



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS**  
**INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

## **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO TANTALATO DE CÉRIO**

Roberta Lorena Dos Santos Bernardino

MANAUS-AM

2020

Roberta Lorena Dos Santos Bernardino

## **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO TANTALATO DE CÉRIO**

Dissertação de Mestrado submetida ao programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientadora: Prof. Dr. Daniela Menegon Trichês

MANAUS-AM

2020

### Ficha Catalográfica

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

B523s Bernardino, Roberta Lorena dos Santos  
Síntese e caracterização do Tantalato de Cério / Roberta Lorena dos Santos Bernardino . 2020  
49 f.: il. color; 31 cm.

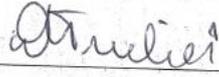
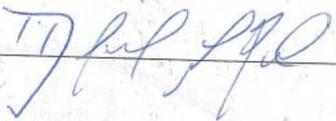
Orientadora: Daniela Menegon Trichês  
Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Moagem Mecânica. 2. Difração de raios X. 3. Terra-Rara. 4. Perovskita. I. Trichês, Daniela Menegon. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

BERNARDINO, R.L.D.S. Síntese e Caracterização do Tantalato de Cério. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas para a obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovado em: 02 de março de 2020

**BANCA EXAMINADORA:**

<b>Profa. Dra. Daniela Menegon Trichês</b> <i>Presidente</i>	
<b>Prof. Dr. Leandro de Arruda Santos</b> <i>Membro</i>	
<b>Prof. Dr. Marcos Marques da Silva Paula</b> <i>Membro</i>	
<b>Profa. Dra. Angsula Ghosh</b> <i>Coordenadora do PPG-FIS</i>	

*Que nunca me faltem flores para agradecer.*

## Agradecimentos

Primeiramente, minha orientadora prof. Dra. Daniela Menegon que me acolheu cientificamente desde o PIBIC. Uma mulher maravilhosa, forte e paciente por quem carrego um carinho enorme e admiração para outras vidas. Agradeço por ensinar e me ajudar sempre além do que era o seu papel como orientadora. Ao prof. Dr<sup>o</sup> Sérgio Michielon sempre presente e disposto a ajudar todos no laboratório. Ao professor Fidel Zayas o qual estimo e respeito muito pelo dom de ensinar e disposição em ajudar em todos os momentos. Aos professores Walter Castro, Carlos Wagner, José Wilson, Mieace, Cleverton Dias, Joziano Miranda, Yurimiller que marcaram a minha vida enquanto aluna e que fazem a diferença no Departamento de Física - UFAM.

Aos colegas e amigos que fiz no laboratório *LABMAT* principalmente ao Aercio Pereira que me ensinou e me ajudou neste trabalho desde os tratamentos de dados, a me lembrar a não esquecer, me organizar e as inúmeras conversas para refletir e rir. Izaura Nogueira a primeira a me ajudar, sempre disposta a compartilhar seu conhecimento, sempre de muito bom humor, sorrindo e cantando. Querem Hapuque, que me ajudou na escolha do meu objeto de estudo, nas medidas de Uv-Vis e que vai fazer muita falta no laboratório com o seu saber extenso e a presença marcante com conversas longas e engraçadas. Larissa Medeiros em que tudo é trivial, mas sempre paciente a explicar. Ao Leonardo Soares que continua me ajudando e que admiro o pesquisador que é. Liane Amorim pela companhia e a amizade construída a base do respeito mútuo e compreensão. Ao Miécio Melquialdes, que é difícil dizer o que ele não sabe fazer, mas sempre ajudando a todos. Camila pela organização e assuntos burocráticos, sempre alto astral.

Meus amigos da pós-graduação em física, sempre unidos e incentivando uns aos outros. Joziano, conhecido como chef, ótimo professor e muito disciplinado acreditando mais em nós do que nós em nós mesmos. Cláudio de coração aberto e uma das pessoas mais engraçadas que conheço. Cleverton Dias, o perigo, muito inteligente e muito solidário com todos ao redor. Emerson o Sol que brilha radiante, com suas críticas essenciais para ajudar seus amigos. Ao Cássio, Henrique, Catique, Nahuel, Salomão, Thainnar, Jorge, Phillipe, Leandro, Adriano, Lilian, Marcos e Marcus por todos os momentos. A casa da física que é meu lar, os meus amigos que nada seria igual sem eles. Shirley, Elisagela, Pâmela e Douglas.

Minha mãe, pelo carinho e paciência por me criar e educar em toda a minha vida. O incentivo à leitura e nunca deixou me faltar nada. É por quem eu me emociono ao pensar no que ela representa na minha vida. Uma mulher forte e inteligente. Sempre pensando no bem do próximo. O meu amor, Nelly dos Santos. Minhas amigas de infância desde os seis anos de idade e que são a minha família, Ramily e Tamily e minha irmã Glenda. Me orgulho das mulheres pesquisadoras e professoras que se tornaram. Nada pode descrever tudo o que já passamos juntas. Dividimos uma vida que eu posso resumir em um sentimento: eu amo vocês. Ao meu companheiro e amor da minha vida, Ozeias que sempre esteve ao meu lado em momentos de alegria e quando

mais precisei nas crises de ansiedade. Agradeço o carinho e o amor que compartilhamos. Sempre me incentivou e acreditou em mim. Obrigada por estar aqui.

Ao Laboratório de Materiais-LABMAT pelo espaço físico para estudo e pelas medidas de difração de raios X. Ao Laboratório de Ensaios Físico-Químicos/FT/UFAM e laboratório de Física-Química do Departamento de Química pelo apoio técnico.

À prof. Dra. Angsula e a pós-graduação pela ajuda de custo para a participação da divulgação desta pesquisa no SBPMat e muita paciência ao longo deste mestrado.

À Universidade Federal do Amazonas que me auxiliou a minha formação na graduação e que não foi diferente no mestrado. Obrigada pelo espaço físico e o apoio técnico desde o e acesso ao banco de dados ICSD essenciais para desenvolvimento na minha pesquisa como também o acesso aos artigos em qualquer local da universidade. Sou grata por estudar em uma universidade pública.

À CAPES, pelo apoio financeiro de bolsa que possibilitou a jornada do mestrado agradável e a alta produtividade desta pesquisa.

## RESUMO

A produção e caracterização estrutural, ótica e térmica do tantalato de cério ( $\text{CeTaO}_4$ ) é investigada nesta dissertação usando as técnicas de moagem mecânica (MM), difração de raio X (DRX), calorimetria diferencial de varredura (DSC), tratamento térmico (TT), fluorescência de raios x (FRX) e espectroscopia de UV-Visível (Uv-Vis). Os precursores Tântalo (Ta) e Óxido de Cério ( $\text{CeO}_2$ ) em forma de pó são moídos por oito horas utilizando um moinho de alta energia. A cada duas horas de moagem, foi feita a caracterização por DRX. Além das duas fases precursoras Ta e  $\text{CeO}_2$ , foi identificada uma fase nova,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . O FRX identificou os elementos precursores e aproximadamente 1,5% de Ferro (Fe), elemento originado do material do jarro de moagem. A análise de DSC mostra que o comportamento geral da amostra é exotérmico. As temperaturas determinadas a partir do DSC para o TT foram:  $500^\circ\text{C}$ ,  $750^\circ\text{C}$ ,  $850^\circ\text{C}$  e  $1000^\circ\text{C}$ . Foi usado um patamar de uma hora para todos os tratamentos. Estruturas de tantalatos foram identificadas através do DRX após o TT. Em  $500^\circ\text{C}$ , a fase  $\text{CeTaO}_4$  nanoestruturada é sugerida e em  $1000^\circ\text{C}$  as fases existentes são  $\text{CeTa}_3\text{O}_9$ ,  $\text{FeTaO}_4$  e  $\text{CeO}_2$ . Através da espectroscopia de Uv-Vis as amostras após o TT em  $500^\circ\text{C}$  e  $1000^\circ\text{C}$  apresentam o gap igual a 0eV e após o TT a  $750^\circ\text{C}$  e  $850^\circ\text{C}$  com o gap de 3.2eV e 2.2eV respectivamente.

Palavras-chave: Moagem Mecânica; Difração de raios X; Terra-Rara.

## ABSTRACT

The production, structural, optical and thermal characterization of Cerium Tantalate ( $\text{CeTaO}_4$ ) is inquired in this dissertation through Mechanical Milling (MM), X-Ray Diffraction (DRX), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Heat Treatment (HT), Fluorescence X-Ray (FRX) and UV-Visible Spectroscopy (UV-Vis). The precursors Tantalum (Ta) and Cerium Oxide ( $\text{CeO}_2$ ) in powder form were ground for eight hours using a high-energy mill and every two hours of grinding, the characterization was made by XRD. In addition to the two precursor phases Ta and  $\text{CeO}_2$ , a new phase,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , was identified. The FRX identified (in addition to the precursor elements) approximately 1.5% of Iron (Fe), an element from the jar's feedstock through Mechanical Milling. An analysis of the DSC showed that the general behavior of the sample is exothermic. The temperatures determined from the DSC to the HT were:  $500^\circ\text{C}$ ,  $850^\circ\text{C}$  and  $1000^\circ\text{C}$ . A one-hour threshold was used for all treatments. Tantalate structures were identified through the XRD after HT. In  $500^\circ\text{C}$ , the nanostructured  $\text{CeTaO}_4$  phase was suggested and in  $1000^\circ\text{C}$  the existing phases were  $\text{CeTa}_3\text{O}_9$ ,  $\text{FeTaO}_4$  and  $\text{CeO}_2$ . Through Uv-Vis spectroscopy, the samples, after HT in  $500^\circ\text{C}$  and  $1000^\circ\text{C}$ , showed a gap equal to 0 eV and after the same process at  $750^\circ\text{C}$  and  $850^\circ\text{C}$ , a gap of 3.2 eV and 2.2 eV, respectively.

keywords: Mechanical Milling, X-Ray Diffraction, Rare Earth.

## Sumário

1. Introdução .....	13
2. Objetivos.....	14
2.1. Objetivo Geral.....	14
2.2. Objetivos Específicos .....	14
3. Revisão Bibliográfica .....	15
3.1. As Perovskitas .....	15
3.2. Os Tantalatos de Cério .....	15
3.3. Moagem Mecânica.....	16
3.4. Difração de raios X .....	16
3.5. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	17
3.6. Fluorescência de raios X (FRX) .....	17
4. Metodologia.....	19
5. Resultados e Discussão.....	22
5.1. Moagem Mecânica .....	22
5.2. Caracterização Térmica (DSC).....	26
5.3. Tratamento Térmico (TT).....	27
5.3.1. Tratamento Térmico em 500°C .....	27
5.3.2. Tratamento Térmico nas temperaturas 750°C e 850°C.....	28
5.3.3. Tratamento Térmico na temperatura de 1000°C.....	29
5.4. Método de Rietveld.....	30
5.4.1. Tratamento Térmico em 500°C .....	30
5.4.2. Tratamento em 1000°C.....	31
5.5. Mapa de Fourier.....	37
5.6. Espectroscopia de Uv-Vis.....	40
6. Conclusões.....	43
7. Perspectivas Futuras .....	44
8. Referência.....	45

## Lista de Figuras

Figura 1. Medidas DRX mostrando a Evolução estrutural da amostra Ta+CeO <sub>2</sub> de 2h a 8h de moagem.....	23
Figura 2. Padrões de difração DRX e refinamento pelo Método de Rietveld para cada tempo de moagem: (a) 2h (b)4h (c)6h (d)8h. ....	24
Figura 3. DSC para a amostra Ta +CeO <sub>2</sub> moída por 8h .....	27
Figura 4. Padrão de difração da amostra moída por 8h antes e após o tratamento térmico em 500°C. ....	28
Figura 5. DRX da amostra após o tratamento térmico em 500°C (linha rosa) com a fase do banco de dados ICSD-16368 sem alargamento (linha preta) e com alargamento (linha ciano). ..	28
Figura 7. Identificação das fases após o tratamento térmico: (a) em 750°C (b) em 850°C.....	29
Figura 8. Refinamento por LB da amostra após o TT a 500°C .....	30
Figura 9. Refinamento Rietveld da amostra moída 8h após o tratamento térmico de 1000°C ....	31
Figura 10 Deconvolução das fases <b>CeTa<sub>3</sub>O<sub>9</sub></b> , <b>CeO<sub>2</sub></b> e <b>FeTaO<sub>4</sub></b> presentes na amostra moída 8h e tratada a 1000°C após o refinamento pelo método de Rietveld. ....	32
Figura 11. Substituição do átomo de Nióbio pelo átomo de Tântalo. ....	33
Figura 12. Identificação dos planos da fase CeTa <sub>3</sub> O <sub>9</sub> e mapa de microdeformação.....	35
Figura 13 Identificação dos planos da fase CeO <sub>2</sub> e mapa de microdeformação .....	36
Figura 14 Identificação dos planos da fase FeTaO <sub>4</sub> e mapa de microdeformação.....	37
Figura 15 Mapa de densidade eletrônica do plano (0 0 1) da fase CeTa <sub>3</sub> O <sub>9</sub> .....	38
Figura 16 Mapa de densidade eletrônica do plano (0 0 2) da fase CeTa <sub>3</sub> O <sub>9</sub> .....	39
Figura 17 Mapa de densidade eletrônica do plano (1 0 1) da fase CeTa <sub>3</sub> O <sub>9</sub> .....	39
Figura 18 Mapa de densidade eletrônica do plano (1 1 1) da fase CeO <sub>2</sub> .....	40
Figura 19. Pigmentação das amostras após cada TT.....	40
Figura 20. Representação gráfica para a obtenção da energia de <i>gap</i> (eV) em cada tratamento térmico. ....	42

## Lista de Tabelas

Tabela 1. Material utilizado para a preparação do tantalato de cério dos elementos precursores Ta e CeO <sub>2</sub> .	19
Tabela 2 Amostras identificadas para cada TT.	20
Tabela 3 Tipo de estrutura e parâmetros de rede das fases identificadas para amostra após a moagem.	23
Tabela 4. Apresenta os parâmetros estruturais da rede para a descrição cristalina das fases refinadas	24
Tabela 5: (a) Tamanho médio de cristalito;(b) parâmetros de refinamento e (c)percentual das fases.	25
Tabela 7. Identificação da fase e parâmetros cristalográficos antes e após o LB	30
Tabela 8 Tamanho médio de cristalito para as fases presentes na amostra após o tratamento térmico de 1000°C.	32
Tabela 9. Parâmetros estruturais da fase CeTa <sub>3</sub> O <sub>9</sub> reportadas na literatura.	33
Tabela 10. Percentual de microdeformação da fase CeTa <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	35
Tabela 11. Percentual de microdeformação da fase CeO <sub>2</sub> .	36
Tabela 12. Percentual de microdeformação da fase FeTaO <sub>4</sub> .	37
Tabela 13. Gap obtido para cada amostra após o tratamento térmico.	42

## 1. Introdução

Os tantalatos de terras raras receberam atenção recentemente em vista de suas propriedades físicas potencialmente interessantes como condutores iônicos bem como revestimento térmico para turbinas a gás [1-3]. Três fases no sistema de óxido de cério tântalo se destacam:  $CeTa_7O_{19}$ ,  $CeTa_3O_9$  e  $CeTaO_4$  [4,5]. Dentre essas três fases, o foco deste trabalho é o tantalato  $CeTaO_4$ .

