitas com um único metal e da estrutura experimental de alta entropia LaXO_3 deste trabalho

Perovskita	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Ref.
LaCrO_3	5.607	7.881	5.562	[76]
LaMnO_3	5.72	7.67	5.53	[79]
LaFeO_3	5.5549	7.8549	5.5663	[80]
LaXO_3	5.45670	7.76860	5.51780	Este trabalho

Perovskita de média entropia com os mesmos elementos metálicos Cr, Mn, Fe, Co e Ni

Para representar teoricamente a estrutura de alta entropia $\text{La}(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$, é necessário calcular uma supercélula com o total de 160 átomos. Apesar de ser uma abordagem mais precisa, ela exige um elevado custo computacional. Por outro lado, para descrever a estrutura de média entropia $\text{La}(\text{Cr}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.25})\text{O}_3$, requer apenas 20 átomos. Assim, neste trabalho, optou-se por focar nos cálculos de estruturas de média entropia, incluindo a perovskita sintetizada experimentalmente e outras estruturas de média entropia derivadas dos metais precursores utilizados.

Para uma análise da estrutura perovskita de média entropia 5 arranjos e suas 120 diferentes permutações para a estrutura LaXO_3 foram construídos. O objetivo é determinar se algum dessas permutações apresenta uma estrutura preferencial, o que resultaria em uma energia significativamente maior em módulo. No entanto, foi constatado que todos as permutações apresentam energias próximas, como mostrado na Figura 25, onde cada ponto representa uma possibilidade de permutação e cada cor representa um arranjo. Então, pode-se observar nesta figura, a energia total média de

cada arranjo e de cada permutação dentro dos arranjos. Lembrando que A=Cr, B=Mn, C=Fe, D=Co, E=Ni, o arranjo **ABCD**, representado na cor vermelha na Figura 25, apresenta a energia total média em módulo em torno de **3580 Ry**, **ABCE** (cor preta) em **3610 Ry**, **ABED** (cor verde) em **3675 Ry**, **EBCD** (cor azul) em **3760 Ry** e **AECD** (cor ciano) em **3720 Ry**. A comparação entre as energias de cada arranjo foi necessária para verificar se havia alguma estrutura preferencial. Feito isso, é possível agora observar como o comportamento dos elementos terras-raras, metal e oxigênio contribuem para a magnetização total e por átomo de cada permutação.

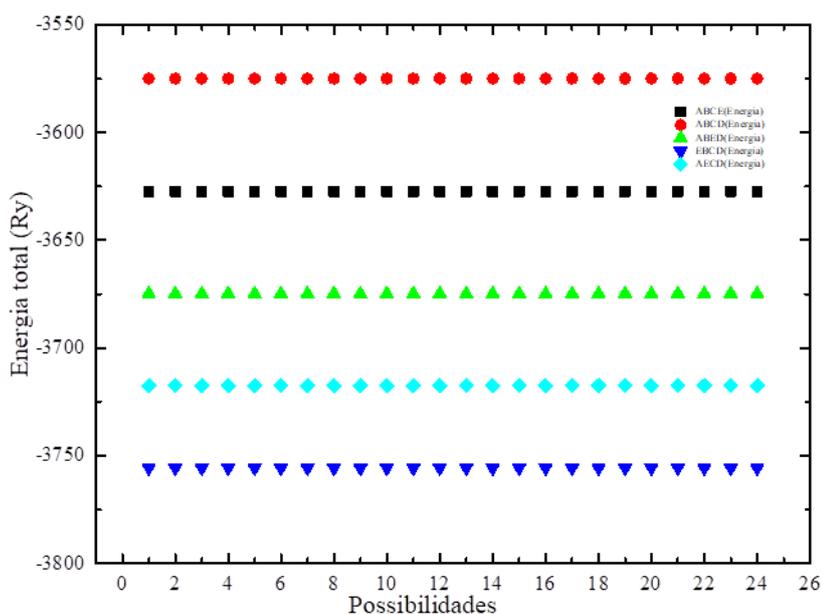


Figura 25. Energia das possibilidades

Na tabela 24 é apresentada a energia total de cada uma das permutações de cada arranjo principal.

Tabela 24 Energia total de cada uma das permutações de cada arranjo principal

Permutações	Arranjos (Ry)				
	ABCD	ABCE	ABED	EBCD	AECD
1	-3574.9241	-3627.3527	-3674.7538	-3755.7631	-3717.4767
2	-3574.9116	-3627.3496	-3674.7623	-3755.763	-3717.4654
3	-3574.9384	-3627.3625	-3674.7702	-3755.7657	-3717.4839
4	-3574.9217	-3627.35	-3674.762	-3755.7365	-3717.4831
5	-3574.9373	-3627.3626	-3674.7672	-3755.7657	-3717.4717
6	-3574.9241	-3627.3499	-3674.7507	-3755.7609	-3717.4748
7	-3574.9192	-3627.3496	-3674.7623	-3755.763	-3717.4834
8	-3574.9349	-3627.3527	-3674.7568	-3755.7622	-3717.4763
9	-3574.9241	-3627.3626	-3674.7672	-3755.7658	-3717.48
10	-3574.9373	-3627.3499	-3674.7522	-3755.7687	-3717.4755
11	-3574.9241	-3627.3625	-3674.7703	-3755.7555	-3717.4816

12	-3574.8436	-3627.35	-3674.7631	-3755.7627	-3717.4861
13	-3574.9217	-3627.3526	-3674.7661	-3755.7627	-3717.4911
14	-3574.9252	-3627.3526	-3674.7705	-3755.7678	-3717.4814
15	-3574.9241	-3627.3499	-3674.7567	-3755.7323	-3717.4817
16	-3574.9372	-3627.3626	-3674.7672	-3755.7667	-3717.4817
17	-3574.9241	-3627.3526	-3674.7571	-3755.7646	-3717.479
18	-3574.9216	-3627.3495	-3674.7656	-3755.7664	-3717.4867
19	-3574.9127	-3627.3499	-3674.7518	-3755.7596	-3717.4748
20	-3574.7912	-3627.3626	-3674.7672	-3755.7555	-3717.4777
21	-3574.9187	-3627.35	-3674.762	-3755.7434	-3717.4661
22	-3574.9349	-3627.3625	-3674.7703	-3755.7616	-3717.4815
23	-3574.9216	-3627.3496	-3674.7629	-3755.7609	-3717.4807
24	-3574.9241	-3627.3527	-3674.7538	-3755.764	-3717.4772

Magnetização total e por átomo das configurações

A Figura 26 (a) mostra que a magnetização total do sistema é em torno de 5.50 Bohr mag/cell. Entre as 24 possibilidades, existem duas permutações (DBAC e ACBD) que se distanciam desse valor médio. Ao observarmos que algumas possibilidades apresentam um valor muito próximo um do outro na magnetização total, foi necessário observar a magnetização por átomo e como cada um contribui para a magnetização total. A Figura 26 (b) apresenta os valores médios de magnetização por átomo apenas dos metais. Os átomos de La e O apresentam o valor aproximadamente igual a zero. Os átomos apresentam um valor de magnetização médio entre si, o átomo de Co aproximadamente -1 Bohr mag/cell, o átomo de Cr em 0,25 Bohr mag/cell, para Mn em 2.5 Bohr mag/cell e o Ferro em 2.0 Bohr mag/cell. Através da magnetização por átomo, observamos dois valores para o átomo de Ferro: 1.32 Bohr mag/cell e 1.94 Bohr mag/cell, que se distanciam do seu valor médio. Esses valores pertencem aos sistemas DBAC e ACBD, o que justifica a diferença na magnetização total deles. Para o cálculo da estrutura de bandas, a permutação escolhida foi o próprio ABCD, apesar de que pode-se escolher qualquer uma das permutações que apresentam o valor de energia total

próxima de 5.50 Ry, com exceção das permutações DBAC e ACBD.

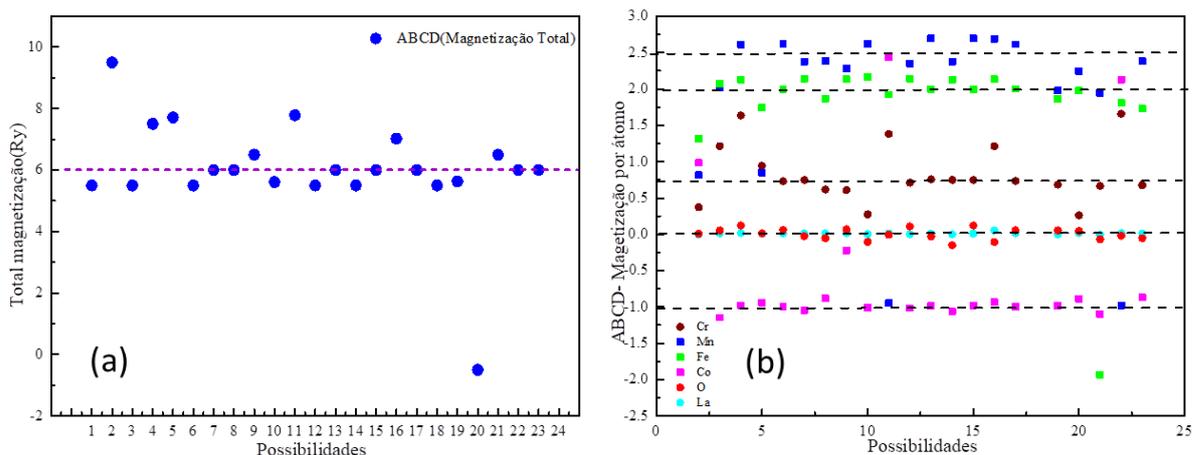


Figura 26. (a) Magnetização total das permutações do arranjo ABCD; (b) Magnetização por átomo das permutações do arranjo ABCD.

Na Figura 27, apresenta-se a magnetização total de cada permutação e a contribuição de cada átomo. A Figura 27 (a) apresenta o comportamento magnético total do arranjo **EBCD** (Ni-Mn-Fe-Co), que apresenta duas tendências de magnetização. A primeira entre 8-10 Bohr mag/cell, a segunda entre 2-5,5 Bohr mag/cell. Quando se observa a Figura 27 (b), os átomos de La, O e Ni apresentam o comportamento aproximadamente nos valores de magnetização igual a zero. Na faixa amarela é possível observar o valor médio para o átomo de Mn de 2.20 Bohr mag/cell sendo, 4 permutações que destoam das outras 20, mas apresenta o valor médio simétrico oposto de -2.20 Bohr mag/cell. Os dois metais de transição restantes também apresentam combinações que diferem do valor médio da maioria das combinações, mas que essas combinações fora da tendência também apresentam um valor médio oposto simétrico de 2.17 Bohr mag/cell e 1.43 Bohr mag/cell para o Fe e Co, respectivamente.

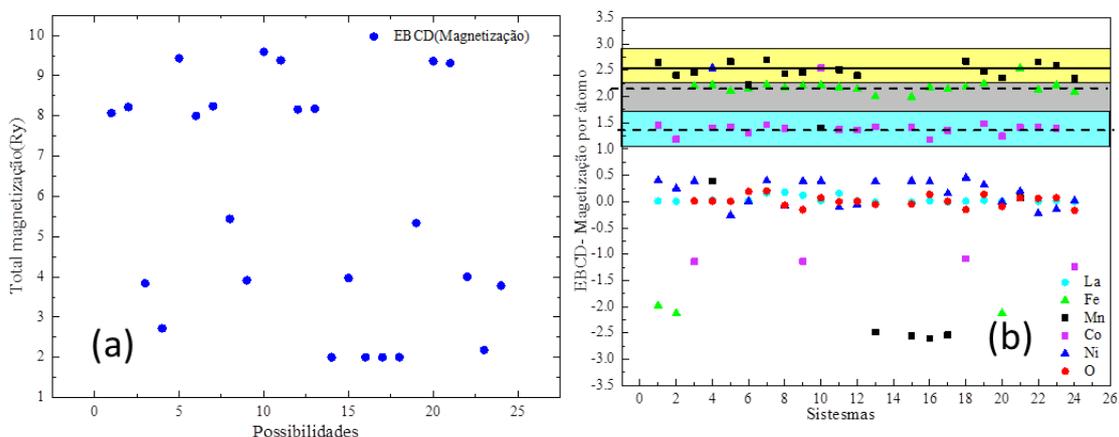


Figura 27. (a) Magnetização total das permutações do arranjo EBCD; (b) Magnetização por átomo das permutações do arranjo EBCD legenda

A Figura 28 (a) apresenta o comportamento de magnetização total para o arranjo ABCE, o qual apresenta duas linhas de tendências bem evidentes: a primeira indicada com a linha vermelha em torno de 9 Ry e a segunda em 7 Ry, como indica a linha na cor azul, onde também a maioria das permutações do arranjo ABCE, totalizando 17 sistemas neste valor. Para o arranjo ABCE, foi escolhida a permutação que esteja presente na linha de tendência em azul, em que representa o comportamento da maioria das permutações do arranjo ABCE. Na figura 28 (b) pode ser vista a magnetização por átomo e são destacadas três áreas na cor amarela, cinza e lilás. Na área amarela é possível observar que o átomo de Cr não apresenta valores aleatórios sem seguir uma tendência como a maioria apresenta em torno de 0.4 Bohr mag/cell. Isso acontece para as nove primeiras permutações. Na área cinza todos os átomos apresentam um comportamento padrão entre si, sendo que de modo geral não apresentam grandes diferenças entre si. Para o átomo de Mn o valor médio é de 2.6 Bohr mag/cell, átomo de Fe de 2.25 Bohr mag/cell, o átomo de Ni apresenta um valor médio aproximadamente igual a zero, comportamento que se repete para os átomos de La e O. Na área na cor lilás destaca-se os valores para os átomos de Ni e Cr acima de 2 Bohr mag/cell. Mostrando onde há valores muito além do valor médio. Para o arranjo ABCE, a permutação escolhida leva o mesmo nome do arranjo, **ABCE**.