A fase  $CeTaO_4$  é uma peroviskita de composto iônico simples derivada da fórmula  $ABO_3$ , onde **A** é o Cério, um íon de terra rara, **B** o Tântalo, um metal de transição [6-8]. Os tantalatos com os elementos La, Ce e Pr podem ocorrer em dois tipos de estruturas: na estrutura monoclínica e na estrutura ortorrômbica como ocorre com o sistema La-Ta-O [9].

Diversas rotas de síntese dos cristais de tantalatos de cério são reportadas. Roth et al [10] usando a técnica de Czochralski com tratamento térmico em temperatura acima de 1300°C. Santoro et al [11] fazem a mistura dos precursores tântalo e óxido de cério, aquecem-os a 1000°C e após o resfriamento em temperatura ambiente é feito o tratamento o térmico em 1500°C por um período de 16 a 20 horas. Skinner et al [12] sintetizam a fase  $CeTaO_4$  através da mistura dos precursores tratados termicamente a 1500°C em Ar inerte por 40h. Outros métodos são utilizados para a sintetização da fase  $CeTaO_4$  em procedimentos semelhantes [13-15].

Pesquisas estão sendo desenvolvidas pelo grupo do Laboratório de Materiais (LabMat) usando compostos terras-raras a partir do resultado pioneiro do sistema ortoniobato de samário ( $SmNbO_4$ ), de estrutura do tipo peroviskita na estrutura ortorrômbica [16], sintetizado por moagem mecânica de alta energia. A técnica se apresenta promissora para o estudo e a sintetização de novas peroviskitas.

Os ortotantalatos  $CeTaO_4$  conforme a literatura é sintetizado após a mistura física dos precursores e tratado termicamente em altas temperaturas em torno de 1300°C-1800°C. Esta pesquisa tem como objetivo aumentar a homogeneização entres os precursores através da técnica de MM. Analisar a evolução térmica através da técnica do DSC. Investigar a redução da temperatura de formação do composto após o TT e obter o  $CeTaO_4$  ou tantalatos derivados em processos menos energéticos.

## 2. Objetivos

### 2.1. Objetivo Geral

- Sintetizar e caracterizar o tantalato de cério com foco na fase  $\text{CeTaO}_4$  por moagem mecânica seguida de tratamento térmico.

### 2.2. Objetivos Específicos

- Determinar as fases presentes na amostra através da técnica de Difração de raios X (DRX);
- Obter pelo Método de Rietveld (MR) os parâmetros de rede, tamanho médio de cristalito, percentual de fases e tipo de deformação;
- Analisar o comportamento térmico através da técnica de *Calorimetria Diferencial de Varredura* (DSC);
- Determinar as temperaturas para o Tratamento Térmico (TT) a partir do DSC;
- Analisar a influência em diferentes temperaturas de TT na estrutura do material;
- Obter a energia de gap ( $E_g$ ) de cada amostra através da técnica de Uv-Vis.

### 3. Revisão Bibliográfica

#### 3.1. As Perovskitas

A perovskita é um mineral da fórmula  $\text{CaTiO}_3$ , descoberta em 1839 pelo mineralogista Gustav Rose nos Montes Urais, e recebeu esse nome em homenagem ao mineralogista russo Count Lev Alekseevich von Perovski. Até certo ponto, a multiplicidade de fases que pertencem à família da perovskita pode ser determinada assumindo-se que as perovskitas são compostos iônicos simples com a composição química expressa como  $\text{ABX}_3$ , onde A e B e X representam grandes e pequenos cátions e ânions, respectivamente [17,18]. As propriedades físicas estão fortemente relacionadas à estrutura cristalina, pois o ambiente de coordenação dos átomos A e B afeta diretamente os estados eletrônicos [19].

A importância das perovskitas tornou-se aparente com a descoberta das propriedades dielétricas e ferroelétricas valiosas do titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) na década de 1940. Este material foi empregado rapidamente em aplicações eletrônicas na forma de capacitores e transdutores. Nas décadas que se seguiram, tentativas de melhorar o  $\text{BaTiO}_3$  levaram a pesquisas intensivas sobre a sua estrutura e propriedades [22].

Óxidos metálicos da perovskita ( $\text{ABO}_3$ ) ou a sua derivação, a scheelite ( $\text{ABO}_4$ ) e tipos de óxidos relacionados, servem como materiais modelos ideais para o estudo da reatividade de oxigênio e atividade catalítica [20]. É um material em camadas e o octaedro de  $\text{BO}_6$  existente entre elas pode apresentar propriedades ferroelétricas dependendo da inclinação [21].

#### 3.2. Os Tantalatos de Cério

As rotas adotadas por outros pesquisadores foram investigadas a fim de delinear a síntese do ortotantalato  $\text{CeTaO}_4$  neste trabalho. Os estudos feitos são destacados e enumerados nos parágrafos a seguir:

**I** - Santoro et al.[11] para a formação do  $\text{CeTaO}_4$ , misturou e aqueceu os precursores a  $1000^\circ\text{C}$ , resfriando em temperatura ambiente, depois moendo e aquecendo em  $1400^\circ\text{C}$ , então retirado da água e filtrado a seco. Obteve cristais únicos, porém muito pequenos de  $\text{CeTaO}_4$ , tendo a necessidade de fazer difração por nêutrons para a caracterização estrutural.

**II** - Outra via de sintetização do  $\text{CeTaO}_4$  é reportada por Skinner et al.[12] onde os precursores são misturados e aquecidos a  $1500^\circ\text{C}$  por 40h em atmosfera inerte com resfriamento em temperatura ambiente para evitar fases secundárias. O composto de única fase foi identificado por DRX.

**III**- Em Thompson et al.[23], o pó é moído e pressionado para sintetização em  $1500^\circ\text{C}$  por 16h. Roth et al[10] prepara o cristal  $\text{CeTaO}_4$  em aproximadamente  $1940^\circ\text{C}$  pelo processo de Czochralski com atmosfera inerte de argônio.

IV- No procedimento usado por Chen et al.[24], as cerâmicas  $RETa_3O_9$  (RE = Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er) foram sintetizadas pela reação em estado sólido de seus óxidos estáveis. Todos foram sinterizados a  $300^\circ\text{C}$  por 10 horas para remover qualquer umidade antes de serem usados, misturados e subsequentemente moídos em moinho de bolas (8 horas, 300 r / min) com etanol anidro. A solução foi transferida para um frasco cônico e mantida a  $68^\circ\text{C}$  durante 12 horas num forno, obtendo as cerâmicas densas do tipo  $RETa_3O_9$ .

V- A formação de outras fases de tantalato de cério é reportado por Roth et al.[10]. Os cristais de  $CeTa_3O_9$  ortorrômbico podem ser cultivados a partir de um fluxo de óxido de vanádio. Os compostos isoestruturais, os niobatos de cério de terras raras, apresentam um aspecto amarelado e brilhante. O pó é amarelo quando puro e aparentemente contém apenas  $Ce^{+3}$  conforme confirmado por medidas magnéticas. Cristais sintetizados no fluxo de vanádio são castanhos sugerindo a presença de impurezas  $V^{+5}$ . Os monocristais de  $CeTa_7O_{19}$  foram cultivados em um fluxo de óxido de vanádio.

### 3.3. Moagem Mecânica

A moagem mecânica é uma técnica de processamento de pó de estado sólido envolvendo repetida soldagem e fraturação das partículas de pó em um moinho de alta energia [25,26], e que permite produção de materiais homogêneos a partir dos pós elementares misturados.

O processo da MM começa desde a escolha dos pós precursores, da estequiometria e da proporção entre as massas dos elementos utilizados e das esferas (*BPR-Ball to poder Weight Ratio*). A duração do tempo de moagem é escolhida e a amostra pode ser tratada termicamente para obter as propriedades desejadas [26].

Os parâmetros envolvidos na técnica de MM são fundamentais no resultado obtido, tais como: tipo de moinho, o recipiente de moagem, velocidade, tempo de moagem, extensão e o preenchimento do recipiente, atmosfera da moagem, agente de controle de processo e temperatura [26].

A BPR tem um efeito significativo sobre o tempo necessário para atingir uma determinada fase em pó ao ser moída. Quanto maior o BPR, menor é o tempo requerido. Em um BPR alto, por causa de um aumento na proporção de massa das bolas, o número de colisões por unidade de tempo aumenta e, conseqüentemente, mais energia é transferida para as partículas de pó e assim a formação da liga ocorre mais rapidamente [26].

### 3.4. Difração de raios X

Para a caracterização da amostra, a DRX é utilizada para estudar a estrutura cristalina. Uma vez conhecido o comprimento de onda é possível conhecer a estrutura do novo material. Para que os padrões de difração obtidos tenham informações relevantes sobre a estrutura cristalina, o comprimento de onda da radiação tem de ser

comparável à distância entre os planos dos átomos da ordem de 0,1nm [27]. A radiação interage com os diferentes planos de átomos da estrutura cristalina, os átomos apresentam a propriedade os raios X através de seus elétrons, produzindo os padrões de difração característicos da forma como os átomos se distinguem nessa estrutura. Os átomos funcionam como obstáculos ou centros de espalhamento dos raios X [28-30].

A lei de Bragg prevê as condições sob as quais é possível ter-se feixes difratados de um cristal para cada tipo de estrutura cristalina.

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

onde  $\theta$  é o ângulo do feixe incidente,  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação e  $n$  é a ordem de difração.

As características de difração de uma célula unitária dependem de como os elétrons estão distribuídos no volume da célula. É fundamental conhecer a estrutura de um material para compreender e descrever as suas respectivas propriedades. Pelo fato de os átomos estarem organizados de maneira periódica, a radiação espalhada é limitada a certas direções [27].

Se ao invés de usarmos um único cristal para realizar difração de raios X, usarmos um grande número de cristais e cada cristal estiver orientado de maneira arbitrária (mesmo com a amostra fixa), qualquer família de planos teria a orientação necessária para satisfazer a lei de Bragg [31].

### 3.5. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A curva DSC (curva medida) oferece informações rápidas sobre o comportamento geral associado a relaxação estrutural, mudanças, transições e reações na amostra em função da temperatura com o intuito de determinar em qual temperatura essas reações ocorrem. Um pico na curva medida aparece quando o estado estacionário que indica a liberação ou absorção de energia pela amostra em relação a um padrão[32].

O referencial adotado para indicar os eventos termodinâmicos depende do equipamento, de que forma o fabricante as define. Os picos plotados “para baixo” (direção negativa) são atribuídos a processos endotérmicos, e para "para cima" (direção positiva), como o calor adicionado a um sistema é definido como positivo na termodinâmica.

### 3.6. Fluorescência de raios X (FRX)

É utilizada para quantificar os elementos químicos presentes na amostra, fornecendo o percentual de cada elemento químico. Quando um feixe monocromático de raios X atinge um átomo, podem ocorrer dois processos de dispersão:

I. Elétrons fortemente ligados oscilam e irradiam raios-X

$$\lambda_i = \lambda_f$$

Nesse caso, o comprimento de onda inicial é igual ao comprimento de onda final. Assim, ocorre uma dispersão coerente ou não-modificada e a difração é essencialmente o espalhamento coerente.

II. Elétrons fracamente ligados dispersam parte do feixe incidente e aumentam levemente seu comprimento de onda:

$$\lambda_i < \lambda_f$$

O comprimento de onda inicial é menor que o comprimento de onda final, dependendo do ângulo espalhado, obtendo uma dispersão incoerente ou modificada. É nesse tipo de espalhamento em que consiste a técnica de fluorescência de raios X.