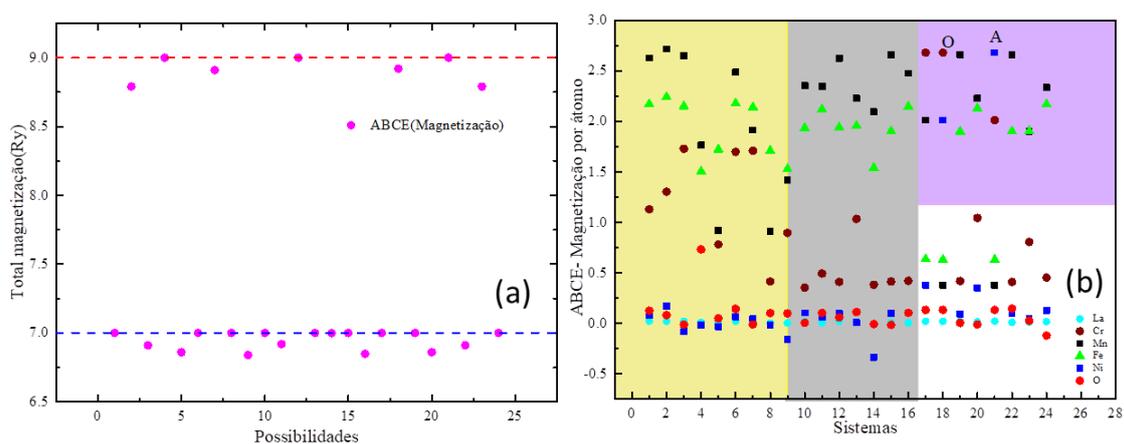


Figura 28 a) Magnetização total das permutações do arranjo ABCE; (b) Magnetização por átomo das permutações do arranjo ABCE

A figura 29 (a) apresenta a magnetização total das permutações que o arranjo AECD e magnetização por átomo de cada permutação. Em média a magnetização total é de 4.24 Bohr mag/cell. As permutações CDEA e ACDE são os que apresentam os valores distantes da média de 0.18 Bohr mag/cell e 6.99 Bohr mag/cell,

respectivamente. Na figura 29 (b) a magnetização por átomo destaca duas regiões no gráfico nas cores bege e amarela. Na região na cor bege é destacado o comportamento do átomo de Ferro que apresenta duas tendências de valores em torno de 2.0 Bohr mag/cell e seu oposto simétrico -2.0 Bohr mag/cell, mas em módulos iguais. Na região de cor amarela, o átomo de Cr, a sua magnetização por átomo é em torno de -0.25 Bohr mag/cell e que na região na cor bege apresentou também um valor simétrico e igual em módulo. O átomo de Ni de modo geral apresentou um valor médio em aproximadamente igual a zero e o átomo de Co em torno de 1.25 Bohr mag/cell apresentando o valor distante em torno de -1 Bohr mag/cell em apenas uma permutação. Como a magnetização apresentou em módulo valores iguais, qualquer uma das permutações pode ser escolhido para representar o arranjo AECD, sendo a escolha a permutação CEDA.

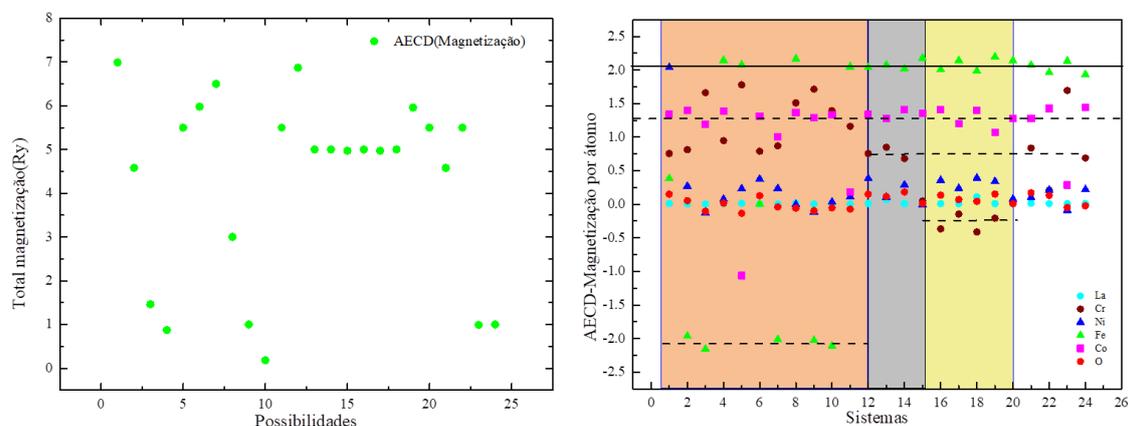


Figura 29 a) Magnetização total das permutações do arranjo AECD; (b) Magnetização por átomo das permutações do arranjo AECD

Na figura 30 (a) apresenta a magnetização total do arranjo ABED e a magnetização por átomo. Para a magnetização total média em torno de 8.97 Ry. Onde quatro sistemas apresentam valores distantes, esses sistemas são ADBE, ADEB, DBEA e EDAB. Sendo esses a não serem escolhidos para representar a estrutura o arranjo ABED. Na Figura 30 (b) apresenta a magnetização por átomo. Onde os átomos Mn, Co, La e O apresentam um valor médio aproximadamente igual a zero. Para o átomo de Ni o valor médio de magnetização é de 1.2 Bohr mag/cell e o átomo de Cr em torno de 2.5 Bohr mag/cell. O que mostra que para o arranjo ABED os átomos que contribuem de modo significativo para a magnetização total é o átomo de Ni e Cr.

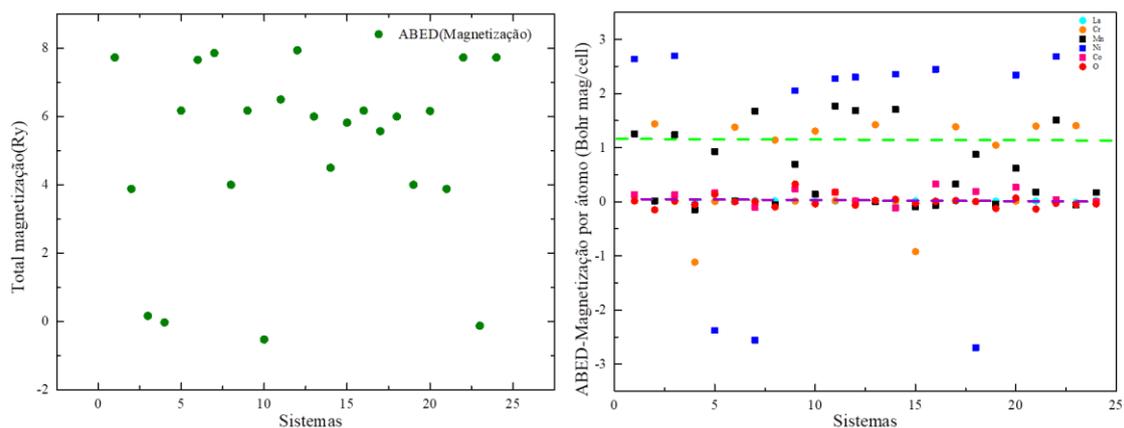


Figura 30(a) Magnetização total das permutações do arranjo ABED; (b) Magnetização por átomo das permutações do arranjo ABED.

A partir da energia total, magnetização total e por átomo será apresentada as permutações escolhidas de cada um dos arranjos. A tabela 25 apresenta essas permutações, que serão discutidas a seguir. Cada arranjo exibe uma energia total média, magnetização total média e magnetização média por átomo. As permutações de cada arranjo que apresentam esses valores médios são consideradas representativas. As escolhas estão tabeladas e serão detalhadamente discutidas a seguir. Após a seleção das permutações, foram realizados os cálculos de estrutura de bandas e de PDOS.

Tabela 25 Permutações escolhidas para o cálculo da estrutura de bandas e PDOS.

Arranjo	Permutação escolhida	Energia total média do arranjo
ABCD	ABCD	14.2970 Ry
ABCE	ABCE	13.0039 Ry
ABED	BDAE	12.9343 Ry
EBCD	EBCD	13.7787 Ry
AECD	CEDA	13.0276 Ry

Estrutura de bandas das permutações ABCD, ABCE, BDAE, EBCD e CEDA

Nas Figuras 31 (a) e (b), observamos a estrutura de bandas da permutação ABCD para spin up e spin down, respectivamente. Em spin down, a permutação apresenta o comportamento condutor, ao contrário para spin up que apresenta o comportamento semicondutor e a energia do gap é de gap indireto (X-S) com valor de aproximadamente 0.98 eV. As Figuras 32 (a) e 32 (b) apresentam a estrutura de bandas

para spin up e spin down para a permutação EBCD. Em ambas, essa permutação apresenta caráter condutor. O mesmo acontece com a permutação BDAE, como podemos observar nas Figuras 32 (a) e 32 (b). Para a permutação ABCE na Figura 34 (a) apresenta a estrutura de bandas para spin up, onde podemos observar o comportamento condutor. Na Figura 34 (b) apresenta a configuração para spin down, indicando que a permutação ABCE apresenta um comportamento semiconductor com o valor de gap de 0.52eV . Na Figura 35 (a) apresenta a estrutura de bandas da permutação CEDA e que seu comportamento para spin up e Figura 35 (b) spin down é condutor.