Ao contrário da DRX que tem a energia definida, nesse caso ocorre a variação de energia, com um espectro característico de cada elemento presente no material, e assim ele apresenta as camadas que a radiação é absorvida, desde as camadas mais internas até as mais externas. O espectro obtido pode ser descrito pelo efeito Compton, no qual através de uma colisão inelástica, os fótons incidentes sofrem colisões com os elétrons constituintes do átomo[33]. Os fótons após a colisão saem com uma frequência menor em relação a frequência incidente e com uma energia também menor. Como essa colisão acontece em camadas diferentes, ocorrem diferentes colisões, como traduzida pelo espectro. As técnicas de DRX e FRX são complementares entre si, pois enquanto em uma se pode obter o padrão estrutural, na outra tem-se a identificação dos elementos químicos constituintes, respectivamente.

#### 4. Metodologia

Para a produção do tantalato de cério foi adotado a razão de um átomo de cério para um átomo de tântalo, sendo o oxigênio obtido diretamente do ambiente. O peso dos elementos precursores da marca *Alfa Aesar* : Tântalo(Ta) com 99,99% de pureza e o Óxido de Cério( $CeO_2$ ) com 99,9% também de pureza. Conforme o cálculo estequiométrico, isso corresponde aproximadamente 1,53g de Tântalo e 1,46g do óxido de cério. A tabela 1.1 apresenta os dados do material utilizado para a produção do tantalato de cério.

Tabela 1. Material utilizado para a preparação do tantalato de cério dos elementos precursores Ta e  $CeO_2$ .

Massa das esferas(g)	Massa do Tântalo (g)	Massa do Óxido de Cério (g)	Massa do material(g)	BPR
21	1,5228(1)	1,459(5)	3	7:1

Os precursores foram então colocados em um cilindro de aço, com as esferas de aço e selados em atmosfera do laboratório. O tempo de moagem foi 8 horas, com pausas de duas em duas horas para o acompanhamento da evolução estrutural do material por DRX.

O moinho utilizado no laboratório LABMAT, é um moinho agitador, que usam quantidades pequenas em gramas, e mais comumente utilizado para investigações laboratoriais e para fins de triagem de liga. Esses moinhos são fabricados pela *SPEX CertiPrep, Metuchen, NJ*. O moinho tem um frasco em formato cilíndrico para colocar as esferas e os materiais em pó, fixado na braçadeira e agitado energeticamente. O movimento de agitação de ida e volta é combinado com movimentos laterais das extremidades do frasco, de modo que o frasco parece descrever um oito à medida que ele se move. Com cada balanço do recipiente, as esferas colidem contra a amostra e a parede, tanto moendo como misturando a amostra. A força da colisão das esferas é excepcionalmente alta.

As medidas DRX foram realizadas com auxílio do *Difratômetro Panalytical Empyrean* utilizando o ânodo de Cobre (Cu) de radiação  $CuK\alpha$  ( $\lambda = 0,154406nm$ ). A tensão para a medida foi de 40kV e corrente de 40mA. O range de varredura de  $2\theta = 5^\circ$  a  $100^\circ$ . O equipamento está localizado no Laboratório de Materiais – UFAM.

Para o auxílio das identificações das fases presentes na amostra a medida de FRX foi realizada no equipamento *Epsilon 3 XL Panalytical Empyrean* com o fluxo de gás de Hélio (He). O espectro característico obtido pelo FRX da amostra foi obtido no Laboratório de Ensaios Físico-Químicos/FT/UFAM.

Após as 8h de moagem, foi empregada a medida de DSC com o equipamento *SDT Q600* da *Ta Instrument*, no Laboratório de Ensaio Físico-Químicos/FT/UFAM, utilizando aproximadamente 10mg da amostra, com a taxa de aquecimento de 10°C/min da temperatura ambiente até a temperatura final de 1100°C, com o fluxo de gás Nitrogênio ( $N_2$ ) 5.0 de 30 ml/min, com o cadinho de alumina de 90 microlitos sem tampa.

Para avaliar a evolução térmica da amostra após a medida de DSC, parte da amostra foi levada ao forno tubular. As temperaturas foram definidas a partir dos eventos termodinâmicos observados. Na tabela 2 são apresentadas as quatro amostras. A primeira foi tratada termicamente a 500°C, a segunda a 750°C, a terceira a 850°C e a quarta a 1000°C, todas com o tempo de patamar de 1h para o tratamento térmico. O tempo de patamar corresponde ao tempo em que a amostra permanece em uma temperatura específica. Em seguida, a medida de DRX foi realizada após cada tratamento térmico para observar se havia mudança estrutural ou não associada aos eventos observados na curva de DSC. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C/min e a taxa de resfriamento não foi controlada, resfriando em temperatura ambiente. Durante o processo não foi utilizado atmosfera inerte permitindo a oxidação da amostra.

Tabela 2 Amostras identificadas para cada TT.

<b>Amostra</b>	<b>Temperatura(°C)</b>	<b>Tempo de patamar(h)</b>
TT500C	500	1
TT750C	750	1
TT850C	850	1
TT1000C	1000	1

Os difratogramas das fases para a comparação do padrão experimental foram extraídos do banco de dados *Inorganic Crystal Structure Data Base* (ICSD) [34]. Utilizando o software GSAS[35] as medidas puderam ser tratadas pelo Método de Rietveld que permite o fazer o ajuste do padrão fornecido pelo ICSD com padrão obtido na medida de DRX. Feito o ajuste, é possível extrair informações estruturais das amostras como parâmetros de rede, volume, orientação preferencial, tamanho médio de cristalito, microdeformação e outros parâmetros da estrutura.

Após o refinamento, o tamanho médio de cristalito foi calculado utilizando a equação de Scherrer:

$$p = \frac{18000.k.\lambda}{\pi.(X + Xe)}$$

onde k é uma constante igual a 0,9,  $\lambda$  o comprimento de onda do  $CuK\alpha$  ( $\lambda=0.154406nm$ ). No programa GSAS, X correspondente ao LX que é o parâmetro de refinamento do tamanho médio de cristalito da fase e Xe ao ptec, que está relacionado a contribuição anisotrópica ao tamanho médio de cristalito.

Para a geração do mapa de Fourier (correspondente ao mapa de densidade eletrônica após o refinamento pelo MR), é gerado um arquivo de extensão *.grd* em que o software escolhido para manusear o arquivo foi o *Vesta – JP – Minerals*[36]. Para edição e geração da imagem *2D*, primeiramente foi escolhido o plano cristalográfico e, na sequência, houve a escolha da distância interplanar, sendo que para todos os mapas gerados o valor é de  $d=1$ . Os níveis escolhidos são em relação ao plano e as cores das linhas de contorno estão relacionadas a densidade dos átomos, sendo que as linhas na cor preta indicam a maior densidade no plano e as linhas na cor branca as regiões de menor densidade em relação os átomos.

A espectroscopia de UV-Vis auxilia a caracterização eletrônica da amostra, permitindo a obtenção do gap de energia e fornecendo assim informações sobre o seu comportamento, seja de isolante, condutor ou semicondutor [37]. Foi utilizado o equipamento *GENESYS 10S UV-Vis* do laboratório de Físico-Química do Departamento de Química da Universidade Federal do Amazonas. A medida foi realizada para cada amostra, após a cada tratamento térmico. Nesta técnica é fornecida a absorvância ( $\alpha$ ) em função do comprimento de onda ( $\lambda$ ) no intervalo de 190nm-1000nm. Conhecido o  $\lambda$ , é possível relacionar com a equação de energia:  $E = h \cdot \nu$ , onde  $h$  é a constante de Planck ( $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  J.s) e  $\nu$  a frequência, e pode ser reescrita como:

$$E(\text{eV}) = \frac{1239,8}{\lambda(\text{nm})},$$

Através do método da refletância difusa pode ser obtido a relação da absorção óptica com a energia de gap:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A \cdot (h\nu - E_g),$$

$E_g$  é energia de gap,  $\alpha$  é o coeficiente de absorção óptica e  $A$  é uma constante de proporcionalidade. O valor do expoente denota a natureza da transição eletrônica. Para transições diretas  $n=1/2$  e para transições indiretas  $n=2$ .

## 5. Resultados e Discussão

### 5.1. Moagem Mecânica

Foram examinados os resultados para a liga obtida a partir dos elementos terras-raras Tântalo – (Ta) e Óxido de Cério (I)- ( $\text{CeO}_2$ ) no processo da moagem mecânica. A amostra moída será chamada “Ta+CeO2”.

Observando na Figura 1 a evolução estrutural da amostra de 2h a 8h, os elementos precursores  $\text{CeO}_2$  e Ta continuam presentes, apresentando leves mudanças nos picos do Tântalo, como a diminuição da intensidade e o deslocamento para  $2\theta$  menores. Pela lei de Bragg, podemos concluir que o deslocamento dos picos do Ta indicam o aumento de  $d$ , a distância interplanar do cristal, o que diz respeito também ao seu aumento de volume. O pico do tântalo associado ao plano (1 1 0) decresce em todos os tempos de moagem, assim como todos os outros picos referente a essa fase Tântalo. Enquanto que o pico do óxido de Cério (I) referente ao plano (1 1 1) praticamente não apresenta mudança na sua intensidade. A continuação da moagem mecânica apresenta uma nova fase, óxido de Cério (II) – ( $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ), que permanece até ao fim da moagem. Em todos os padrões de raios- XDRX é possível observar apenas os dois picos mais intensos da fase óxido de Cério II dos planos (1 0 1) e (1 0 -2). A posição do pico referente ao do plano atômico (1 0 1) correspondente a nova fase é muito próxima ao pico principal do óxido de Cério (II), tendo os dois picos sobrepostos em aproximadamente  $2\theta$  igual a  $30^\circ$ . A tabela 3 apresenta as fases observadas na Fig. 1.

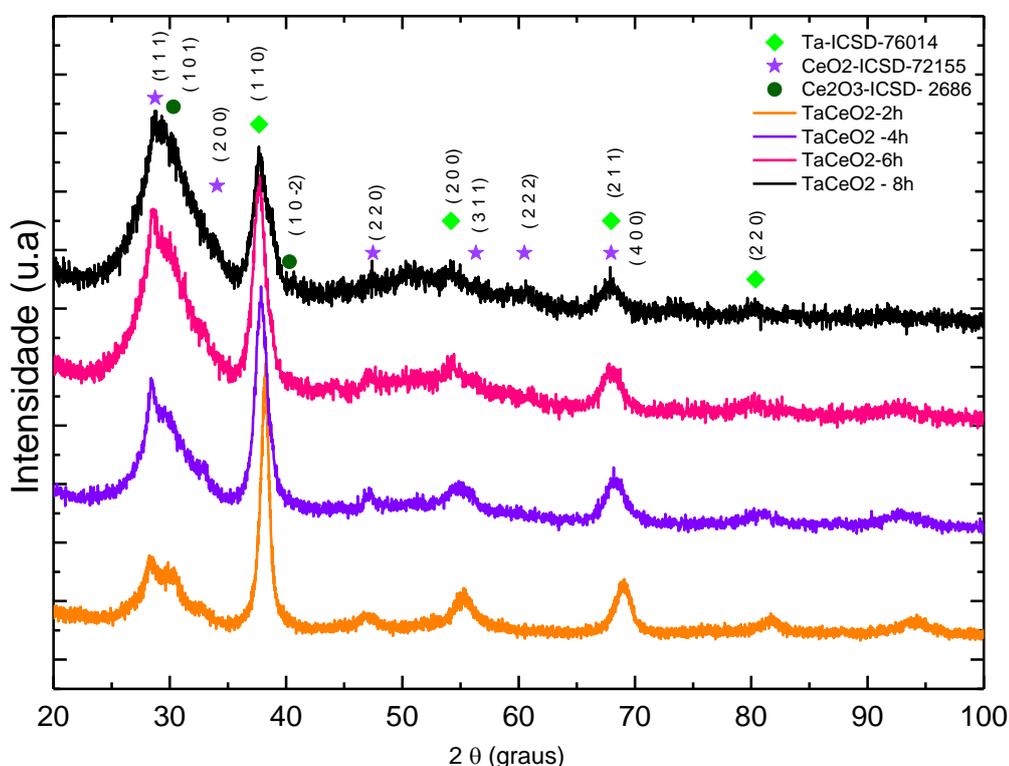
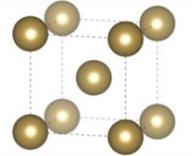
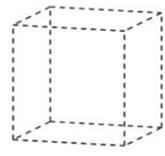
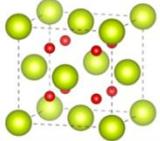
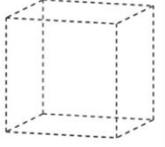
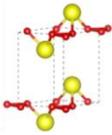
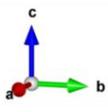


Figura 1. Medidas DRX mostrando a Evolução estrutural da amostra Ta+CeO2 de 2h a 8h de moagem

Tabela 3 Tipo de estrutura e parâmetros de rede das fases identificadas para amostra após a moagem.

Estrutura e cartão ICSD	Parâmetros de Rede	Representação Esquemática da célula unitária	Representação Esquemática da rede de Bravais
Tântalo Cúbica Im-3m ICSD- 76014	$a = b = c = 3.30$ $\alpha = \beta = \gamma = 90$		
Óxido de Cério –CeO2 Cúbica Fm-3m ICSD-72155	$a = b = c = 5.41$ $\alpha = \beta = \gamma = 90$		
Óxido de Cério-Ce2O3 Hexagonal P 3 2 1 ICSD-26865	$a = b = 3.88$ $c = 6.07$ $\alpha = \beta = 90$ $\gamma = 120$		
 Tântalo	 Oxigênio	 Cério	

Na figura 2 pode-se visualizar os refinamentos feitos para cada tempo de moagem. Com as fases identificadas na tabela 3, o padrão de DRX das três fases presentes simulam adequadamente o padrão experimental que corresponde à medida feita em laboratório. A diferença entre o padrão teórico (correspondente ao calculado para o fit dos picos) e o padrão do experimental se dá pelo residual na linha azul na figura.

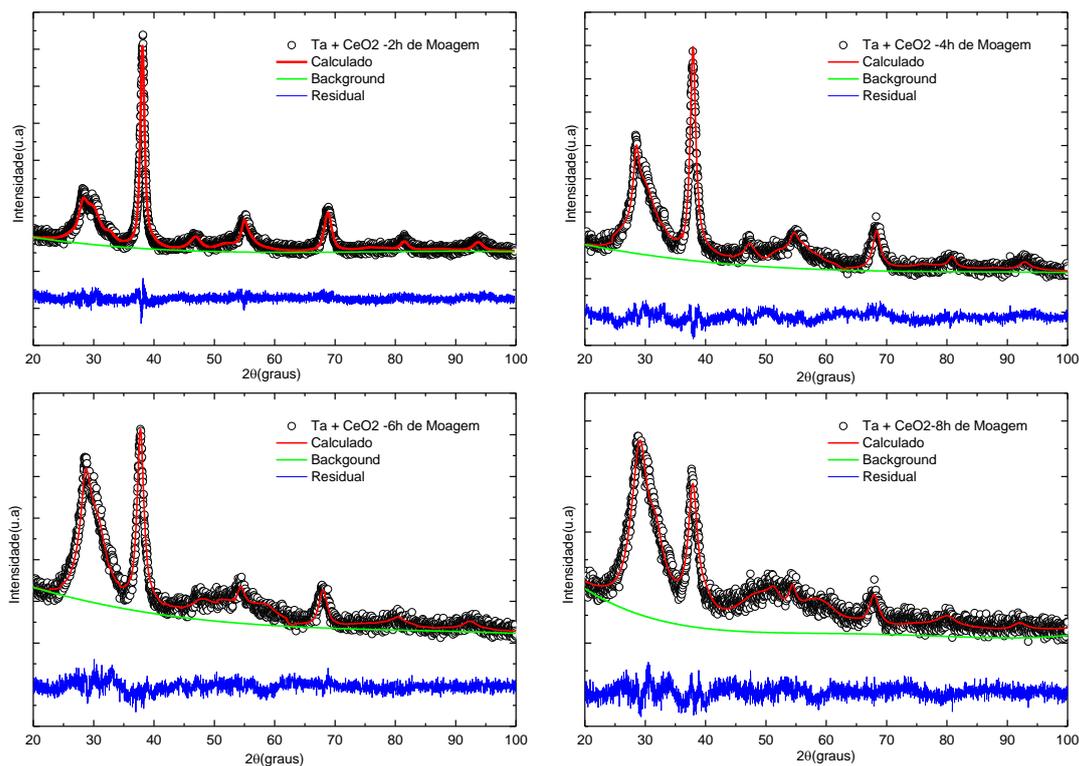


Figura 2. Padrões de difração DRX e refinamento pelo Método de Rietveld para cada tempo de moagem: (a) 2h (b)4h (c)6h (d)8h.

Na tabela 4 são apresentados os parâmetros obtidos após o refinamento para cada tempo de moagem. A cristalinidade da fase tântalo diminui conforme aumenta o tempo de moagem. Os parâmetros  $a$ ,  $b$  e  $c$  da fase também apresentam pequenas variações, mas sempre crescente, indicando o aumento do volume da célula unitária. Isso pode ser observado no volume, que passa de  $37,34 \text{ \AA}^3$  em duas horas para  $39,1 \text{ \AA}^3$  em oito horas de moagem.

As fases óxido de cério  $\text{CeO}_2$  e  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  apresentam o pico principal da fase aproximadamente em torno de  $2\theta=32^\circ$ . A distinção entre a contribuição de cada fase para o pico reflete nos parâmetros de rede à medida que o tempo de moagem aumenta. Para o tempo de moagem entre 2h e 4h, o volume da célula unitária decresce de  $164,5 \text{ \AA}^3$  para  $161,5 \text{ \AA}^3$  na fase  $\text{CeO}_2$  e de  $82,87 \text{ \AA}^3$  para  $81,2 \text{ \AA}^3$  na fase  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Para o tempo de moagem entre 4h e 6h o volume continua a decrescer. Nas últimas horas de moagem a fase  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  apresenta diminuição de seu volume, chegando ao valor de  $73,1 \text{ \AA}^3$ , enquanto a fase  $\text{CeO}_2$  chega ao volume de  $153,9 \text{ \AA}^3$  variando bastante no intervalo entre 6h e 8h em relação a fase  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ .

Tabela 4. Apresenta os parâmetros estruturais da rede para a descrição cristalina das fases refinadas

#### Tabela 4.1 Parâmetros de rede da amostra Ta+CeO<sub>2</sub> de 2h

Fase	a (Å)	b(Å)	c(Å)	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	V(Å) <sup>3</sup>
Ta	3.342(4)	3.342(4)	3.342(4)	90	90	90	37.34
Ce(II)	5.47(9)	5.47(9)	5.47(9)	90	90	90	164.5
Ce(III)	3.92(6)	3.92(6)	6.20(5)	90	90	120	82.87

**Tabela 4.2** Parâmetros de rede da amostra Ta+CeO<sub>2</sub> de 4h

Fase	a (Å)	b(Å)	c(Å)	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	V(Å) <sup>3</sup>
Ta	3.366(0)	3.366(0)	3.366(0)	90	90	90	38.1
Ce(II)	5.44(6)	5.44(6)	5.44(6)	90	90	90	161.5
Ce(III)	3.91(5)	3.91(5)	6.1(1)	90	90	120	81.2

**Tabela 4.3** Parâmetros de rede da amostra Ta+CeO<sub>2</sub> de 6h

Fase	a (Å)	b(Å)	c(Å)	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	V(Å) <sup>3</sup>
Ta	3.380(7)	3.380(7)	3.380(7)	90	90	90	38.6
Ce(II)	5.38(2)	5.38(2)	5.38(2)	90	90	90	155.9
Ce(III)	3.80(5)	3.80(5)	6.28(4)	90	90	120	78.8

**Tabela 4.4** Parâmetros de rede da amostra Ta+CeO<sub>2</sub> de 8h

Fase	a (Å)	b(Å)	c(Å)	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	V(Å) <sup>3</sup>
Ta	3.395(6)	3.395(6)	3.395(6)	90	90	90	39.1
Ce(II)	5.387(2)	5.387(2)	5.387(2)	90	90	90	153.9
Ce(III)	3.60(3)	3.60(3)	6.5(0)	90	90	120	73.1

Tabela 5: (a) Tamanho médio de cristalito;(b) parâmetros de refinamento e (c)percentual das fases.

**Tabela 5-a.** Tamanho médio de cristalito para as fases tântalo e os óxidos de cério:  
CeO<sub>2</sub> e Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Tempo de Moagem(h)	Fase	Tamanho médio de cristalito(nm)
2	Tântalo (Ta)	13.06
4		7.64
6		8.99
8		7.67
2	Óxido de Cério (CeO <sub>2</sub> )	5.90
4		7.66
6		9.28
8		2.64
2	Óxido de Cério (Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	3.65
4		3.37
6		6.43
8		5.62

**Tabela 5-b.** Parâmetros de refinamento após a amostra moída em 2h,4h,6h e 8h.

Tempo de Moagem(h)	wRp	Rp	$\chi^2$
2	8.79	6.93	1.35
4	6.90	5.46	1.84
6	6.5	5.09	1.72
8	5.79	4.61	1.25

**Tabela 5-c.** Percentual de fase para cada tempo de moagem.

Tempo de Moagem(h)	Ta(%)	CeO <sub>2</sub> (%)	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)
2h	40.60	20.19	39.19
4h	27.51	17.84	54.63
6h	21.61	36.62	41.75
8h	12.59	72.26	15.13

Entre as fases apresentadas, na fase tântalo ocorre a diminuição do tamanho médio de cristalito, sugerindo a ocorrência da nanometrização desta fase, que de maneira qualitativa pode ser observada na figura 2 e quantitativa na tabela 4. O percentual da fase Tântalo também decresce.

Para as fases de óxido de cério (CeO<sub>2</sub> e Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) é notável na tabela 4 tanto a diminuição do tamanho médio de cristalito e o aumento do percentual de ambas as fases conforme a fase tântalo diminui, porém pode-se perceber a oscilação entre os valores percentuais destas fases. Na figura 2, é possível identificar o pico principal da fase Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> muito próximo do pico principal da fase CeO<sub>2</sub> em torno de 30° impossibilitando uma precisão exata da contribuição de cada fase para esse pico e assim gerando uma oscilação entre os valores, ora aumentando um e diminuindo o outro.

## 5.2. Caracterização Térmica (DSC)

A moagem mecânica é uma técnica que ocorre em temperatura ambiente e a fim de investigar a estabilidade térmica da amostra Ta+CeO<sub>2</sub> foi realizada uma medida de DSC. A técnica de DSC permite verificar o comportamento da amostra em diferentes temperaturas. Com base no resultado pode-se determinar qual a temperatura apropriada para Tratamento Térmico (TT). Uma pequena quantidade de 10mg da amostra foi coletada após 8h de moagem e foi analisada no intervalo da temperatura ambiente a 1100°C a uma taxa de aquecimento a 10°C/min. A medida pode ser visualizada na Figura 3.

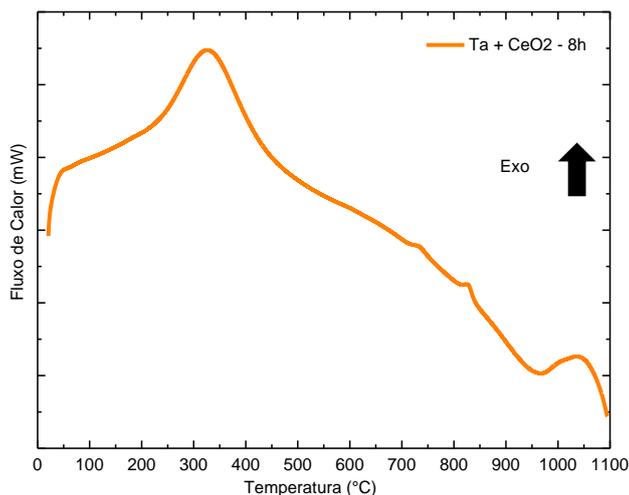


Figura 3. DSC para a amostra Ta +CeO<sub>2</sub> moída por 8h

O comportamento geral da amostra é exotérmico, indicando uma liberação de energia associada à relaxação estrutural. O pico exotérmico em torno de 350°C pode indicar a nucleação de uma nova fase ou cristalização de uma fase amorfa. Em 725°C e 850°C aproximadamente, apresentam o mesmo comportamento mas com picos menos intensos, em 1000°C apresentando o mesmo comportamento.

### 5.3. Tratamento Térmico (TT)

#### 5.3.1. Tratamento Térmico em 500°C

O tratamento térmico foi realizado a 500°C para verificar que transformação que ocorre em 350°C indicada pela medida de DSC. A medida de DRX foi realizada após o TT e comparada com o padrão DRX da amostra antes do TT. Na Figura 4 é possível notar a diferença de um padrão para o outro. A primeira observação é o desaparecimento do pico principal do tântalo, sugerindo que o mesmo foi consumido para a formação de uma nova fase.

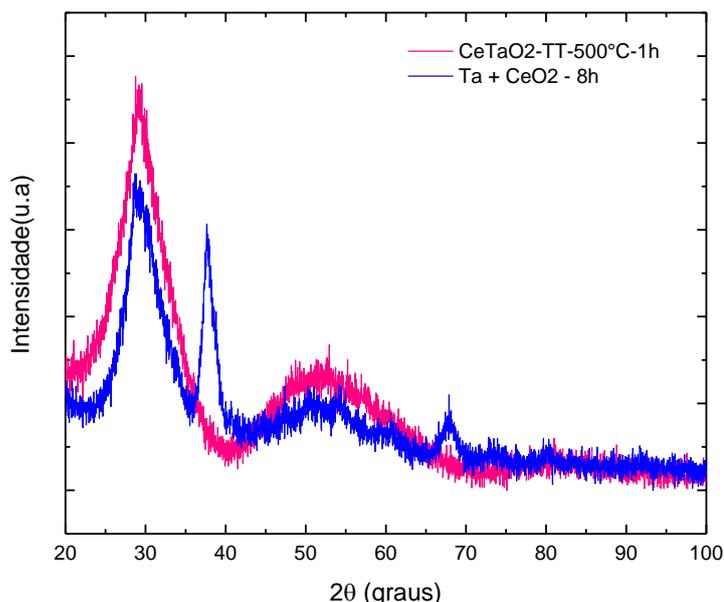


Figura 4. Padrão de difração da amostra moída por 8h antes e após o tratamento térmico em 500°C.

A fase sugerida é baseada nos menores valores de energia de ligação correspondentes aos precursores Tântalo e Óxido de Cério que corresponde a fase  $\text{CeTaO}_4$  segundo o banco de dados *OQMD* [37].

Na Figura 5 é feita a comparação do padrão da medida experimental da amostra após o tratamento térmico de 500°C e o padrão teórico do cartão ICSD-16368. O padrão em azul corresponde ao ICSD-16368 alargado pelo software *Mercury* [38] com  $\text{FWHM}=2$  (FWHM corresponde ao alargamento a meia altura do pico do difratograma), com o propósito unicamente de observar como o padrão teórico (cor preta) descreve a amostra com os picos alargados devido a diminuição do tamanho médio de cristalito.