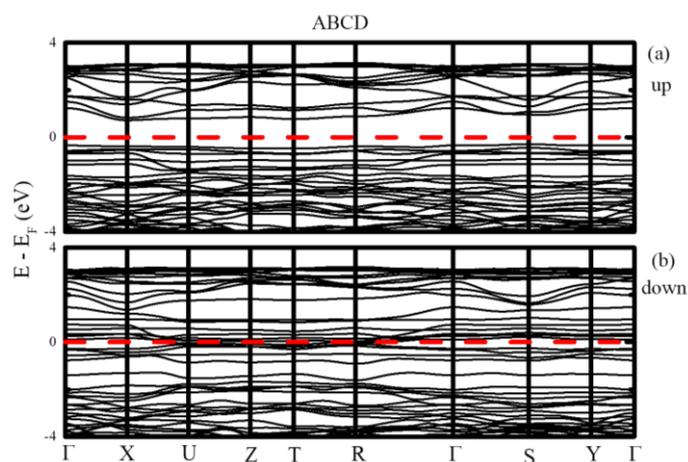


Figura 31 Estrutura de bandas da permutação ABCD (a) spin up e (b) spin down

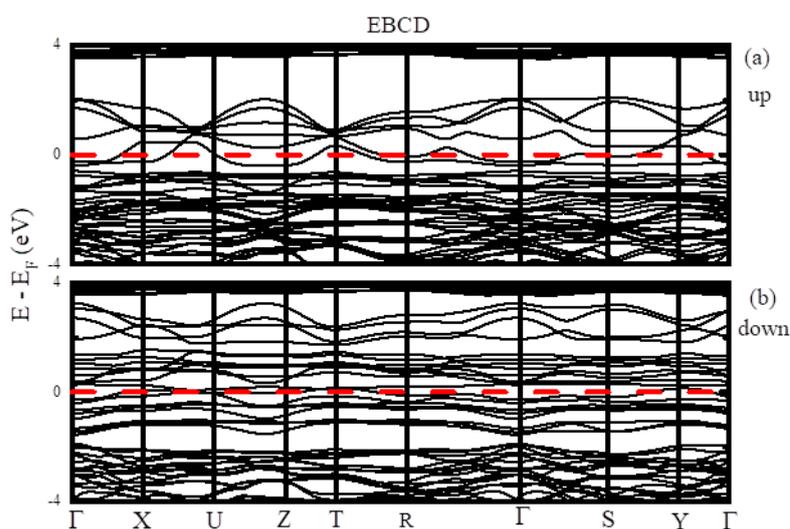


Figura 32 Estrutura de bandas da permutação EBCD (c) spin up e (d) spin down

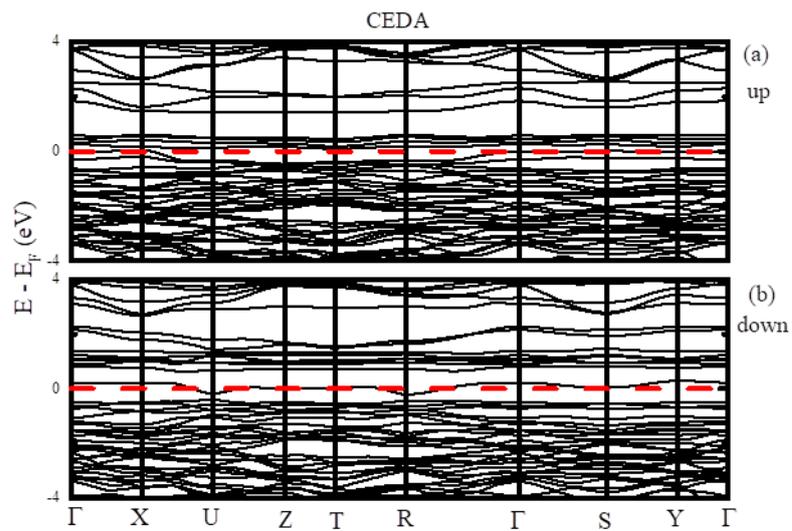


Figura 33 Estrutura de bandas da permutação CEDA (a) spin up e (b) spin down

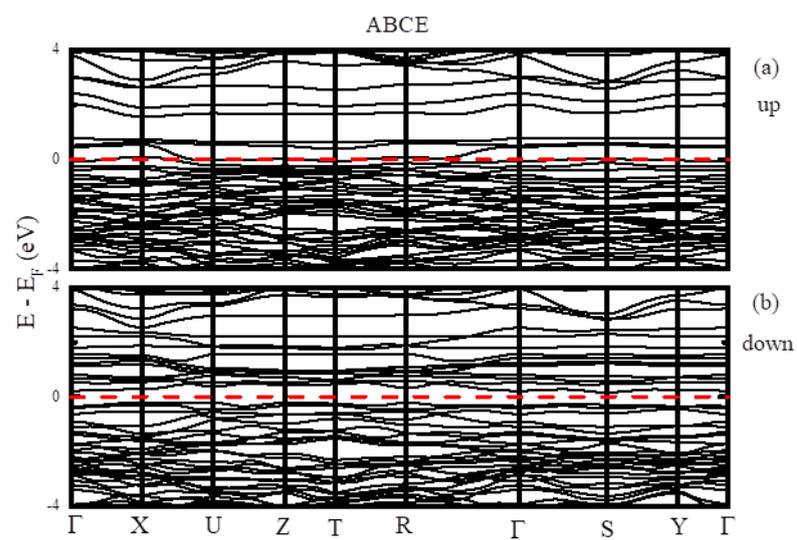


Figura 34 : Estrutura de bandas da permutação BDAE (a) spin up e (b) spin down

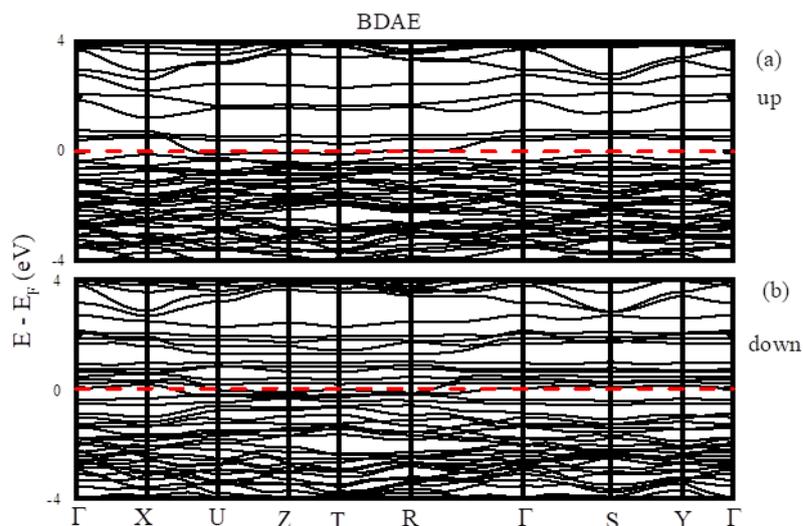


Figura 35 Estrutura de bandas da permutação BDAE (a) spin up e (b) spin down

As permutações quando comparadas entre si é possível observar que as permutações EBCD, CEDA e BDAE apresentam o mesmo comportamento metálico. As permutações ABCD e ABCE apresentam comportamento semicondutor em uma das orientações, spin up para a permutação ABCD e spin down para a permutação ABCE.

A permutação ABCD – $\text{La}(\text{Cr}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25})\text{O}_3$ – é comparada com as perovskitas simples LaCrO_3 , LaMnO_3 , LaFeO_3 e LaCoO_3 , as que contém os átomos correspondentes a permutação. O mesmo será feito para as outras permutações. O comportamento da permutação ABCD se assemelha a perovskita simples LaCoO_3 que também apresenta caráter condutor para spin down e semicondutor para spin up. Enquanto que para as outras perovskitas apresentam comportamento metálico (LaCrO_3 e LaMnO_3) e semicondutor em ambas as bandas (LaFeO_3). A permutação EBCD – $\text{La}(\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25})\text{O}_3$ apresenta um comportamento metálico que entre os átomos metálicos se assemelha a perovskita LaMnO_3 que apresenta o mesmo comportamento para ambos os spins. Apesar das perovskitas LaFeO_3 e LaNiO_3 apresentarem comportamento metálico para spin down, mas apresentam comportamento semicondutor para spin up.

A permutação $\text{La}(\text{Cr}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.25})\text{O}_3$ correspondente a permutação ABCE apresenta um comportamento metálico para spin up e semicondutor para spin down. Dentre as perovskitas simples correspondentes a única que apresenta gap para spin down é a perovskita LaFeO_3 . O comportamento metálico para spin up há

contribuição das outras perovskitas LaCrO_3 e LaMnO_3 . Sendo a perovskita LaNiO_3 a que apresenta a menor contribuição para a permutação. A permutação CEDA – $\text{La}(\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Cr}_{0.25})\text{O}_3$ – a perovskita LaCrO_3 apresenta o comportamento predominante da permutação, com o comportamento metálico para spin up e spin down. A perovskita de LaFeO_3 apresenta o comportamento semicondutor para ambos os spins, logo a contribuição é a que não apresenta uma contribuição significativa. A permutação BDAE – $\text{La}(\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Cr}_{0.25}\text{Ni}_{0.25})\text{O}_3$ – apresenta seu comportamento metálico para ambas as orientações de spin assim como a perovskita LaMnO_3 e LaCrO_3 . Desse modo é possível observar que para todas as permutações existe entre uma e duas perovskitas simples que predominam o comportamento metálico ou semicondutor. Nenhuma das permutações apresentou comportamento semicondutor em ambos os spins como é observado para a perovskita LaFeO_3 . Na Tabela 26 é possível observar a comparação tabelada das permutações e a perovskita monoatômica que corresponde ao comportamento predominante em relação as permutações. O comportamento metálico ou semicondutor para spin up e down também são informados.

Tabela 26 Comparação das perovskitas monoatômicas com as permutações ABCD, EBCD, ABCE, ABCE, CEDA e BDAE.

Permutação	Perovskita	Perovskita monoatômica	Spin up	Spin down
ABCD	$\text{La}(\text{Cr}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25})\text{O}_3$	LDO - LaCoO_3	0.98 eV	M
EBCD	$\text{La}(\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25})\text{O}_3$	LBO - LaMnO_3	M	M
ABCE	$\text{La}(\text{Cr}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.25})\text{O}_3$	LBO - LaMnO_3 , LAO - LaCrO_3 e LCO - LaFeO_3	M	0.52eV
CEDA	$\text{La}(\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Cr}_{0.25})\text{O}_3$	LAO - LaCrO_3	M	M
BDAE	$\text{La}(\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Cr}_{0.25}\text{Ni}_{0.25})\text{O}_3$	LBO - LaMnO_3 e LAO -	M	M

Após analisar o comportamento das permutações em relação as perovskitas monoatômicas, é possível fazer uma comparação entre as próprias permutações. Existem três permutações que apresentam comportamento metálico para ambas orientações que são as perovskitas EBCD, CEDA e BDAE. Apenas uma apresenta o comportamento semicondutor para spin up com o valor de 0.98 eV e metálico para spin down a permutação ABCD. A permutação ABCE apresenta o spin up metálico e semicondutor para spin down com gap de 0.52 eV.

PDOS das permutações ABCD, ABCE, BDAE, EBCD e CEDA

Na figura 36 (a) apresenta o PDOS da permutação ABCD para spin up e na Figura 36 (b) o PDOS para spin down. Para spin up, o PDOS o sistema é semicondutor, logo, na energia de fermi, não há contribuição de nenhum os metais. O orbital 4f do Lantânio não contribui para o caráter condutor da permutação ABCD, seu orbital apresenta um valor em torno de 4eV indicado na cor azul. Para spin down, as contribuições dos orbitais 3d dos quatro metais (Cr, Fe, Co e Mn) são aproximadamente equivalentes na energia de fermi.

Para o EBCD a Figura 37 (a) apresenta a contribuição dos orbitais 3d dos metais, 3p do O e 4f do átomo de La. Na região de energia de fermi, os átomos de Fe e Co são os que contribuem significativamente para a estrutura de bandas spin up, sendo a maior contribuição do átomo de Fe. Na Figura 37 (b) apresenta o PDOS para spin down. Na região de spin-down os átomos de Fe, Ni e Co contribuem quase que igualmente na região de fermi.

Na Figura 38 apresenta o PDOS para a permutação ABCE. Na Figura 38 (a) para spin up, próximo da energia de fermi os átomos de Ni e Cr e seus orbitais 3d contribuem com para o comportamento condutor. Na figura 38 (b) o PDOS apresenta uma banda estreita na região da energia de fermi, sem nenhuma contribuição dos átomos nesta região. O que está de acordo com o comportamento semicondutor da permutação ABCE.

Na figura 39 (a) apresenta o PDOS para spin up da permutação BDAE e que na energia de fermi é possível observar que todos os metais que constituem a permutação

BDAE: Co, Mn, Cr e Ni contribuem significativamente para o seu comportamento condutor. Acontece de maneira semelhante para spin down como pode-se observar na Figura 39 (b) para spin down.

Na Figura 40 (a) e Figura 40 (b) apresentam o PDOS para a permutação CEDA para spin down e spin up respectivamente. Para spin up em torno da energia de fermi os orbitais que contribuem para o comportamento condutor são os metais Cr, Co, Fe e Ni, mostrando que todo o metal presente na permutação CEDA contribuem de modo significativo para a sua característica condutora assim como para spin down.