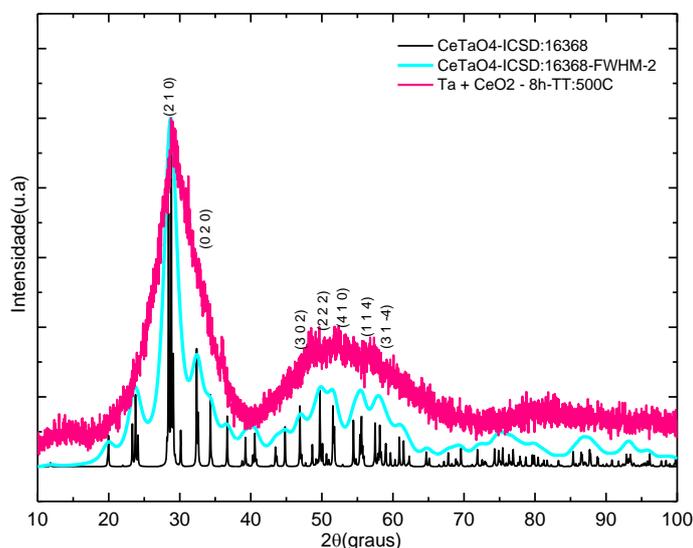


Figura 5. DRX da amostra após o tratamento térmico em 500°C (linha rosa) com a fase do banco de dados ICSD-16368 sem alargamento (linha preta) e com alargamento (linha ciano).

Na figura 6, Gasparotto et al. [39] sintetizaram o ortotantalato de Lantânio ( $\text{LaTaO}_4$ ) da mesma família que o Cério. Observaram o padrão semelhante da fase amorfa com o mesmo tipo de estrutura monoclinica. Conforme a amostra é submetida a outras temperaturas para o tratamento térmico, a fase é cristalizada. O último TT apresenta o polimorfismo da fase nas estruturas monoclinica M- $\text{LaTaO}_4$  e ortorrômbica O- $\text{LaTaO}_4$ .

### 5.3.2. Tratamento Térmico nas temperaturas 750°C e 850°C

Medidas DRX foram realizadas nas amostras após os tratamentos térmicos em 750°C e 850°C. A figura 7 apresenta o padrão em cada temperatura.

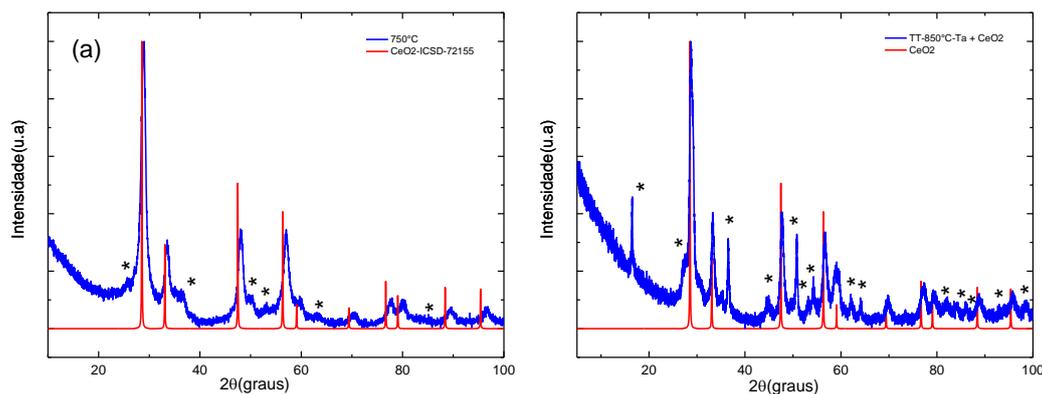


Figura 6. Identificação das fases após o tratamento térmico: (a) em 750°C (b) em 850°C

Para as amostras após o tratamento térmico de 750°C e 850°C a única fase identificada em ambas é o óxido de cério CeO<sub>2</sub>. Os picos não identificados estão indicados com asterisco (\*). Apesar de que em ambas as amostras a fase CeO<sub>2</sub> é majoritária, é notável que na figura 7-b observem-se mais picos do que na figura 7-a, indicando o crescimento da fase não identificada.

### 5.3.3. Tratamento Térmico na temperatura de 1000°C

Devido a limitação do equipamento, a temperatura de 1000°C foi escolhida para o tratamento térmico.

A identificação de fases da amostra TT em 1000°C foram indexadas as seguintes fases conforme a tabela 6, CeO<sub>2</sub> – ICSD – 72156, CeTa<sub>3</sub>O<sub>9</sub> baseado no cartão ICSD-168778 e FeTaO<sub>4</sub> – ICSD-9517.

Tabela 6. Tipo de estrutura e parâmetros de rede das fases identificadas para amostra após o tratamento térmico de 1000°C

Estrutura e cartão ICSD	Parâmetros de Rede	Representação Esquemática da célula unitária	Representação Esquemática da rede de Bravais
Tantalato de Cério - CeTa <sub>3</sub> O <sub>9</sub> Ortorrômbica C 2/m ICSD-168778	a=12,41 b= 7,63 c=6,59 alfa=gama=90 beta=93,31		
Óxido de Cério - CeO <sub>2</sub> Cúbica Fm-3m ICSD-72155	a=b=c= 5,41 alfa=beta=gama=90		
Tantalato de Ferro - FeTaO <sub>4</sub> Tetragonal P42/m n m ICSD-9517	a=b=4,67 c= 3,04 alfa=beta=gama=90		
Tântalo	Oxigênio	Cério	Ferro

## 5.4. Método de Rietveld

### 5.4.1. Tratamento Térmico em 500°C

O refinamento pelo *Método de Le Bail* (MLB) foi realizado para a amostra após o tratamento térmico de 500°C que apresenta o perfil semelhante a figura 5:

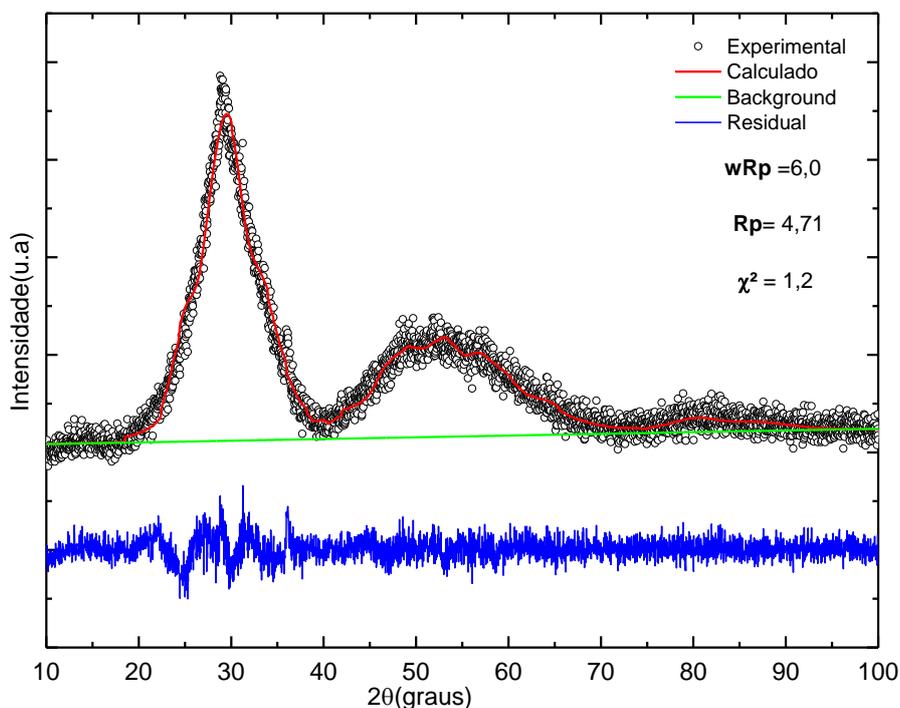
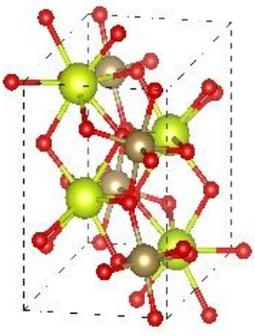


Figura 7. Refinamento por LB da amostra após o TT a 500°C

O tamanho médio de cristalito da fase  $\text{CeTaO}_4$  foi calculado usando a equação do manual do GSAS resultando em 3.54 nm, devido ao grande alargamento dos picos da fase nanoestruturada. Os parâmetros de rede do *cif* teórico e o *cif* obtido após o refinamento estão comparados na tabela 7:

Tabela 6. Identificação da fase e parâmetros cristalográficos antes e após o LB

	Fase	Estrutura	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Grupo Espacial
	CeTaO <sub>4</sub> Cartão ICSD - 16368	Monoclínica		7.63(1)	5.617(6)	8.04(1)
			7.6161(3)	5.5254(2)	7.7588(3)	

Observando os valores apresentados na tabela 7, fica claro que existe pouca variação entre os parâmetros de rede da célula unitária quando comparadas entre si, onde a maior diferença se encontra no parâmetro  $c$  conforme a tabela 7 e no ângulo de  $\beta$  que passa de 100.87 para o ângulo refinado de 99.15.

#### 5.4.2. Tratamento em 1000°C

Após identificadas as fases, o refinamento pelo método de rietveld pôde ser feito e o resultado está mostrado na figura 9. A diferença entre a medida experimental com o padrão calculado é mínima, como pode ser verificado pela linha residual, sugerindo que os CIF's utilizados satisfazem as fases presentes na amostra TT1000. A fase  $\text{CeO}_2$  corresponde a uma das fases precursoras, as fases restantes  $\text{CeTa}_3\text{O}_9$  e  $\text{FeTaO}_4$  são formadas a partir da interação dos elementos precursores e com o material do jarro, respectivamente.

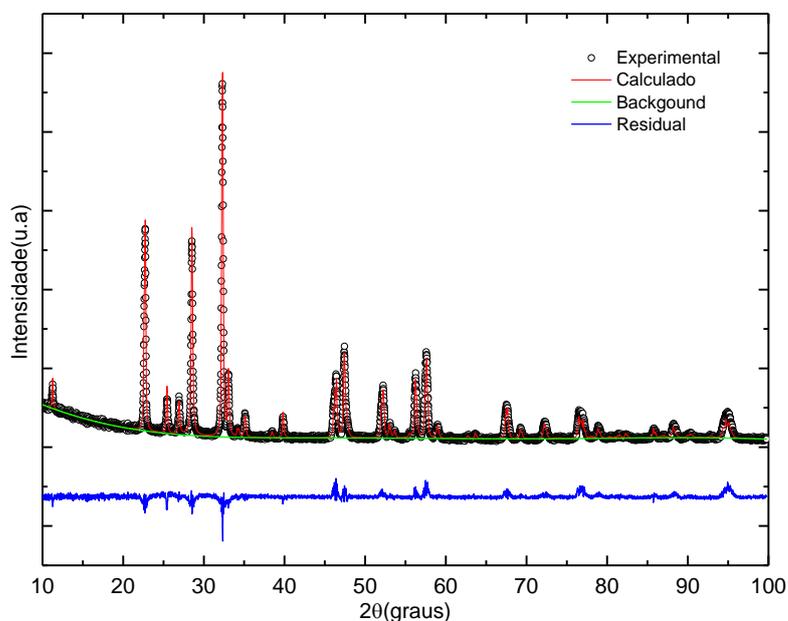


Figura 8. Refinamento Rietveld da amostra moída 8h após o tratamento térmico de 1000°C

Feito o refinamento, é possível verificar quantitativamente a contribuição de cada fase presente, conforme pode ser verificado na figura 10, onde é realizada a deconvolução das mesmas. A fase  $\text{FeTaO}_4$  tem a menor contribuição com um pouco mais de 8%, com os picos da fase bem definidos e fitados. A fase  $\text{CeO}_2$  com aproximadamente 33% e a fase  $\text{CeTa}_3\text{O}_9$  com 58% aproximadamente, que corresponde a fase majoritária após o tratamento em 1000°C.

No processo da moagem mecânica é comum a interação dos elementos percussores com o material que constitui o jarro. A fase  $\text{FeTaO}_4$  surge então desta interação formando assim uma nova fase do ortantalato de ferro.

O tamanho médio de cristalito foi calculado usando a equação do manual do GSAS para cada fase como pode ser vista na tabela 8. Observando que o tamanho médio de cristalito para todas as fases presentes são acima de 100nm e as fases  $\text{CeO}_2$  e  $\text{FeTaO}_4$  apresentam valores próximos um em relação ao outro.

Tabela 7 Tamanho médio de cristalito para as fases presentes na amostra após o tratamento térmico de 1000°C.