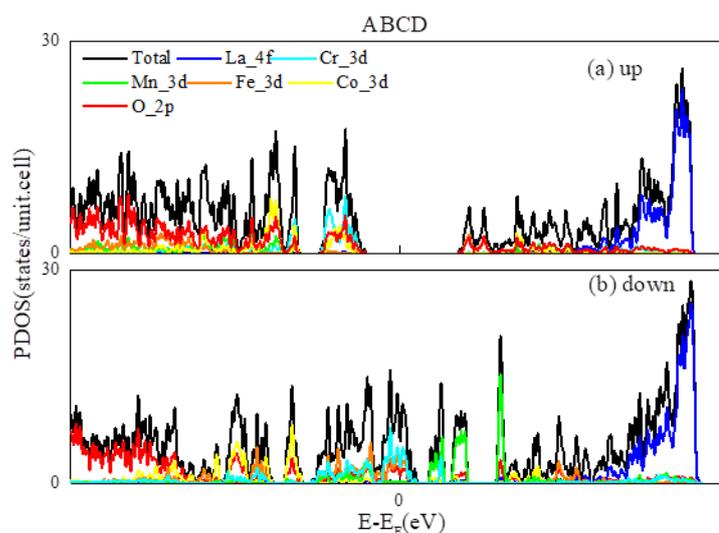


Figura 36 PDOS da permutação ABCD para (a) spin up e (b) spin down

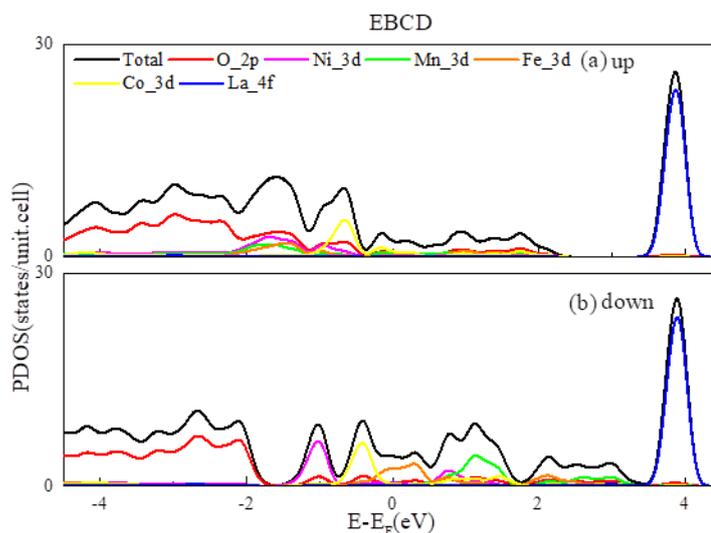


Figura 37 PDOS da permutação EBCD para (a) spin up e (b) spin down

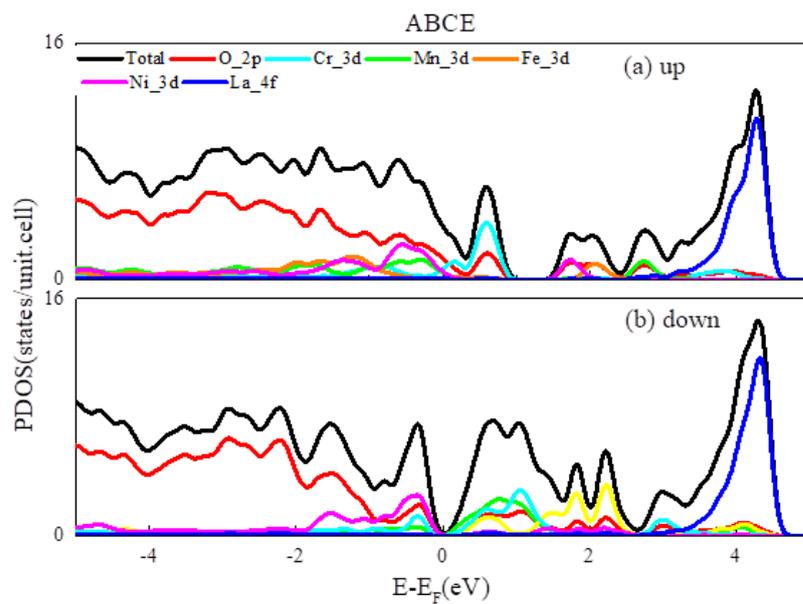


Figura 38 PDOS da permutação ABCE para (a) spin up e (b) spin down

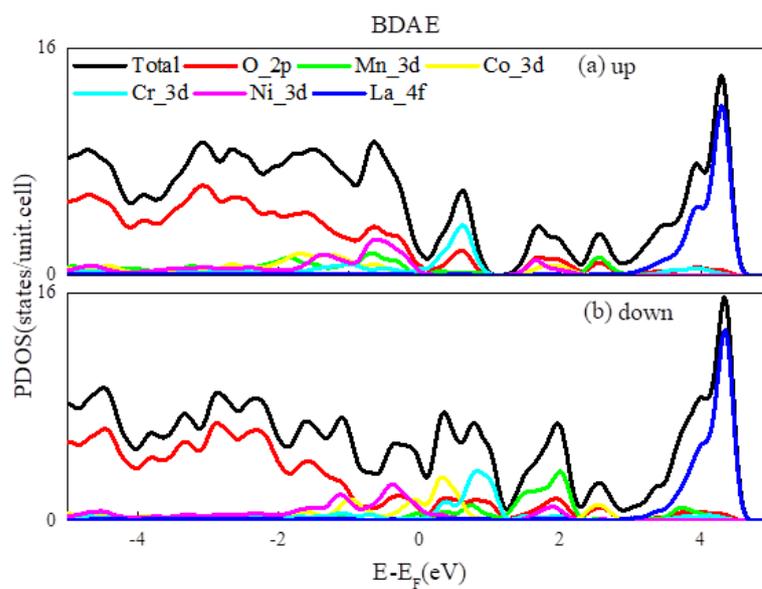


Figura 39 PDOS da permutação BDAE para (a) spin up e (b) spin down

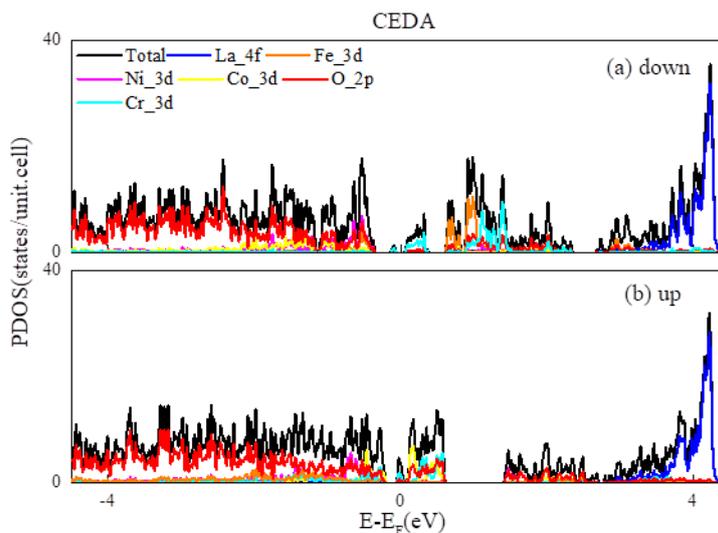


Figura 40 PDOS da permutação CEDA para (a) spin down e (b) spin up

Para a permutação ABCD - $\text{La}(\text{Cr}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25})\text{O}_3$ que para a estrutura de bandas apresentou um comportamento similar a perovskita LDO - LaCoO_3 em que o átomo que corresponde a posição do átomo D (Co) predomina o comportamento semicondutor para spin up e metálico para spin down, a contribuição desse átomo na permutação ABCD não é predominante quando comparamos com os outros átomos presentes. Em torno da energia de Fermi para spin down conforme a Figura 36, o átomo que contribui para o comportamento metálico é o átomo A que corresponde a perovskita de LAO - LaCrO_3 , apesar do LDO também apresentar o comportamento metálico para spin down. Para spin up a permutação ABCD se comporta como a perovskita LDO de maneira geral.

Para a permutação EBCD - $\text{La}(\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25})\text{O}_3$ o comportamento metálico para ambas as orientações de spins visualizadas na estruturas de bandas tem como o átomo B (Mn) da perovskita LBO - LaMnO_3 na Figura 37, correspondente ao PDOS para spin up é possível observar a contribuição do orbital 3d do átomo Mn, porém ela é comparável com a contribuição do orbital 3d do átomo de D (Co). Para spin down há maior contribuição dos orbitais 3d de Fe (C) e Co (D), enquanto que do átomo de Mn tem maior contribuição em torno de 1eV do que na energia de Fermi. Apesar do comportamento observado na estrutura de bandas ser semelhante ao da perovskita LBO, o PDOS apresenta que não há predominância do átomo de Mn para o caráter metálico e são ou aproximadamente iguais ao Mn ou não há contribuição significativa na energia de fermi, como observado para spin down.

A permutação ABCE – $\text{La}(\text{Cr}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.25})\text{O}_3$ antes visto na estrutura de bandas de modo geral uma perovskita monoatômica não representa o comportamento geral desta permutação, mas separadamente é possível observar que para spin up os orbitais do átomos A (Cr) e B(Mn) contribuem de maneira significativa para o comportamento metálico, mas quando observamos o PDOS observamos uma predominância na contribuição do orbital 3d do átomo de Cr. Para spin down para estrutura de bandas o comportamento foi semelhante a perovskita de LCO – LaFeO_3 que é semicondutor.

A permutação BDAE – $\text{La}(\text{MnCoCrNi})\text{O}_3$ para a estrutura de bandas apresentou de modo geral o comportamento semelhante as perovskitas LAO- LaCrO_3 e LBO- LaMnO_3 que apresentam seu caráter metálico para ambas as orientações de spins. Quando observamos a Figura 39, o pdos de spin up podemos observar que o orbital do átomo de Cr é predominante e a sua contribuição em torno da energia de fermi. Enquanto que o átomo de Mn quase não contribui para o comportamento metálico. Na Figura 39 em que apresenta o PDOS para spin down é possível observar que em torno da energia de fermi há maior contribuição dos átomos de Co e Ni. Apesar de maneira geral o comportamento metálico na estrutura de bandas ser semelhante das perovskitas com os átomos Mn e Cr, no PDOS podemos observar que são outros átomos que contribuem de maneira significativa para spin down enquanto que para spin up é notável a contribuição do átomo de Cr.

Para a permutação CEDA- $\text{La}(\text{FeNiCoCr})\text{O}_3$ o comportamento geral na estrutura de bandas é semelhante ao da perovskita LAO – LaCrO_3 . O PDOS para essa permutação. Na Figura 40, observamos que para spin down tem maior contribuição do orbital 3d do Cr e comparável a essa contribuição o orbital 2p do oxigênio, enquanto que para spin up a contribuição em torno da energia de fermi é tanto de orbital 3d do Cr, do orbital 2p do átomo de oxigênio como do orbital 3d do átomo de Fe.

Fazendo a comparação entre eles podemos observar que a contribuição do orbital 2p do oxigênio é significativo e comparável a contribuição de um metal no caso o Cr e seu orbital 3d para o comportamento condutor apenas para a permutação CEDA. O orbital 4f do átomo de lantânio em todas as permutações apresenta contribuição significativa em torno de 4eV. O átomo de Cr e seu orbital 3d em todas as permutações em que está presente contribui de maneira significativa para o comportamento metálico em ABCD spin down, ABCE para spin up, CEDA para ambas as orientações e BDAE para spin up. O orbital 3d do átomo de Mn em todas as permutações em que o átomo

esteve presente em torno da energia de fermi o átomo não apresentou uma contribuição significativa. O átomo de Fe e seu orbital 3d é presente de maneira a ser notada nas permutações EBCD down e CEDA up. Para o átomo de Co sua contribuição é significativa para BDAE up e EBCD para a mesma orientação. E o orbital 3d do átomo de Ni em todas as as permutações em que este átomo estava presente não houve contribuição significativa em torno da energia de fermi para nenhuma das permutações.

Representação da estrutura magnética dos sistemas

A partir da estrutura obtida por DFT, podemos observar em cada uma das figuras a seguir, uma representação qualitativa das permutações. Os vetores nas cores vermelha e azul representam o módulo, direção e sentido da magnetização de cada átomo. Na Figura 41 (a), pode-se observar a estrutura magnética da permutação ABCD. Os metais Fe, Cr e Mn apresentam magnetização na mesma direção e sentido, apesar do módulo apresentar valores diferentes, como pode ser visto na Tabela 27. Já a magnetização do Co possui sentido contrário (vetor em azul). O átomo de La apresenta o módulo do vetor da magnetização aproximadamente igual a zero, não conseguindo ser observado. A Figura 41 (b) traz a representação da permutação ABCE com os átomos Fe, Mn e Cr. Assim como a permutação ABCD, esses átomos apresentam a magnetização no mesmo sentido e direção. Porém, o átomo de Ni também apresenta o seu valor de magnetização aproximadamente igual a zero, assim como o átomo de La. A Figura 41 (c) apresenta a estrutura da permutação BDAE. Os metais Cr e Ni apresentam o valor de magnetização aproximadamente igual a zero. Desse modo, o vetor que representa essa magnetização não é possível visualizar na figura, mas na Tabela 27 é possível observar o valor de magnetização de cada um desses átomos. Os átomos de Co e Mn apresentam a sua magnetização no mesmo sentido e direção, mas comparando entre eles é possível observar que, em módulo, o átomo de Mn apresenta um valor de magnetização maior que o átomo de Co, contribuindo de maneira significativa para a magnetização total da estrutura quando comparado com o átomo de Co. Na Figura 41 (d), é apresentada a estrutura da permutação EBCD, em que os átomos Mn e Fe apresentam o mesmo sentido e direção, enquanto o átomo de Co apresenta sentido contrário. Esse comportamento é semelhante à permutação CEDA na Figura 41 (e), em que os átomos de Fe e Co apresentam a mesma direção e sentido, e o átomo de Ni no sentido contrário.

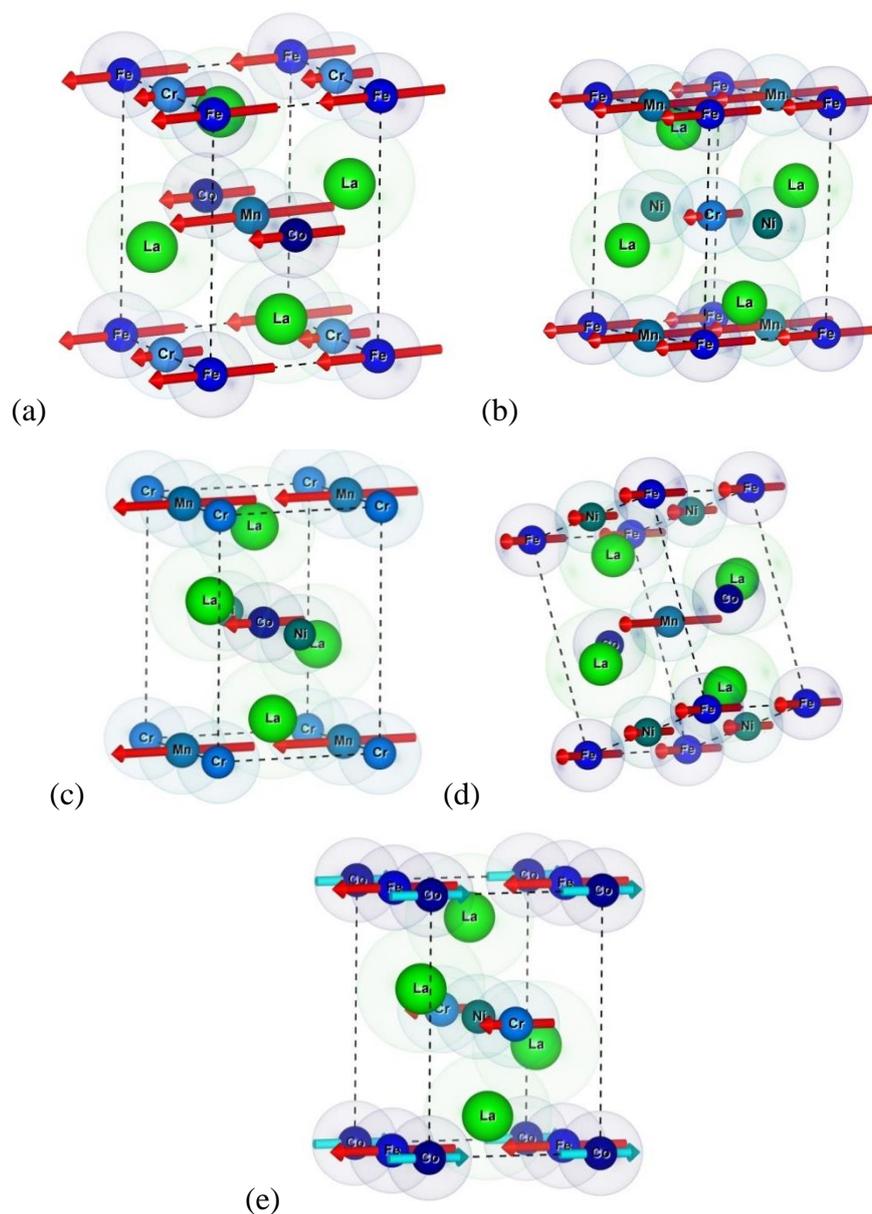


Figura 41 Estrutura magnética das permutações ABCD; (b) ABCE; (c) BDAE; (d) EBCD e (e) CEDA

A tabela 27 apresenta o módulo e sentido da magnetização de cada átomo da figura 41.

Tabela 27 Valores de magnetização por átomo das permutações ABCD, ABCE, BDAE, EBCD e CEDA.

Permutações	Átomo	La	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	O
ABCD		0.0114	0.6746	2.383	1.7288	-0.8695	x	-0.0538
ABCE	Magnetização	0.0027	0.8976	1.4173	1.5285	x	-0.1554	0.0988
BDAE	(μ_B)	0.0118	0.0111	0.692	x	0.2345	2.0506	0.2345
EBCD		0.0124	x	2.6728	2.1791	-1.0855	0.4554	-0.1508

CEDA	0.0163	1.5109	x	2.1668	1.3673	-0.0031	-0.0589
------	--------	--------	---	--------	--------	---------	---------

Ao comparar a magnetização dos átomos de perovskitas contendo um único metal com perovskitas que possuem permutações, observa-se que o átomo de lantânio (La) apresenta valores de magnetização entre 0,0128 e 0,0263. Entretanto, nas perovskitas com permutações de átomos, o mesmo átomo de La exibiu valores entre 0,0027 e 0,0163, indicando uma diminuição nos valores de magnetização.

Para a perovskita LaCrO_3 , o átomo de Cr apresentou uma magnetização de 1,2656. No entanto, as permutações ABCD, ABCE e BDAE exibiram valores de magnetização inferiores a 1,000, enquanto a permutação CEDA apresentou um valor superior, de 1,5109. O átomo de Mn, na perovskita, demonstrou uma magnetização de 2,4098, com valores de magnetização variando entre 1,4173 e 2,6728 nas diferentes permutações.

No caso do átomo de Fe, na perovskita LaFeO_3 , a magnetização foi de 2,1620. Nas permutações, os valores observados foram próximos a esse, com 2,1791 na permutação EBCD e 2,1668 na permutação CEDA. Para o átomo de Co, a magnetização foi de 1,3419, mas nas permutações observou-se uma inversão nos valores, com -0,8695 e -1,0855 para as permutações ABCD e EBCD, respectivamente. A permutação CEDA apresentou um valor aproximado de 1,3673, enquanto a permutação BDAE apresentou um valor inferior, de 0,2345.

Por fim, o átomo de Ni, na perovskita LaNiO_3 , apresentou uma magnetização de 0,4296. Para a permutação EBCD, o valor foi de 0,4554, enquanto para outras permutações os valores variaram entre -0,0031 e 2,0506.

Observa-se que, em algumas permutações, os valores de magnetização dos átomos em perovskitas com um único metal são semelhantes; entretanto, esse comportamento não se repete para todas as permutações.

Conclusões

Nesta tese, foram sintetizados com sucesso os óxidos do tipo LaXO_3 utilizando a técnica de moagem mecânica, as perovskitas de alta entropia $\text{La}(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ e de média entropia $\text{La}(\text{Cr}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.25})\text{O}_3$. A formação da perovskita de alta entropia em fase única foi obtida após tratamento térmico a $400\text{ }^\circ\text{C}$ com o tempo de patamar de 2 horas, enquanto a perovskita de média entropia se formou após 15 horas de moagem, confirmando sua estabilidade em 20 horas. O tamanho médio dos cristalitos da fase de alta entropia foi de aproximadamente 14 nm, enquanto, na estrutura de média entropia, foi de 37,2 nm após 15 horas e 25,5 nm após 20 horas.

A rota de síntese foi bem-sucedida ao utilizar precursores metálicos em jarro de ferro, sendo necessário tratamento térmico apenas para a amostra de alta entropia. A microdeformação das perovskitas foi analisada antes e depois do tratamento térmico. Para a perovskita de alta entropia, antes do tratamento, as deformações foram de 0,39% no eixo X, 0,16 % no Y e 0,40 % no Z, diminuindo para 0,19%, 0,21% e 0,18%, respectivamente, após o tratamento. Na perovskita de média entropia, a deformação após 15 horas foi concentrada no eixo X (0,68%), enquanto, após 20 horas, aumentou para 0,89% no eixo X e aproximadamente 0,28 % nos eixos Y e Z.

A análise UV-Vis foi realizada para determinar o gap experimental da perovskita de alta entropia, que apresentou um gap direto de aproximadamente 3,7 eV. Além disso, foi realizada uma análise teórica da estrutura de média entropia baseada em cinco arranjos estruturais, com energias médias de formação variando entre 3574,91 Ry (ABCD) e 3755,75 Ry (EBCD). O comportamento magnético médio de cada configuração foi calculado, variando de 4,24 a 7,52 Bohr mag/cell.

Para a análise da estrutura de bandas, foram escolhidas cinco permutações que melhor representaram o comportamento energético e magnético médio: ABCD, ABCE, BDAE, EBCD e CEDA. Os valores de gap variaram conforme o spin e a configuração: a permutação ABCD apresentou um gap indireto de 0,98 eV para spin down, enquanto EBCD se mostrou condutora para ambos os spins. ABCE apresentou gap direto de 0,52 eV para spin down, enquanto CEDA e BDAE se comportaram como condutores para ambos os spins.

Esses resultados apresentam a eficácia da rota de síntese adotada, sendo a primeira vez que as perovskitas de alta entropia $\text{La}(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ e de média entropia $\text{La}(\text{Cr}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.25})\text{O}_3$, foram sintetizadas por moagem mecânica. Além disso, o cálculo da estrutura de bandas e a densidade de estados projetada (PDOS) para a perovskita de média entropia $\text{La}(\text{Cr}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.25})\text{O}_3$, evidenciando o seu comportamento eletrônico.

Perspectivas Futuras

Para a caracterização estrutural da perovskita $\text{La}(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$, serão realizadas medidas Raman, permitindo uma análise mais detalhada das ligações e interações atômicas. Para a caracterização eletrônica, serão utilizadas medidas de impedância, que fornecerão informações sobre as propriedades elétricas do material. Além disso, para obter teoricamente a condutividade eletrônica, esta será calculada por meio da teoria do funcional da densidade (DFT). Novos óxidos de alta entropia também podem ser sintetizados, alternando metais e elementos de terras raras, com o objetivo de explorar suas propriedades como por exemplo: $\text{Sm}(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$, $\text{Eu}(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ e $(\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2})\text{XO}_3$ sendo X os metais de transição. Neste trabalho cinco estruturas teóricas foram calculadas e uma sintetizada experimentalmente, $\text{La}(\text{Cr}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.25})\text{O}_3$, as outras quatro estruturas podem ser sintetizadas experimentalmente por moagem mecânica: $\text{La}(\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Cr}_{0.25}\text{Ni}_{0.25})\text{O}_3$, $\text{La}(\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Cr}_{0.25})\text{O}_3$, $\text{La}(\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25})\text{O}_3$ e $\text{La}(\text{Cr}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25})\text{O}_3$.

Referências Bibliográficas

- [1] A. Vorobjova *et al.*, “Electrochemical behaviour of Ti/Al₂O₃/Ni nanocomposite material in artificial physiological solution: Prospects for biomedical application,” *Nanomaterials*, vol. 10, no. 1, 2020.
- [2] A. Sarkar *et al.*, “Rare earth and transition metal based entropy stabilised perovskite type oxides,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, no. 5, pp. 2318–2327, 2018.
- [3] C. T. and S. C. Corey Osos, “High-entropy ceramics.”
- [4] M. J. R. Haché, C. Cheng, and Y. Zou, “Nanostructured high-entropy materials,” *J. Mater. Res.*, vol. 35, no. 8, pp. 1051–1075, 2020.
- [5] A. L. Kozlovskiy and M. V. Zdorovets, “The study of the structural characteristics and catalytic activity of Co/CoCo₂O₄ nanowires,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 191, no. March, p. 107968, 2020.
- [6] E. P. George, D. Raabe, and R. O. Ritchie, “High-entropy alloys.”
- [7] M. A. Almessiere *et al.*, “Correlation between microstructure parameters and anti-cancer activity of the [Mn_{0.5}Zn_{0.5}](Eu_xNd_xFe_{2-2x})O₄ nanoferrites produced by modified sol-gel and ultrasonic methods,” *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 6, pp. 7346–7354, 2020.
- [8] H. Xiang *et al.*, *High-entropy ceramics: Present status, challenges, and a look forward*, vol. 10, no. 3. 2021.
- [9] J. Yan *et al.*, “A high-entropy perovskite titanate lithium-ion battery anode,” *J. Mater. Sci.*, vol. 55, no. 16, pp. 6942–6951, 2020.
- [10] A. Mao, F. Quan, H. Z. Xiang, Z. G. Zhang, K. Kuramoto, and A. L. Xia, “Facile synthesis and ferrimagnetic property of spinel (CoCrFeMnNi)₃O₄ high-entropy oxide nanocrystalline powder,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1194, pp. 11–18, 2019.
- [11] R. Witte *et al.*, “Magnetic properties of rare-earth and transition metal based perovskite type high entropy oxides,” *J. Appl. Phys.*, vol. 127, no. 18, 2020.
- [12] R. Witte *et al.*, “High-entropy oxides: An emerging prospect for magnetic rare-earth transition metal perovskites,” *Phys. Rev. Mater.*, vol. 3, no. 3, pp. 1–9, 2019.
- [13] J. Dąbrowa *et al.*, “An innovative approach to design SOFC air electrode materials: High entropy La_{1-x}Sr_x(Co,Cr,Fe,Mn,Ni)O_{3-δ}(x = 0, 0.1, 0.2, 0.3) perovskites synthesized by the sol-gel method,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, no. 46,

- pp. 24455–24468, 2020.
- [14] X. Li *et al.*, “A medium-entropy perovskite oxide $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ as intermediate temperature solid oxide fuel cells cathode material,” *Ceram. Int.*, vol. 49, no. 18, pp. 30187–30195, 2023.
- [15] C. Shuai *et al.*, “Mechanical Alloying of Immiscible Metallic Systems: Process, Microstructure, and Mechanism,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 23, no. 4, pp. 1–15, 2021.
- [16] S. Głowniak, B. Szcześniak, J. Choma, and M. Jaroniec, “Mechanochemistry: Toward green synthesis of metal–organic frameworks,” *Mater. Today*, vol. 46, no. xx, pp. 109–124, 2021.
- [17] B. B. de Oliveira Neto *et al.*, “Experimental and theoretical characterization of SmAlO_3 perovskite synthesized by mechanical alloying,” *J. Solid State Chem.*, vol. 298, no. March, 2021.
- [18] F. M. de Brito Neto, M. L. Takeno, C. da Costa Pinto, D. M. Trichês, L. Manzato, and S. Michielon de Souza, “Structural and thermal studies of SmNbO_4 polymorphs produced by mechanical alloying,” *Mater. Lett.*, vol. 252, pp. 313–316, 2019.
- [19] C. da Costa Pinto, P. Chaudhuri, A. Ghosh, D. M. Trichês, and S. Michielon de Souza, “Mechanical alloying synthesis of Sm_3NbO_7 defect fluorite and structural characterization by X-ray diffraction, Raman spectroscopy and DFT calculation,” *Ceram. Int.*, vol. 47, no. 7, pp. 8936–8943, 2021.
- [20] E. Menou *et al.*, “Evolutionary design of strong and stable high entropy alloys using multi-objective optimisation based on physical models, statistics and thermodynamics,” *Mater. Des.*, vol. 143, pp. 185–195, 2018.
- [21] Y. Zhang *et al.*, “Microstructures and properties of high-entropy alloys,” *J. Prog. Mater. Sci.*, vol. 61, no. October 2013, pp. 1–93, 2014.
- [22] Y. Zhang *et al.*, “Guidelines in predicting phase formation of high-entropy alloys,” *MRS Commun.*, vol. 4, no. 2, pp. 57–62, 2014.
- [23] R. Z. Zhang and M. J. Reece, “Review of high entropy ceramics: design, synthesis, structure and properties,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 39, pp. 22148–22162, 2019.
- [24] M. C. Gao, P. K. Liaw, J. W. Yeh, and Y. Zhang, “High-entropy alloys: Fundamentals and applications,” *High-Entropy Alloy. Fundam. Appl.*, pp. 1–516,

- 2016.
- [25] A. Sarkar, B. Breitung, and H. Hahn, “High entropy oxides: The role of entropy, enthalpy and synergy,” *Scr. Mater.*, vol. 187, pp. 43–48, 2020.
- [26] P. K. L. and Y. Z. Weiran Zhang, “Science and technology in Cambodia,” vol. 61, no. 1, pp. 2–22, 2018.
- [27] J. Chen *et al.*, “A review on fundamental of high entropy alloys with promising high-temperature properties,” *J. Alloys Compd.*, vol. 760, pp. 15–30, 2018.
- [28] E. P. George, W. A. Curtin, and C. C. Tasan, “High entropy alloys: A focused review of mechanical properties and deformation mechanisms,” *Acta Mater.*, vol. 188, pp. 435–474, 2020.
- [29] S. R. Reddy *et al.*, “Engineering heterogeneous microstructure by severe warm-rolling for enhancing strength-ductility synergy in eutectic high entropy alloys,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 764, no. June, p. 138226, 2019.
- [30] C. M. Rost *et al.*, “Entropy-stabilized oxides,” *Nat. Commun.*, vol. 6, 2015.
- [31] D. A. Vinnik *et al.*, “High entropy oxide phases with perovskite structure,” *Nanomaterials*, vol. 10, no. 2, pp. 2–9, 2020.
- [32] L. J. Zhang *et al.*, “Microstructure and mechanical behaviors of GdxCoCrCuFeNi high-entropy alloys,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 707, no. July, pp. 708–716, 2017.
- [33] W. Hong, F. Chen, Q. Shen, Y. H. Han, W. G. Fahrenholtz, and L. Zhang, “Microstructural evolution and mechanical properties of (Mg,Co,Ni,Cu,Zn)O high-entropy ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 102, no. 4, pp. 2228–2237, 2019.
- [34] H. Hadraba *et al.*, “Oxide dispersion strengthened CoCrFeNiMn high-entropy alloy,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 689, no. February, pp. 252–256, 2017.
- [35] S. Jiang *et al.*, “A new class of high-entropy perovskite oxides,” *Scr. Mater.*, vol. 142, pp. 116–120, 2018.
- [36] Z. Wang, W. Qiu, Y. Yang, and C. T. Liu, “Atomic-size and lattice-distortion effects in newly developed high-entropy alloys with multiple principal elements,” *Intermetallics*, vol. 64, pp. 63–69, 2015.
- [37] R. Darvishi Kamachali and L. Wang, “Elastic energy of multi-component solid solutions and strain origins of phase stability in high-entropy alloys,” *Scripta Materialia*, vol. 206, 2022.
- [38] Z. Wang, Y. Huang, Y. Yang, J. Wang, and C. T. Liu, “Atomic-size effect and solid solubility of multicomponent alloys,” *Scr. Mater.*, vol. 94, pp. 28–31, 2015.