Tratamento Térmico	Fase	Tamanho médio de Cristalito (nm)
1000°C	$\text{CeTa}_3\text{O}_9$	227,98
	$\text{CeO}_2$	157,84
	$\text{FeTaO}_4$	152,49

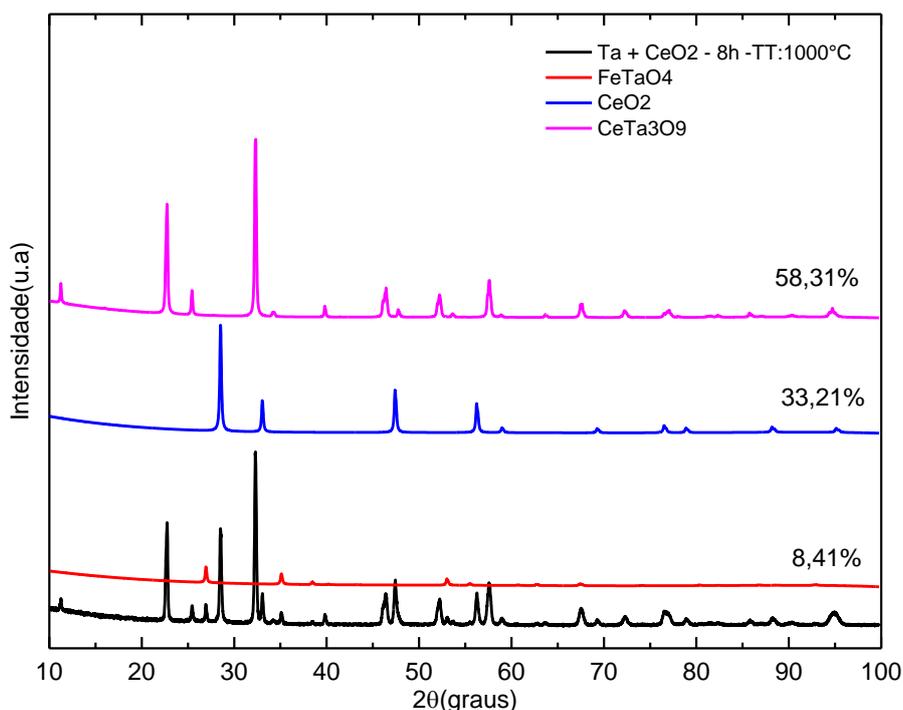


Figura 9 Deconvolução das fases  $\text{CeTa}_3\text{O}_9$ ,  $\text{CeO}_2$  e  $\text{FeTaO}_4$  presentes na amostra moída 8h e tratada a 1000°C após o refinamento pelo método de Rietveld.

A fase  $\text{CeTa}_3\text{O}_9$  no banco de dados do ICSD corresponde ao cartão ICSD-66281. Esta fase possui estrutura monoclinica com o grupo espacial  $C2/m$ . A referência [40] faz menção também à mesma fase mas com estrutura ortorrômbica e grupo espacial  $Pnma$ . O ICSD-66281 foi modificado da estrutura monoclinica e seu grupo espacial correspondente para estrutura ortorrômbica e seu respectivo grupo espacial, porém não satisfaz as posições e intensidades do padrão de difração da fase presente na amostra deste trabalho. Chen et al. [24] apresenta a síntese de várias peroviskitas incluindo a

fase de interesse  $CeTa_3O_9$ , na estrutura ortorrômbica com o grupo espacial  $Cmmm$  porém o acesso ao cartão cristalográfico até o presente momento não foi possível. Desta maneira, foi feita a pesquisa para encontrar um tantalato do tipo RTa<sub>3</sub>O<sub>9</sub> com estrutura e grupo semelhantes ao mencionado no artigo para a modificação do átomo R. Para isto o cartão ICSD-168778, correspondente à fase  $Ce(NbO_3)_3$ , foi modificado substituindo o átomo de Nióbio (Nb) pelo átomo de Tântalo (Ta), conforme apresentado na figura 10 e os parâmetros de rede reportado por Chen et al[24]. A comparação entre as estruturas reportadas podem ser observadas na tabela 9:

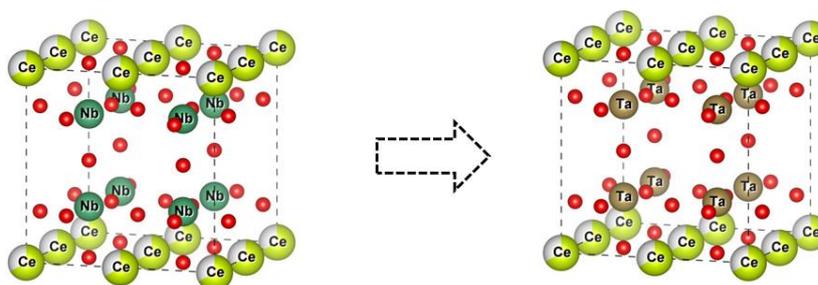


Figura 10. Substituição do átomo de Nióbio pelo átomo de Tântalo.

Tabela 8. Parâmetros estruturais da fase  $CeTa_3O_9$  reportadas na literatura

Amostra	ICSD	Estrutura	Grupo Espacial	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Referência
$CeTa_3O_9$	66281	Monoclínica	C 2/m	12.415(1)	7.6317(8)	6.5976(8)	[40]
$CeTa_3O_9$	-	Ortorrômbica	Pnma	6.5429	7.64917	12.5831	[40]
$CeTa_3O_9$	-	Ortorrômbica	Cmmm	5.5158	5.5356	7.8792	[25]
$CeNb_3O_9$	168778	Ortorrômbica	Cmmm				[41]
$CeTa_3O_9$	-	Ortorrômbica	Cmmm	7.8208(2)	7.8409(3)	7.8768(2)	Presente trabalho

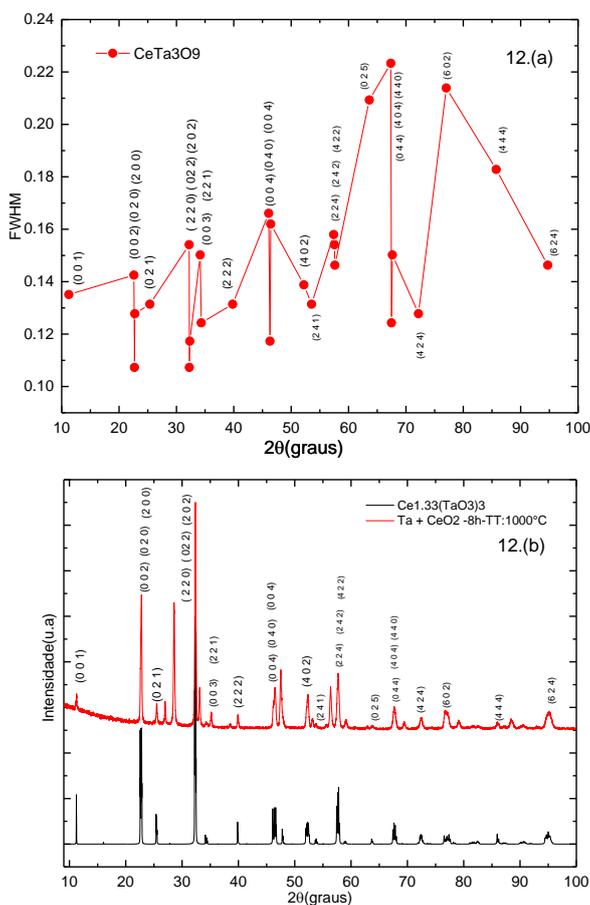
Os parâmetros de rede da fase  $CeTa_3O_9$  deste trabalho diferem dos trabalhos publicados referenciados na tabela 9. Também apresentam parâmetros da rede  $a$ ,  $b$  e  $c$  muito próximos, com diferença na segunda casa decimal, fazendo com que a estrutura seja aproximadamente cúbica. Devido a essa aproximação, foi verificado se a fase  $CeTa_3O_9$  poderia ser representada por uma estrutura cúbica, porém, nenhum grupo grupo espacial a representou de maneira a caracterizá-la como tal.

A deformação que ocorre em cada fase após o processo de síntese está relacionada com a largura a meia altura dos picos (FWHM) observados da fase. As figuras 12 a 14 apresentam a relação do FWHM em função com o ângulo de difração  $2\theta$  para cada fase, o difratograma ao lado com os respectivos planos e o mapa de microdeformação.

A figura 12 apresenta a deformação relacionada a fase  $CeTa_3O_9$  que apresenta um comportamento interessante referente aos planos paralelos (0 0 2), (0 2 0) e (2 0 0) primeiramente. Os picos estão em torno da posição  $2\theta=23^\circ$  mas com o FWHM

variando entre 0.11-0.14 aproximadamente. Quando observamos os picos no difratograma, aparentam ter apenas um único plano de difração, mas essa região podemos observar o quão próximos são esses picos e os planos indicados com o auxílio do cartão CIF e ao término do refinamento pelo método de Rietveld.

Outras quatro regiões apresentam o mesmo comportamento e podem ser observadas nos planos (2 2 0), (0 2 2), (2 0 2), (0 0 4), (0 4 0), (4 0 0), (2 2 4), (2 4 2), (4 2 2), (0 4 4), (4 0 4) e (4 4 0). De modo geral a fase  $CeTa_3O_9$  não apresenta uma linearidade no FWHM, indicando a anisotropia na microdeformação da fase. O percentual de microdeformação da fase pode ser observada na figura 10-c com as respectivas deformações na tabela 10. Na tabela 10 estão os valores da deformação sofrida pela fase  $CeTa_3O_9$  que apresenta uma grande variação, isso pode ser pela deformação da estrutura ortorrômbica e apresentar parâmetros aproximadamente cúbicos.



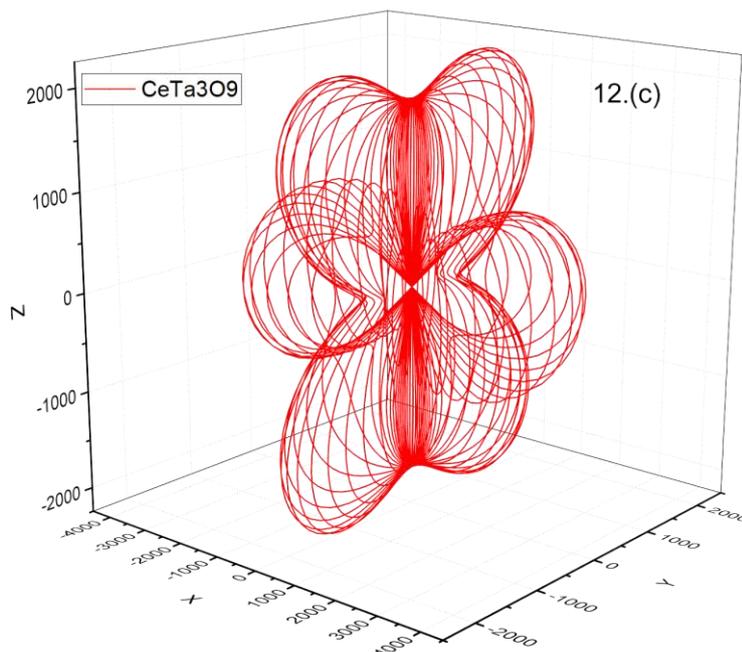


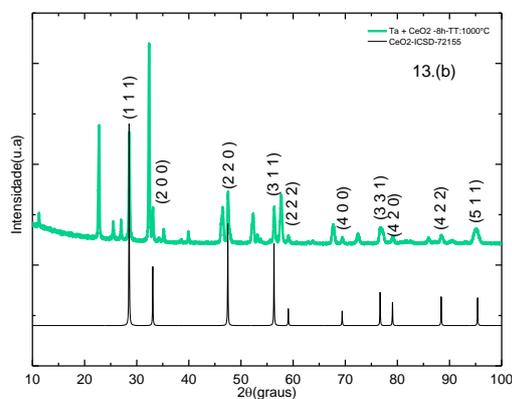
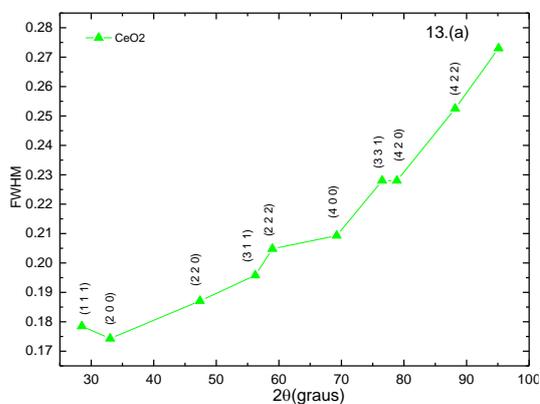
Figura 11. Identificação dos planos da fase  $CeTa_3O_9$  e mapa de microdeformação

Tabela 9. Percentual de microdeformação da fase  $CeTa_3O_9$

Fase	X(%)	Y(%)	Z(%)
$CeTa_3O_9$	0.34663	0.19767	0.22029

Com a figura 12-c podemos observar como a deformação não ocorre de maneira uniforme e, na tabela 10, dependendo da direção, a deformação é diferente, como pode ser verificado pelos valores informados na tabela.

Para a fase  $CeO_2$  conforme a figura 13-a a deformação ocorre com pouca variação apresentando o comportamento isotrópico diferentemente da figura 13-a relacionada a fase  $CeTa_3O_9$  que apresenta comportamento anisotrópico variante.