- [39] A. F. F. d. F. Pereira, S. M. de Souza, and A. Ghosh, "Exploring multicomponent perovskites ReXO_3 (Re=Sm, Eu, Gd and X=Ti, Cr, Ni and Cu): Channeling properties through alloying," *Ceram. Int.*, vol. 50, no. 13, pp. 23876–23886, 2024.
- [40] Z. Tu *et al.*, "Design, synthesis and structural characterization of a novel medium-entropy perovskite oxide," *Ceram. Int.*, vol. 50, no. 2, pp. 2549–2555, 2024.
- [41] S. Vecino-Mantilla, G. Squadrito, F. Torazzi, V. M. Sglavo, and M. Lo Faro, "Innovative low-critical raw materials and medium-entropy perovskite for intermediate temperature solid oxide electrochemical cells," *Ceram. Int.*, vol. 50, no. 1, pp. 684–691, 2024.
- [42] L. Shen, Z. Du, Y. Zhang, X. Dong, and H. Zhao, "Medium-Entropy perovskites $\text{Sr}(\text{Fe}_\alpha\text{Ti}_\beta\text{Co}_\gamma\text{Mn}_\zeta)\text{O}_{3-\delta}$ as promising cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cell," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 295, no. January, pp. 1–10, 2021.
- [43] S. H. Turren-Cruz *et al.*, "Multicomponent Approach for Stable Methylammonium-Free Tin-Lead Perovskite Solar Cells," *ACS Energy Lett.*, vol. 9, no. 2, pp. 432–441, 2024.
- [44] M. Saliba, "Polyelemental, Multicomponent Perovskite Semiconductor Libraries through Combinatorial Screening," *Adv. Energy Mater.*, vol. 9, no. 25, pp. 1–8, 2019.
- [45] M. J. R. Yuhao Wang, Jiapeng Liu, Yufei Song, Jing Yu, Yunfeng Tian, L. S. Jian Wang, Zhiqi Zhang, Xidong Lin, Guodong Zhou, Zheng Wang, and F. C. Hailei Zhao, Salvatore Grasso, "High-Entropy Perovskites for Energy Conversion and Storage: Design, Synthesis, and Potential Applications.pdf." .
- [46] B. Y. Wang, Y. P., Gan, G. Y., Wang, W., Yang, Y., & Tang, "Ab initio prediction of mechanical and electronic properties of ultrahigh temperature high-entropy ceramics ($\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{M}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}$) B_2 (M= Nb, Mo, Cr)." 2018.
- [47] Y. Ye, B., Wen, T., Huang, K., Wang, C. Z., & Chu, "First-principles study, fabrication, and characterization of ($\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}$) C high-entropy ceramic. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 102, n. 7, p. 4344-4352, 2019." .
- [48] B. Ye, T. Wen, M. C. Nguyen, L. Hao, C. Z. Wang, and Y. Chu, "First-principles study, fabrication and characterization of ($\text{Zr}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{V}_{0.25}$)C

- high-entropy ceramics,” *Acta Mater.*, vol. 170, pp. 15–23, 2019.
- [49] Y. Ikeda, B. Grabowski, and F. Körmann, “Ab initio phase stabilities and mechanical properties of multicomponent alloys: A comprehensive review for high entropy alloys and compositionally complex alloys,” *Mater. Charact.*, vol. 147, no. June 2018, pp. 464–511, 2019.
- [50] Q. Wang, L. Velasco, B. Breitung, and V. Presser, “High-Entropy Energy Materials in the Age of Big Data: A Critical Guide to Next-Generation Synthesis and Applications,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 11, no. 47, 2021.
- [51] M. Brahlek *et al.*, “Unexpected crystalline homogeneity from the disordered bond network in $\text{La}(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ films,” *arXiv*, vol. 3, no. 110, 2020.
- [52] C. Wang *et al.*, “Atomistic Insights into Medium-Entropy Perovskites for Efficient and Robust CO_2 Electrolysis,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 15, no. 39, pp. 45905–45914, 2023.
- [53] K. Li, J. Gao, X. Han, Q. Shao, and Z. Lü, “Novel medium entropy perovskite oxide $\text{Sr}(\text{FeCoNiMo})_{1/4}\text{O}_{3-\delta}$ for zinc-air battery cathode,” *J. Energy Chem.*, vol. 96, pp. 669–678, 2024.
- [54] B. T. SUTCLIFFE, *Oppenheimer Approximation. In: Methods in Computational Molecular Physics*. 1992.
- [55] D. A. Dixon, “Density functional theory,” *Encycl. Earth Sci. Ser.*, pp. 1–7, 2016.
- [56] R. M. Martin, *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge university press, 2020.
- [57] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 3B, p. B864, 1964.
- [58] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Courier Corporation, 2012.
- [59] K. F. Garrity, J. W. Bennett, K. M. Rabe, and D. Vanderbilt, “Pseudopotentials for high-throughput DFT calculations,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 81, pp. 446–452, 2014.
- [60] P. R. Levashov, G. V. Sin’ko, N. A. Smirnov, D. V. Minakov, O. P. Shemyakin, and K. V. Khishchenko, “Pseudopotential and full-electron DFT calculations of thermodynamic properties of electrons in metals and semiempirical equations of state,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 22, no. 50, 2010.
- [61] G. P. Francis and M. C. Payne, “Finite basis set corrections to total energy

- pseudopotential calculations,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 2, no. 19, pp. 4395–4404, 1990.
- [62] P. J. H. Denteneer and W. Van Haeringen, “The pseudopotential-density-functional method in momentum space: Details and test cases,” *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 18, no. 21, pp. 4127–4142, 1985.
- [63] B. D. CULLITY, *Elements of X-Ray Diffraction*, vol. 1. 1978.
- [64] B. S. Murty and S. Ranganathan, “Novel materials synthesis by mechanical alloying / milling,” no. January, 1998.
- [65] M. HELLENBRANDT, “The inorganic crystal structure database (ICSD)—present and future.,” *Crystallogr. Rev.*, vol. 10, pp. 17–22, 2004.
- [66] R.A. Young, “The Rietveld Method,” *Journal of ophthalmic nursing & technology*, vol. 8, no. 4. pp. 143–147, 1989.
- [67] R. L. dos Santos Bernardino, D. S. C. Junior, C. da Costa Pinto, Q. H. F. Rebelo, S. Michielon de Souza, and D. M. Trichês, “Mechanical alloying synthesis and comprehensive characterization of SmCoO₃ perovskite through XRD, XRF, DSC, and UVVis absorbance,” *Solid State Sci.*, vol. 151, no. March, pp. 0–5, 2024.
- [68] P. Giannozzi *et al.*, “Q UANTUM ESPRESSO : a modular and open-source software project for quantum simulations of materials,” 2009.
- [69] O. Polat, Z. Durmus, F. M. Coskun, M. Coskun, and A. Turut, “Engineering the band gap of LaCrO₃ doping with transition metals (Co, Pd, and Ir),” *J. Mater. Sci.*, vol. 53, no. 5, pp. 3544–3556, 2018.
- [70] S. Tasleem, M. Tahir, and Z. Y. Zakaria, “Z-scheme Ag-NPs-embedded LaCoO₃ dispersed pCN heterojunction with higher kinetic rate for stimulating photocatalytic solar H₂ production,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 266, no. March, p. 115787, 2022.
- [71] S. Subudhi *et al.*, “Effect of Co Doping in Tuning the Band Gap of LaFeO₃,” *Integr. Ferroelectr.*, vol. 205, no. 1, pp. 61–65, 2020.
- [72] A. Ghafoor *et al.*, “Energy band gap tuning of LaNiO₃ by Gd, Fe and Co ions doping to enhance solar light absorption for efficient photocatalytic degradation of RhB dye: A mechanistic approach,” *J. Mol. Liq.*, vol. 343, p. 117581, 2021.
- [73] A. Jain *et al.*, “Commentary: The materials project: A materials genome approach to accelerating materials innovation,” *APL Mater.*, vol. 1, no. 1, 2013.
- [74] and A. E. Sürücü, G. Ö. K. H. A. N., “THE INVESTIGATION OF

- ELECTRONIC AND THERMO-ELASTIC PROPERTIES OF LANTHANUM ORTHOFERRITE (LaFeO₃) PEROVSKITE,” no. July, pp. 1–19, 2017.
- [75] Y. Zhou, Z. Lü, J. Li, S. Xu, D. Xu, and B. Wei, “The electronic properties and structural stability of LaFeO₃ oxide by niobium doping: A density functional theory study,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 13, pp. 9193–9198, 2021.
- [76] B. Sabir, G. Murtaza, and R. M. A. Khalil, “Ab-initio prediction of structure stability, electromagnetic, optical and thermoelectric behavior of orthorhombic LaXO₃ (X= Cr, Mn, Fe): For device application,” *J. Mol. Graph. Model.*, vol. 94, p. 107482, 2020.
- [77] H. A. Rahnamaye Aliabad, V. Hesam, I. Ahmad, and I. Khan, “Electronic band structure of LaCoO₃/Y/Mn compounds,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 410, no. 1, pp. 112–119, 2013.
- [78] A. Subedi, “Breathing distortions in the metallic, antiferromagnetic phase of LaNiO₃,” *SciPost Phys.*, vol. 5, no. 3, pp. 1–23, 2018.
- [79] I. Koriba, B. Lagoun, A. Guibadj, S. Belhadj, A. Ameer, and A. Cheriet, “Structural, electronic, magnetic and mechanical properties of three LaMnO₃ phases: Theoretical investigations,” *Comput. Condens. Matter*, vol. 29, no. August, p. e00592, 2021.
- [80] K. J. May and A. M. Kolpak, “Improved description of perovskite oxide crystal structure and electronic properties using self-consistent Hubbard U corrections from ACBN0,” *Phys. Rev. B*, vol. 101, no. 16, p. 165117, 2020.

APENDICES

APENDICE A: Refinamento pelo método de Rietveld para amostra A1

Amostra A1: Sistema Terra-Rara + Metais de transição + Óxidos de metais de transição

A figura A1 apresenta os padrões de difração de raios-X da amostra A1 dos tempos de moagem de 1h à 24h de moagem. A Figura A1-a) corresponde ao padrão de DRX para o tempo de 1h. São identificadas sete fases: Óxido de Níquel (NiO), óxido de manganês (MnO_2), óxido de lantânio (La_2O_3), lantânio hidratado $La(OH)_3$, ferro (Fe), óxido de cobalto (Co_3O_4) e cromo (Cr). Após a identificação dos elementos presentes é possível observar a evolução estrutural e identificar as fases formadas durante todo o processo de MA. A fase $La(OH)_3$ identificada é uma fase hidratada do precursor La_2O_3 que já está presente no próprio precursor de lantânio.

A hidratação do Lantânio se deve a umidade do ambiente e impede do lantânio aprisionado na hidratação não interaja na formação da fase $LaXO_3$. Na figura A1-b) em 3h de MA os picos de difração das fases Co_3O_4 e Cr não são mais visíveis no padrão de DRX. Mas em torno de $2\theta = 32^\circ$ é possível observar o pico principal da fase $La(Co_{0.2}Cr_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.2}Ni_{0.2})O_3$. Em 5h de MA as fases presentes continuam sendo as mesmas presentes em 3h. Na figura A1-c) pode-se observar o padrão de difração após os tempos de 7h, 9h e 11h de MA. Nessas amostras podemos observar apenas as fases NiO, Fe, $La(OH)_3$ e $La(Co_{0.2}Cr_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.2}Ni_{0.2})O_3$ que se torna cada vez mais cristalina com o aumento do tempo de moagem. A fase hidratada de lantânio apesar do seu pico de difração reduzir, é notável o quanto essa fase aparenta está estável e com poucas modificações. A Figura A1-d) apresenta as três fases identificadas em 15h e que permanecem até o tempo de 24h: $La(Co_{0.2}Cr_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.2}Ni_{0.2})O_3$, $La(OH)_3$ e NiO.

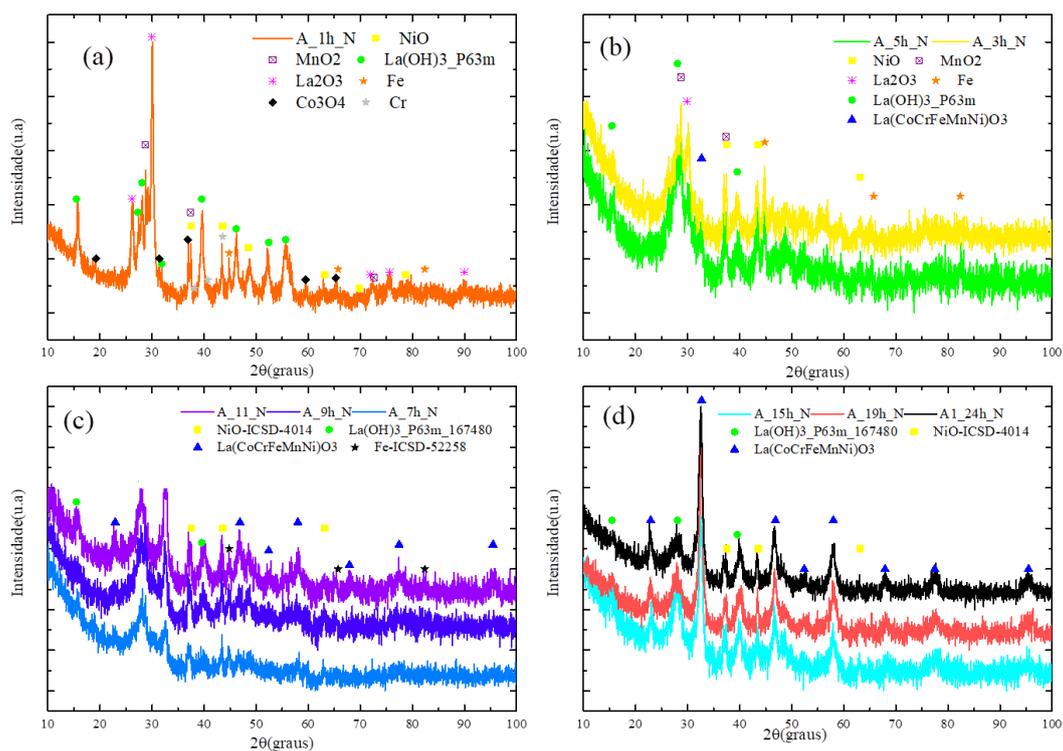


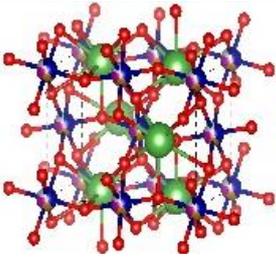
Figura A1. Identificação das fases para cada tempo de moagem de 1h,3h,5h,7h,9h,11h,15h,19h e 24h.