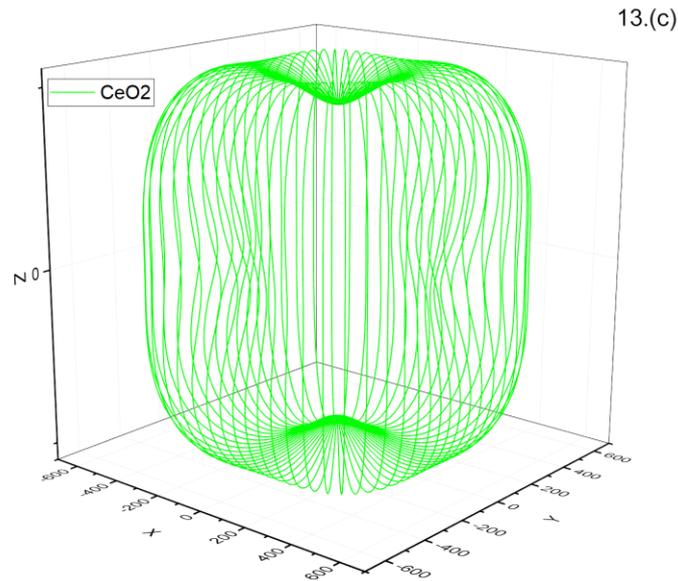
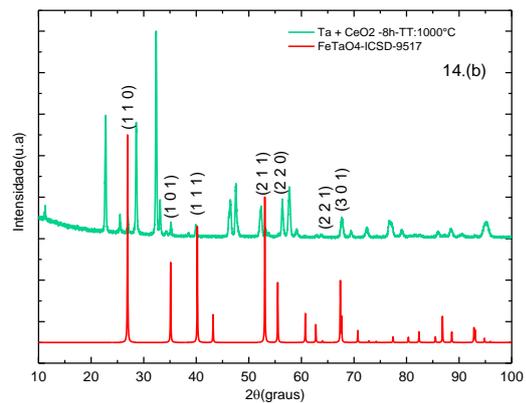
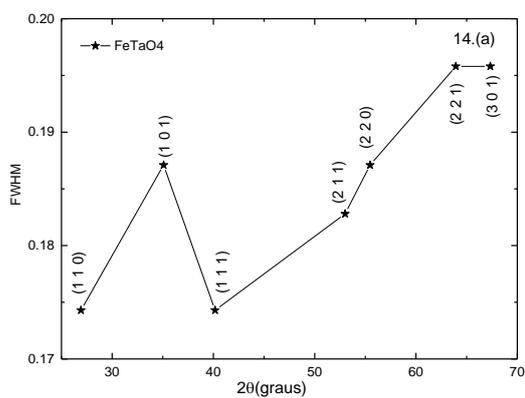


Figura 12 Identificação dos planos da fase  $\text{CeO}_2$  e mapa de microdeformação

Tabela 10. Percentual de microdeformação da fase  $\text{CeO}_2$

Fase	X(%)	Y(%)	Z(%)
$\text{CeO}_2$	0.05349	0.05339	0.05239

A figura 14 com respeito a fase  $\text{FeTaO}_4$ , apresentam poucos picos em relação as outras fases mas apresenta a deformação anisotrópica como as duas fases anteriores. Podemos observar que os planos escolhidos para observar a deformação da fase são os picos mais intensos correspondentemente a figura 14-b.



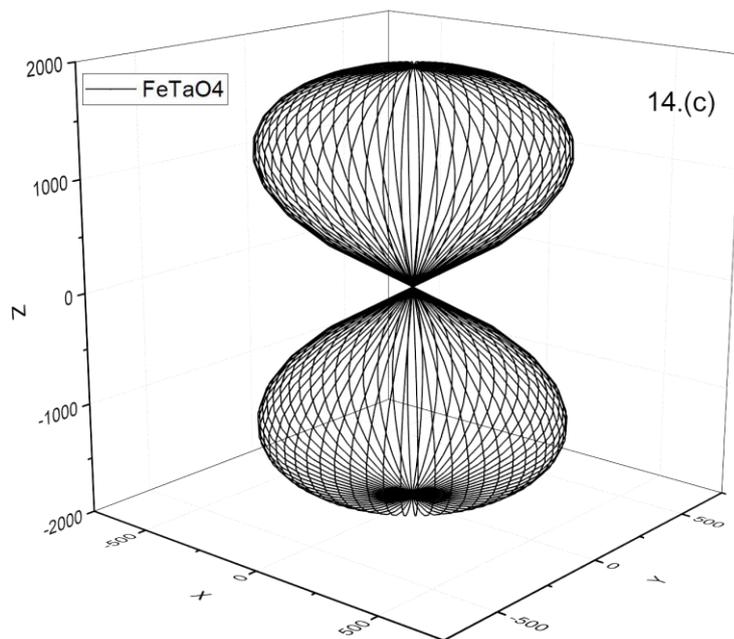


Figura 13 Identificação dos planos da fase FeTaO<sub>4</sub> e mapa de microdeformação

Tabela 11. Percentual de microdeformação da fase FeTaO<sub>4</sub>

Fase	X(%)	Y(%)	Z(%)
FeTaO <sub>4</sub>	0.05116	0.05092	0.19211

### 5.5. Mapa de Fourier

Após o refinamento pelo método de Rietveld é possível extrair o mapa de densidade eletrônica de cada fase presente na amostra. A figura 15 mostra a seção do mapa no plano (0 0 1) correspondente ao primeiro pico da fase CeTa<sub>3</sub>O<sub>9</sub> onde podemos observar a alta densidade do átomo de cério neste plano e em torno dele a nuvem eletrônica do oxigênio ligado a este átomo. Os átomos de oxigênio identificados que observando nesta direção parecem isolados mas correspondem aos oxigênios da parte superior do octaedro de TaO<sub>6</sub>.

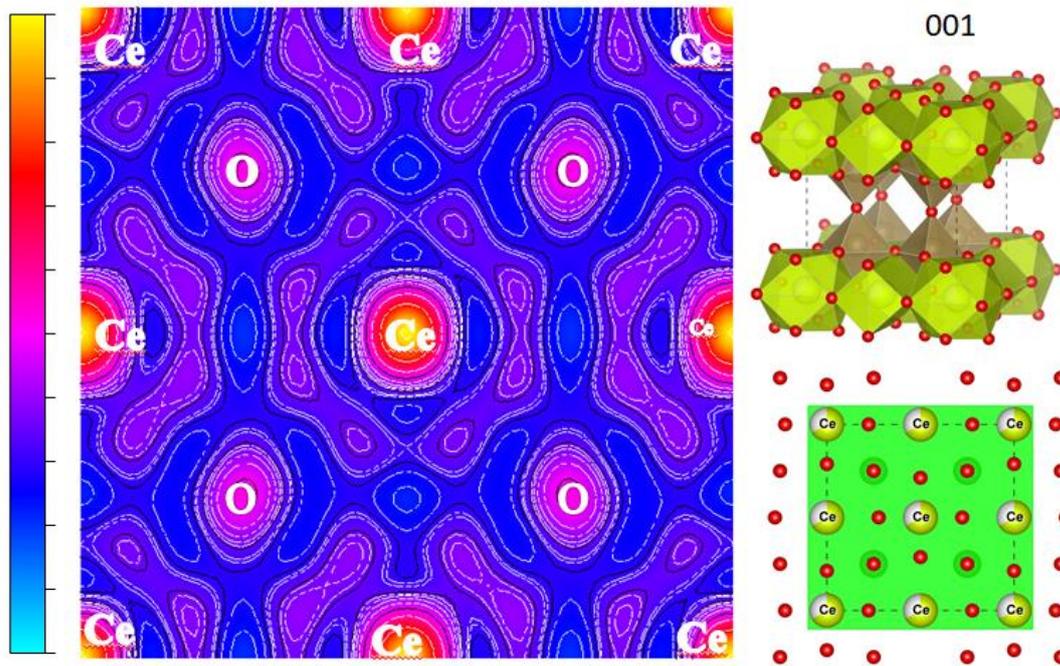


Figura 14 Mapa de densidade eletrônica do plano (0 0 1) da fase  $\text{CeTa}_3\text{O}_9$

Através do mapa de Fourier podemos observar o plano 002 que torna possível visualizar como os octaedros do átomo de tântalo estão organizados na estrutura com o átomo de tântalo no centro e os quatro átomos de oxigênio em torno o oxigênio da parte superior é visível no plano (0 0 1) conforme a figura 16 e último oxigênio que compõe o octaedro pode ser observado para o plano paralelo abaixo. São estes octaedros característicos das estruturas do tipo perovskita e permitem sua estabilidade e dependendo da inclinação desses octaedros podem apresentar características ferroelétricas[42].

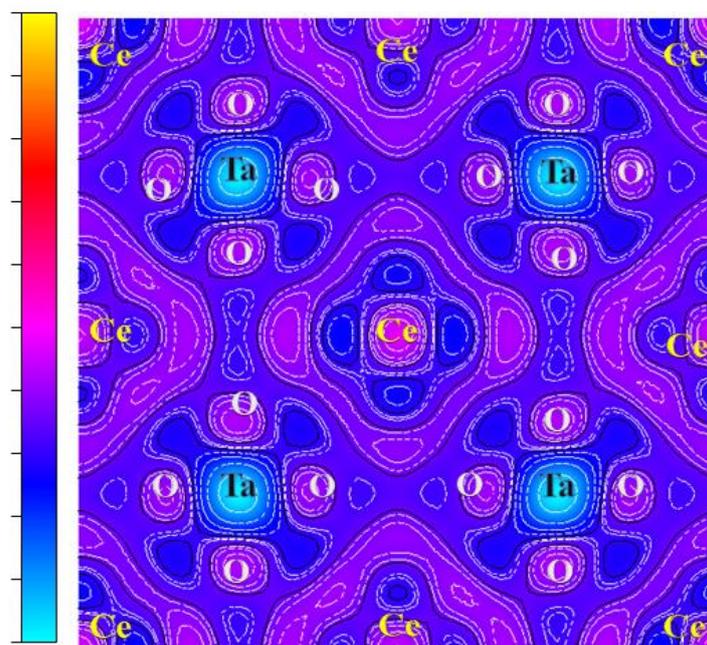


Figura 15 Mapa de densidade eletrônica do plano (0 0 2) da fase  $CeTa_3O_9$

O plano 101 representado na figura 17 se refere ao pico mais intenso da fase  $FeTaO_4$  e corresponde ao mapa apresentado, no centro a densidade eletrônica dos átomos de Ferro e Tântalo, os átomos tem ocupação 50% cada no mesmo sítio da célula unitária. Os octaedros de oxigênio em torno dos átomos Fe e Ta, torna essa posição altamente densa. Os oxigênios são compartilhados entre os octaedros que pode ser verificado na figura da estrutura hexagonal da  $FeTaO_4$ . É reportado organização semelhante ao ortantalato de índio ( $InTaO_4$ ) na estrutura monoclinica (P12/c1) e também é relatado octaedros na célula unitária possuindo dois tipos de octaedros de  $TaO_6$  e  $FeO_6$  [43,44].

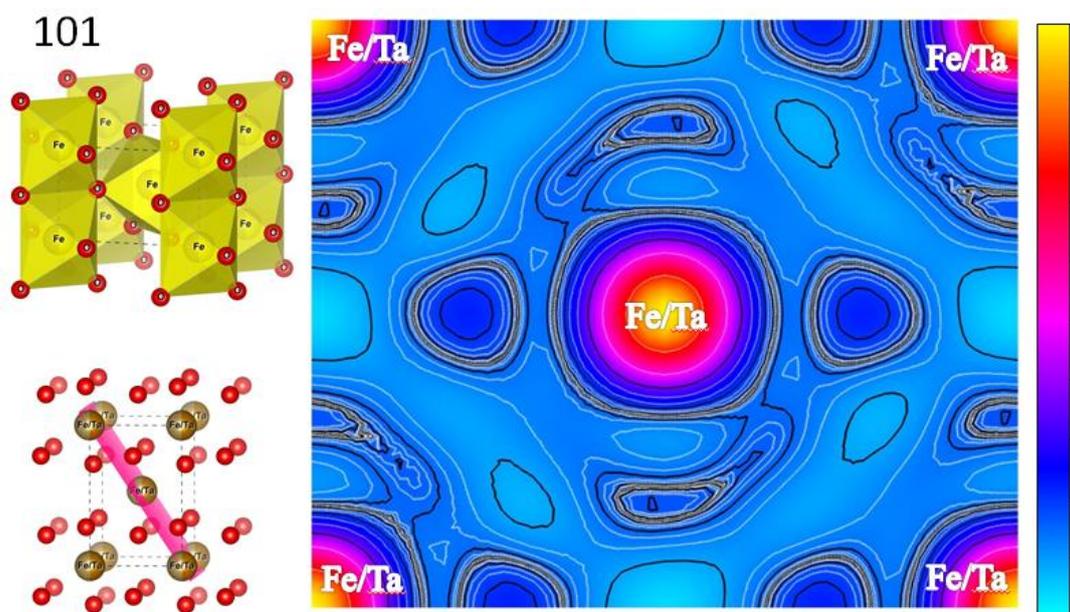


Figura 16 Mapa de densidade eletrônica do plano (1 0 1) da fase  $CeTa_3O_9$

O óxido de cério é a fase presente em todas amostras desde as primeiras horas de moagem e após os tratamentos térmicos. Para a análise do mapa de Fourier, foram escolhidas as amostras após as 8 horas totais de moagem e após o tratamento térmico em  $1000^{\circ}C$ . O plano indicado conforme a figura 16 corresponde a direção [111] podendo observar a mesma distância entre os átomos de cério após o tratamento térmico. A nuvem eletrônica do oxigênio em torno do átomo de cério se torna bem mais definida conforme indicada pelas linhas na cor branca e na cor preta, tornando possível

visualizar também em torno da nuvem eletrônica do oxigênio regiões mais densas indicadas com as linhas na cor preta.