Nas figuras A1 à A4 apresentam-se o refinamento pelo método de Rietveld realizado para cada tempo de moagem. A partir do refinamento a caracterização estrutural de cada fase pôde ser realizada. O refinamento é feito a partir de 3h de moagem quando a fase de interesse LaXO_3 é identificada. Os refinamentos podem ser vistos no apêndice A.

Na tabela A1 temos os dados da fase principal LaXO_3 . Em 3h a fase já é formada e apresenta 0.83nm no tamanho médio de cristalito e em 5h o seu tamanho médio de cristalito aumenta para 52nm estabilizando em 8nm nas horas de 7h e 9h. Em 11h e 15h de moagem o tamanho médio de cristalito fica em torno e 10nm aumentando nas horas seguintes e em 24h com 12nm.

Tabela A1. Parâmetros de rede da fase LaXO_3

Fase	Tempo de moagem(h)	a	b	c	α	β	γ	Tamanho médio de cristalito (nm)
LaXO_3	3	5.47	7.75	5.51				0.837

	5	5.44	7.78	5.53				52.77
	7	5.47	7.75	5.53				8.77
	9	5.50	7.76	5.49				8.35
	11	5.48	7.78	5.51	90	90	90	10.76
	15	5.48	7.75	5.52				10.98
	19	5.47	7.75	5.52				11.17
	24	5.47	7.76	5.55				12.01

O percentual de fases após o refinamento pelo método de Rietveld podemos observar para cada fase graficamente na figura A2. A fase La_2O_3 aparece brevemente diminuindo em torno de 27% para 15% e a partir de 5h a fase não é mais presente assim como óxido MnO inicialmente com 20 % e em 5h com 15% aproximadamente. Ambas as fases a partir de 7h de moagem são consumidas totalmente para a formação da fase principal LaXO_3 . O elemento Fe indicado na cor azul claro para o tempo de moagem de 3h apresenta aproximadamente 9% oscilando até 7h em 8% e 10%. Em 9h ainda é presente na amostra em torno de 6% diminuindo para aproximadamente em 4% e partir de 15h de moagem é totalmente consumido. As duas fases NiO e $\text{La}(\text{OH})_3$ permaneceram até o final da moagem. A fase NiO durante toda a moagem seu percentual fica em torno de 14% e apenas em três instantes apresenta percentuais diferentes de 15% em 5h, 17% em 7h e 8% em 11h. A fase hidratada $\text{La}(\text{OH})_3$ inicia com um percentual significativo de 29% e segue aumentando de 5h até 11h de moagem em 33%, 48%, 50% e 59% respectivamente. A partir de 15h começa a diminuir para 37% para 27% em 19h e 25% em 24h.

A fase LaXO_3 desde a primeira hora de moagem é possível observar a sua formação. Em 5h de moagem apresenta aproximadamente 3% aumentando significativamente para 23% em 7h. Aumentando novamente para 28% e mantendo esse percentual também em 11h e segue aumentando em 47%, 58% e 60% para os tempos de moagem de 15h, 19h e 24h respectivamente.

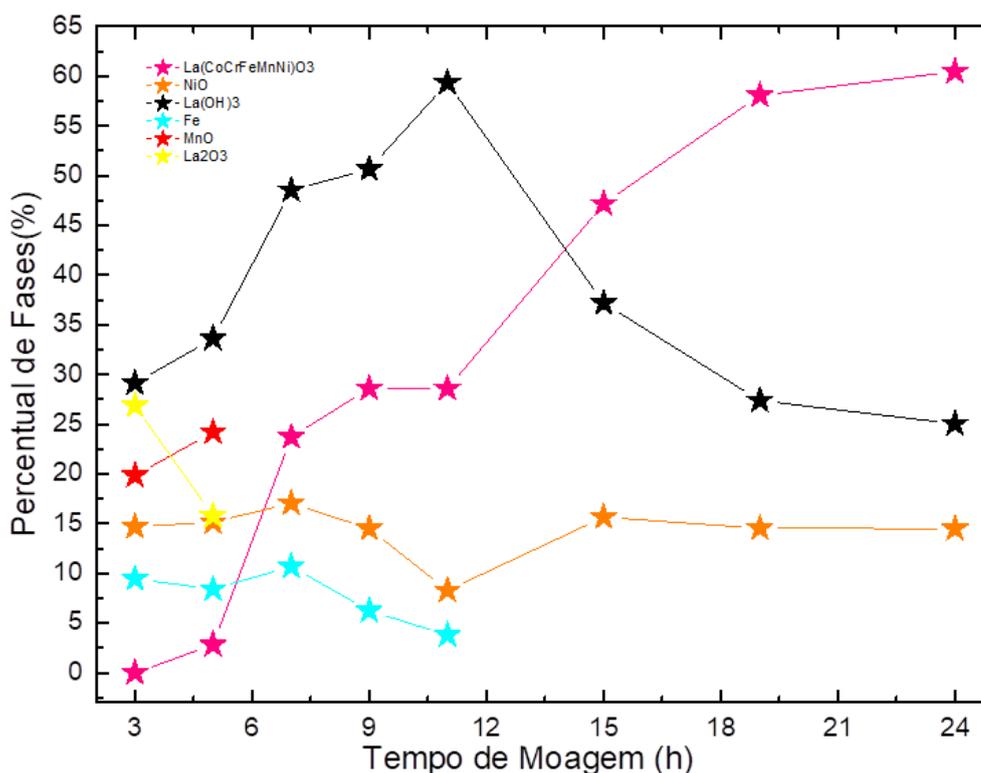


Figura A2 Percentual das fases em função do tempo de moagem

Amostra A2: Sistema Terra-Rara + Metais de transição

Diferentemente da amostra A1, os precursores utilizados praticamente continuam os mesmos apenas alterando três elementos: óxido de MnO_2 pelo metal Mn, NiO por Ni e CoO por Co. Essa alteração ocorre quando é observado que até tempo final de moagem a presença da fase NiO praticamente inalterada assim como a fase hidratada do lantânio. Apesar da terceira fase precursora e óxido de MnO ser consumida completamente após 5h de moagem é interessante como a fase hidratada apresenta ser estável em toda a síntese. A amostra A2 tem com estratégia alterar os precursores óxidos por metais e minimizar a contribuição desses óxidos pelos precursores além de que é necessário já que o sistema já é oxidado a cada tempo de moagem na abertura do jarro de moagem e assim observar estruturalmente essa nova interação.

Na Figura A3-a) apresenta a identificação de fases para o tempo de 0h, 1h e 3h. O tempo de 0h corresponde a mistura manual antes da moagem da amostra para identificar as fases presentes inicialmente. As fases identificadas foram: Co (ICSD-44989), Fe (ICSD-53802), Cr (ICSD-44731), Ni (ICSD-260169), Mn (ICSD-42743), La_2O_3 (ICSD-28555), La(OH)_3 (ICSD-167480) e LaXO_3 . A fase principal é identificada apesar da predominância inicial da fase hidratada. Conforme a figura 13, a 5h e 10h de

moagem, a fase La_2O_3 não é mais presente na amostra sendo consumida 3h de moagem e o pico principal da fase LaXO_3 bem mais intenso demonstrando a cristalinidade da fase com decorrer da moagem.

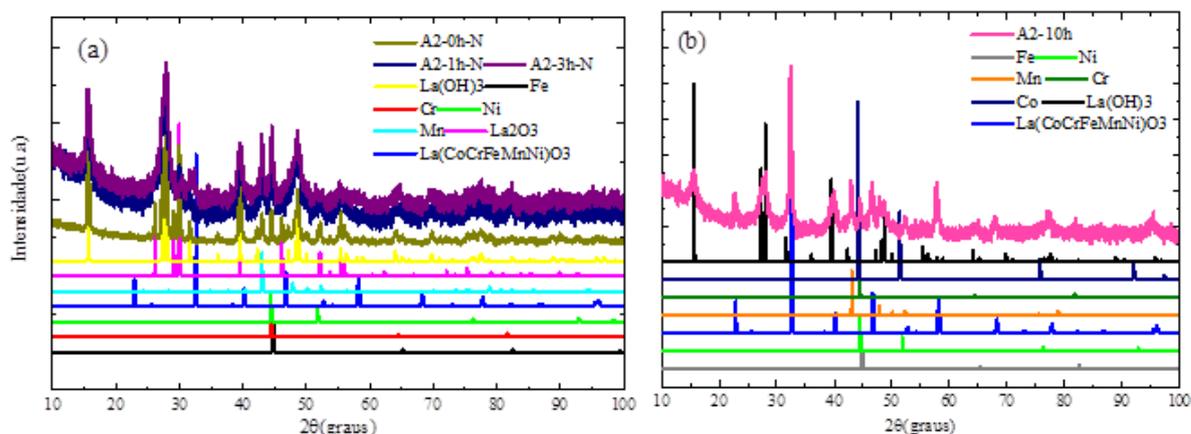


Figura A3. Identificação das fases para o tempo de moagem 0h,1h,3h,5h e 10h.

Na Figura A4-a) apresenta a identificação para o tempo de 15h. Primeiramente, é notável aumento da cristalinidade da fase LaXO_3 se tornando a fase principal da amostra. A redução do pico de difração da fase de lantânio hidratado foi bastante significativa. Em 15h apresenta apenas a presença de quatro fases: LaXO_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$, Mn e Cr. Na Figura A4-b) após mais cinco horas de moagem, chegando a tempo de moagem de 20h e fase hidratada é totalmente consumida. Agora as fases presentes são LaXO_3 , Mn e Cr.

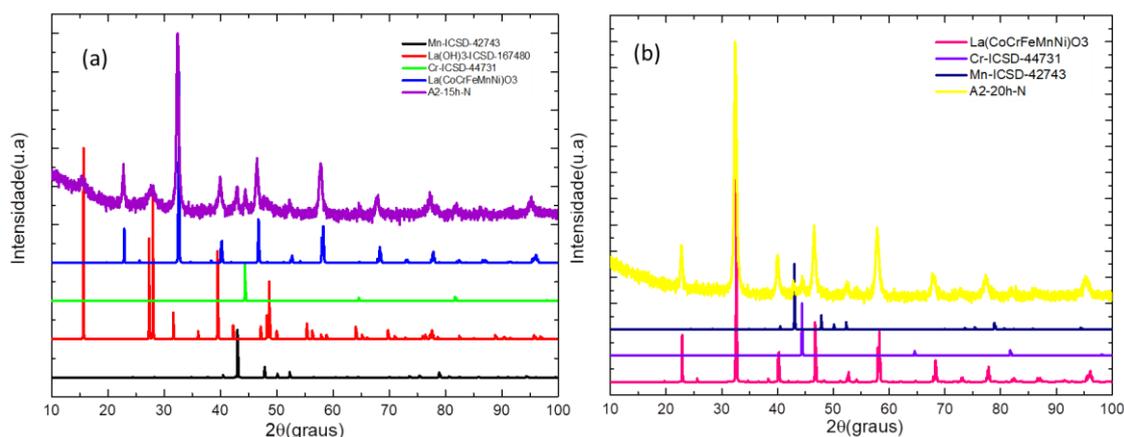


Figura A4. Identificação das fases para o tempo de moagem 15h e 20h

A moagem continua até as 30h, conforme a Figura A5. Os picos de difração da fase Mn já não são mais identificados. Em torno de $2\theta = 35^\circ$ e $2\theta = 48^\circ$ surgem dois novos picos. A fase identificada é de Carbeto de Tungstênio (WC) – (ICSD -22258),

material que compõem jarro de moagem. A contaminação desta fase indica corrosão ou desgaste do jarro com a amostra.

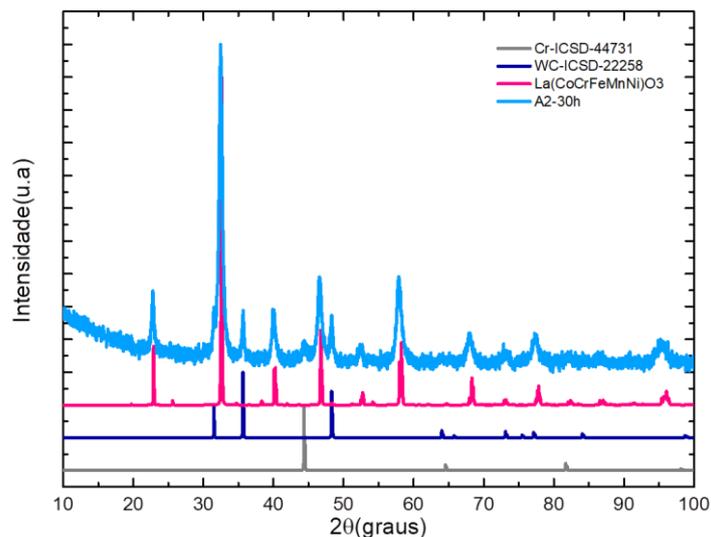


Figura A5. Identificação das fases para o tempo de moagem de 30h.

A caracterização estrutural pelo método de Rietveld também foi realizado para a amostra A2 para quase todos os tempos de moagem a partir de 5h de moagem. Na figura A6 é possível observar que em 5h de moagem, em torno de $2\theta = 32^\circ$, o pico da fase LaXO_3 é ajustado e apresenta intensidade comparável as intensidades dos elementos precursores.

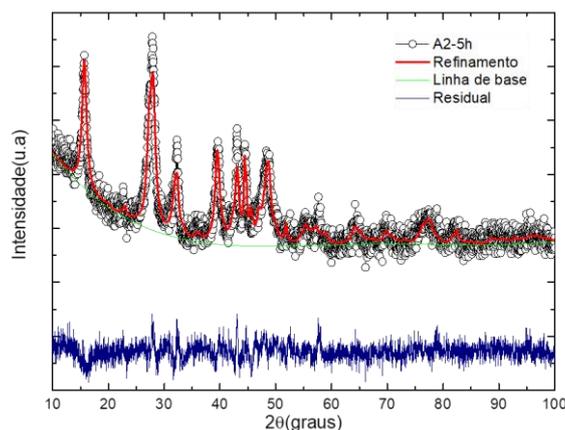


Figura A6. Refinamento pelo MR para o tempo de moagem 5h.

Na Figura A7 (a) em 10h de moagem, esse mesmo pico após mais 5 horas se apresenta mais estreito, aumentando de intensidade levemente. Na A7 (b) em 15h de moagem o pico de difração da fase LaXO_3 se mantém constante.

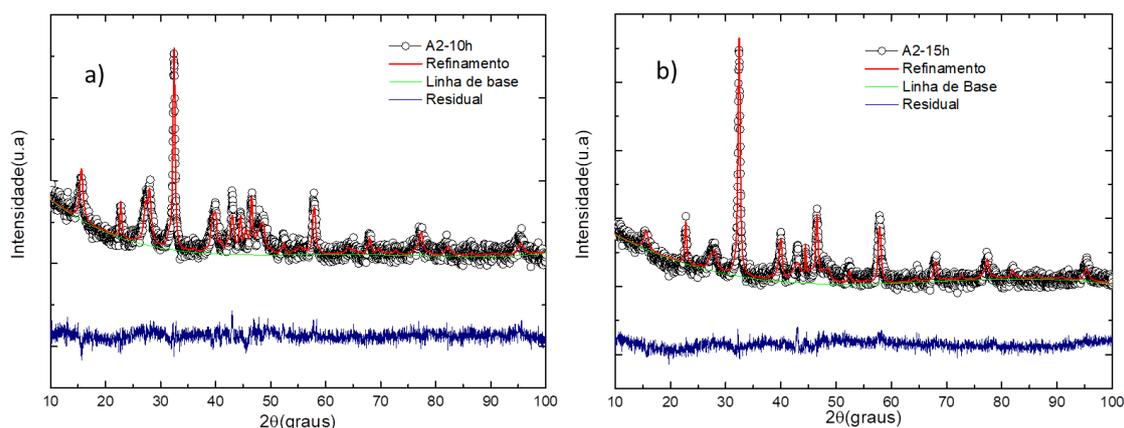


Figura A7. Refinamento pelo MR para os tempos de moagem de 10h e 15h.

Na Figura A8 (a) apresenta o refinamento para o tempo de moagem de 20h. O padrão de DRX apresenta poucas mudanças quando comparado com o padrão de difração para o tempo de moagem de 15h. Na Figura A8 (b) apresenta o refinamento para o tempo de moagem de 30h. O DRX da amostra foi possível identificar e refinar a nova fase que surge de WC encerrando a moagem em 30h.

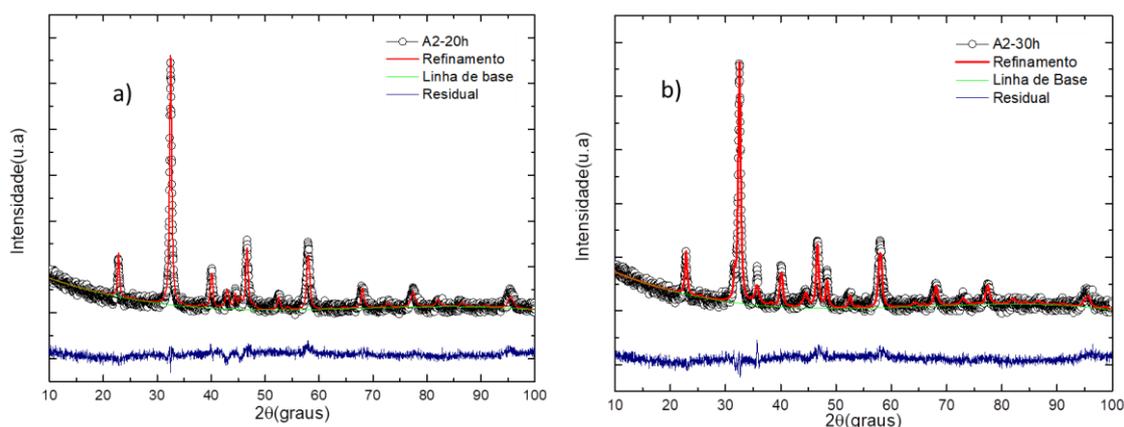


Figura A8 Refinamento pelo MR para os tempos de moagem: a) 20h e b) 30h.

Através dos refinamentos foi possível obter o percentual de fases. O percentual da fase LaXO_3 em 5h de moagem tem 10%, 35% em 10h, 50% em 15h e chegando a 80% em 20h e ao final da moagem em 30h em aproximadamente 81%. A fase de WC é identificada em 30h de moagem e apresenta o percentual de 8%, percentual significativo para encerrar a moagem da amostra A2. Os parâmetros de refinamentos estão na Tabela A2

Tabela A2. Parâmetros de refinamento para os tempos de moagem de 5h, 10h, 15h, 20h e 30h

Tempo de moagem (h)	χ^2	wRp	Rp
5	1.50	4.83	3.82
10	1.37	4.55	3.59
15	1.79	5.25	4.18
20	1.79	5.21	4.16
30	1.94	5.45	4.37

Amostra A3: Sistema Terra – Rara + Metais de transição + aumento da BPR

A amostra A3, tem como objetivo alterar o tempo de moagem para a formação da liga na tentativa de evitar a contaminação por WC. Com isso a BPR foi aumentada de 10:1 para 20:1 Para a amostra A3, a moagem foi realizada para o tempo total de 15h, sem interrupção. Apenas após as 15h de moagem, a medida de DRX foi realizada. Na FigurA9, pode-se observar a identificação das fases presentes que são: LaXO_3 , Cr e o WC. Ocorrendo novamente a contaminação com o material do jarro.

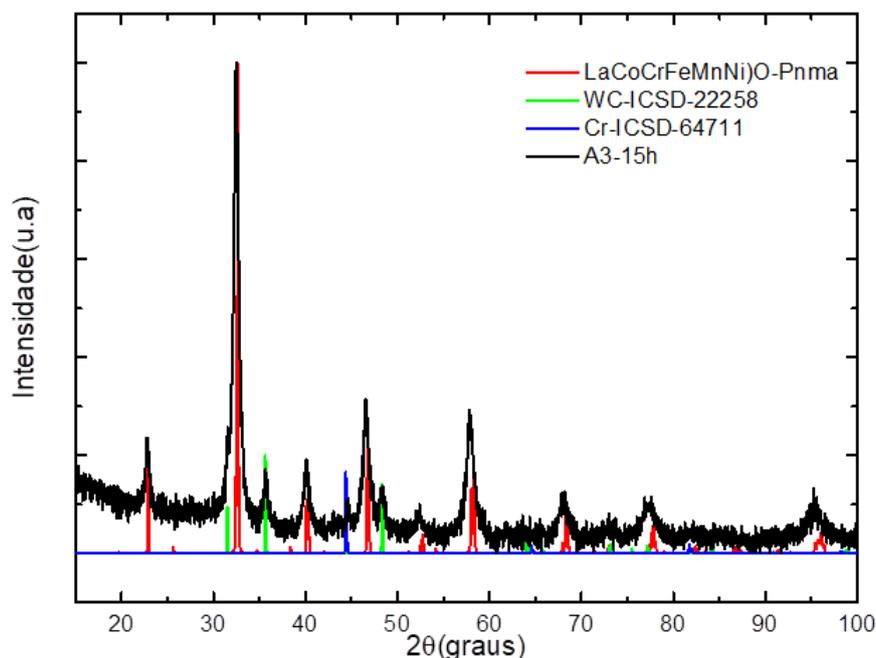


Figura A9. Identificação de fases após 15h de moagem da amostra A3.

A Figura A10 apresenta o refinamento pelo MR e foi possível obter os percentuais das fases presentes. A fase de WC apresenta 5.19%, Cr em aproximadamente 3.95% e a fase principal com 90.84%. Após o refinamento o tamanho médio de cristalito da fase LaXO₃ obtido é de 14.73nm.

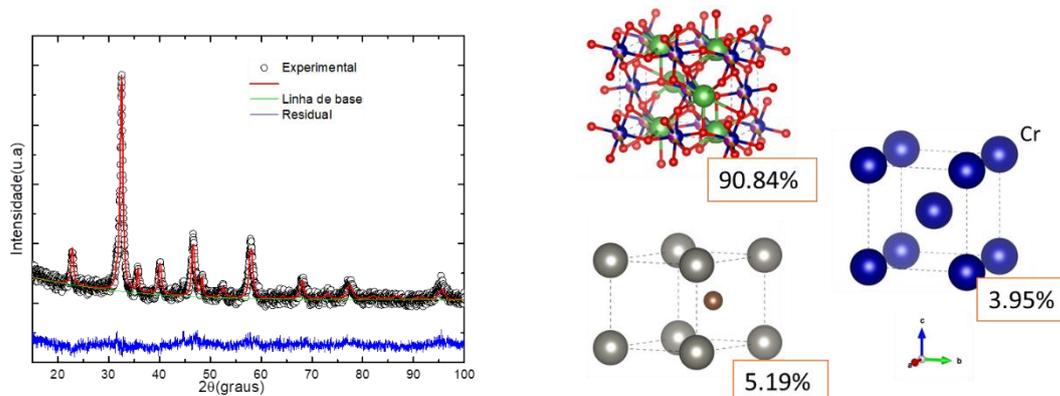


Figura A10 . Refinamento pelo MR para amostra A3.

Amostra A4: Sistema Terra – Rara + Metais de transição + grafite

A amostra A4 tem como objetivo tentar reduzir o fornecimento de energia por atrito. Ao adicionarmos o grafite como um lubrificante sólido, procurando diminuir o atrito dos corpos moedores como também do jarro com a liga.

Para a amostra A4 a medida de DRX foi realizada para os tempos de moagem de 15h, 20h e 25h conforme a figura A11. A formação da liga ocorre de maneira mais lenta, devido a presença das três fases precursoras: Cr, Mn e Ni após 20h. Em 25h de moagem surgem então alguns picos de bragg não identificados (indicados com estrelas da cor azul na Figura A11 e um pico largo da fase WC. A fase não identificada não foi possível realizar o refinamento pelo MR. O grafite como lubrificante reduz o atrito, mas não impede a contaminação por WC.

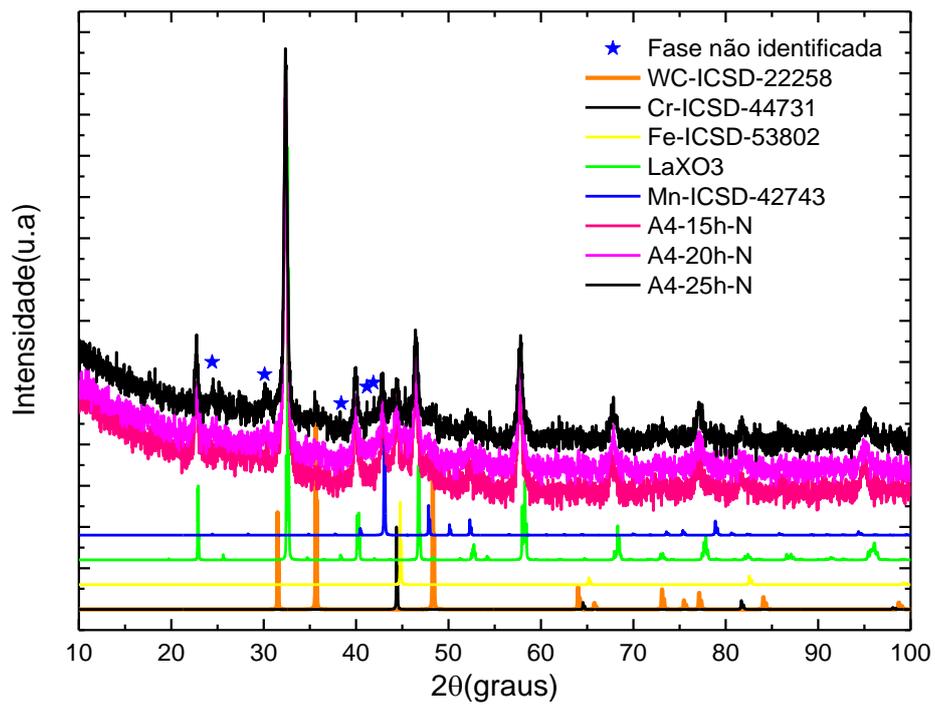


Figura A11. Identificação das fases presentes na amostra A4.