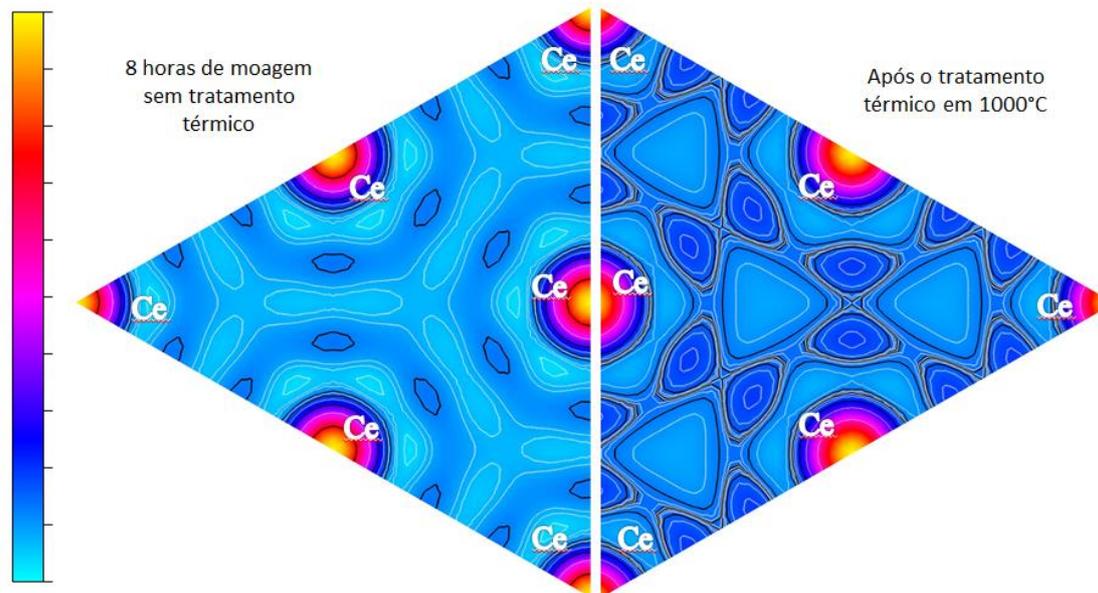


Figura 17 Mapa de densidade eletrônica do plano (1 1 1) da fase CeO<sub>2</sub>

### 5.6. Espectroscopia de Uv-Vis

Após o tratamento térmico em 500°C a primeira verificação feita foi a mudança de pigmentação em cada amostra após cada tratamento térmico realizado conforme a figura 19:



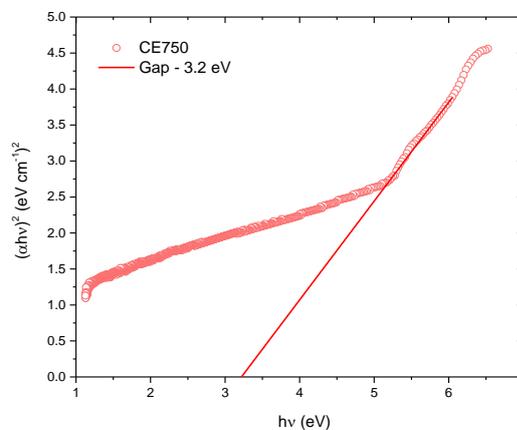
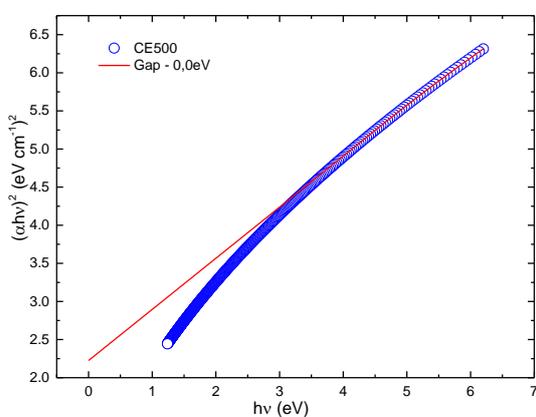
Figura 18. Pigmentação das amostras após cada TT.

V.S. Vishnu et al [45] reportam que com a dopagem do Ta, a fase  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  é majoritária na amostra, porém a fase  $CeTaO_4$  é presente com 3% de percentual de fase na dopagem. Acrescentando mais Tântalo, a amostra apresenta um aspecto amarelo, devido a concentração de Tântalo a pigmentação é amarelada e opaca. Outro artigo que vai relatar sobre a mudança de cor do Tântalo com Óxido de Cério R.S. Roth et al. [10] atribui a oxidação que ocorre com a amostra a partir da temperatura de 350°C, correspondendo a fase  $CeTaO_{4,5}$ . Observada a mudança de cor na amostra obtida que pode indicar a mudança estrutural e de propriedades ópticas da amostra, para isso, a medida de Uv-Vis foi utilizada para esta investigação.

A amostra em 500°C apresenta o valor do gap obtido igual a zero, caracterizando um comportamento condutor. Os valores obtidos experimentalmente para a fase  $CeTaO_4$  estão em torno de 2.4eV[46]

As amostras tratadas termicamente em 750°C e 850°C apresentam o valor de gap de 3,2eV e 2,2eV respectivamente. Em ambas as amostras, a fase identificada é o  $\text{CeO}_2$ , sendo que as outras fases presentes nas amostras são desconhecidas. O  $\text{CeO}_2$  é constantemente estudado e podemos comparar o valor do seu gap de fase única em outros trabalhos. Lu et al.[47] calcularam o valor do gap para o  $\text{CeO}_2$  de 3.19eV, posteriormente atribuído a futuras aplicações ópticas. Huang et.al[48] associam a energia de gap com a mudança morfológica, variando este valor entre 3.49eV e 3.64eV. Choudhury et al[49] submeteu o  $\text{CeO}_2$  ao tratamento térmico nas temperaturas 200°C,600°C e 1000°C e os valores do gap foram 2.91, 2.93 e 2.97, respectivamente. Comparando os valores obtidos neste trabalho com a amostra tratada termicamente a 750°C, há concordância com o valor do gap próximo aos reportados na literatura da fase única do  $\text{CeO}_2$ . A amostra tratada termicamente a 850°C apresentou valor de gap inferior comparado à literatura, sugerindo que as fases secundárias influenciam no valor obtido.

Para a amostra tratada a 1000°C o valor do gap obtido foi igual a zero, idêntico valor apresentado para a amostra a 500°C. Em 1000°C todas as fases são identificadas:  $\text{FeTaO}_4$ ,  $\text{CeO}_2$  e  $\text{CeTa}_3\text{O}_9$ . A fase  $\text{FeTaO}_4$  [50] apresenta valores de gap entre 1.9-2.40eV, a fase  $\text{CeO}_2$  foi mencionada anteriormente, enquanto a fase  $\text{CeTa}_3\text{O}_9$  na estrutura ortorrômbica com o grupo espacial  $Cmmm$  não é reportada na literatura, seja experimental ou teórica. O banco de dados Aflow[51] obtem teoricamente o valor do gap para a fase  $\text{CeTa}_3\text{O}_9$  de estrutura monoclinica para o grupo espacial  $C2/m$ . Na tabela 14 os gaps obtidos pelos gráficos da figura 20 para cada amostra são apresentados.



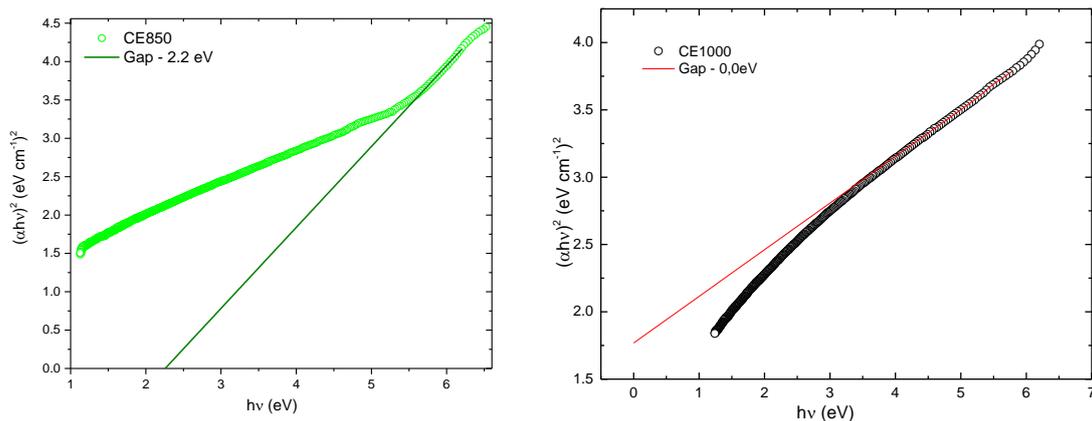


Figura 19. Representação gráfica para a obtenção da energia de *gap* (eV) em cada tratamento térmico.

Tabela 12. Gap obtido para cada amostra após o tratamento térmico.

<b>Amostra</b>	<b>Gap (eV)</b>
TT500	0
TT750	3,2
TT850	2,2
TT1000	0

Quando observamos os padrões de DRX com os valores obtidos na medida de Uv-Vis, podemos observar que para cada TT corresponde a uma estrutura e fases diferentes. O valor de *gap* obtido nos TT em 750°C e 850°C apresentam valores diferentes assim como os padrões de DRX apresentam estruturas diferentes mas não identificadas. E para o TT em 500°C e TT em 1000°C o *gap* é igual a 0eV caracterizando as fases propostas como condutoras.

## 6. Conclusões

Os precursores Ta e CeO<sub>2</sub> após oito horas de moagem continuam presentes na amostra sem nenhum tipo de ligação química entre eles, quando então uma terceira fase surge, a Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ao final do processo, o tamanho médio de cristalito da fase Ta é de 7,67nm das fases CeO<sub>2</sub> e Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 3,65nm e 5,62nm, respectivamente.

Em geral, o comportamento observado através do DSC é exotérmico. A partir do resultado, as temperaturas a 500°C, 750°C, 850°C e 1000°C foram escolhidas para o tratamento térmico.

O ortotantalato de cério (CeTaO<sub>4</sub>) nanoestruturado é sugerido no processo de sintetização via moagem mecânica após oito horas, seguido do tratamento térmico a 500°C. Após o tratamento térmico a 1000°C, dois tantalatos são produzidos: (1) CeTa<sub>3</sub>O<sub>9</sub> e (2) FeTaO<sub>4</sub> com a presença do precursor CeO<sub>2</sub>. Em ambos os tratamentos térmicos a 750°C e 850°C, a fase identificada é o CeO<sub>2</sub>, enquanto a outra fase presente é desconhecida.

O tamanho médio de cristalito da fase CeTaO<sub>4</sub> na amostra tratada a 500°C é de 3,54nm, que se deve ao alargamento dos picos. Sua estrutura é monoclinica com grupo espacial *P-21/c*.

O tantalato de FeTaO<sub>4</sub> nucleado na amostra tratada a 1000°C corresponde a uma estrutura tetragonal e grupo espacial *P42/m n m*. O percentual dessa fase é 8,41% com o tamanho médio de cristalito de 152,49nm. Os parâmetros de rede da fase CeTa<sub>3</sub>O<sub>9</sub> são aproximadamente cúbicos, enquanto a fase corresponde a uma estrutura ortorrômbica e grupo espacial *Cmmm*. Para os parâmetros de rede, tipo de estrutura e grupo espacial reportados neste trabalho, foi necessário a criação do *cif* o qual não existe no banco de dados ICSD e semelhantes. O tamanho médio de cristalito da fase CeTa<sub>3</sub>O<sub>9</sub> é de 227,98 nm com o percentual de fase de 58,31%. A fase precursora CeO<sub>2</sub> presente tem a estrutura cúbica de grupos espacial *Fm-3m* e tamanho médio de cristalito de 157,84nm. O tipo de deformação é anisotrópica para as fases CeTa<sub>3</sub>O<sub>9</sub> e FeTaO<sub>4</sub> e isotrópica para a fase CeO<sub>2</sub>.

As energias de *gap* obtidas caracterizam as amostras após o TT a 500°C e TT 1000°C com o valor de *gap* igual a 0eV, enquanto para as temperaturas a 750°C e 850°C são caracterizadas como semicondutoras. Por fim, foi obtido o valor de 3,2 eV para a amostra a 750°C e em 850°C 2,2eV.

## 7. **Perspectivas Futuras**

Realizar as medidas Raman para verificar as fases já propostas neste trabalho após o TT a 500°C e 1000°C, bem como identificar as fases presentes após o TT a 750°C e 850°C não identificadas por DRX.

## 8. Referência

- [1] Allain, E., Kanari, N., Diot, F., & Yvon, J. (2019). Development of a process for the concentration of the strategic tantalum and niobium oxides from tin slags. *Minerals Engineering*, 134, 97-103.
- [2] Dinali, G. S., Root, R. A., Amistadi, M. K., Chorover, J., Lopes, G., & Guilherme, L. R. G. (2019). Rare earth elements (REY) sorption on soils of contrasting mineralogy and texture. *Environment international*, 128, 279-291.
- [3] Paulino, J. F., Neumann, R., & Afonso, J. C. (2018). Production of sodium and aluminum chemicals and recovery of rare earth elements after leaching cryolite from Pitinga mine (Amazonas-Brazil) with sulfuric acid. *Hydrometallurgy*, 180, 254-261.
- [4] Roth, R. S., Negas, T., Parker, H. S., Minor, D. B., & Jones, C. (1977). Crystal chemistry of cerium titanates, tantalates and niobates. *Materials Research Bulletin*, 12(12), 1173-1182.
- [5] Gatehouse, B. M. (1979). Crystal structures of some niobium and tantalum oxides. Part V. CeTa<sub>7</sub>O<sub>19</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*, 27(2), 209-213.
- [6] Armstrong, E. N., Duncan, K. L., & Wachsman, E. D. (2013). Effect of A and B-site cations on surface exchange coefficient for ABO<sub>3</sub> perovskite materials. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(7), 2298-2308.
- [7] Goodenough, J. B., Longo, J. M., & Kafalas, J. A. (1968). Band antiferromagnetism and the new perovskite CaCrO<sub>3</sub>. *Materials Research Bulletin*, 3(6), 471-481.
- [8] Rooksby, H. P., White, E. A. D., & Langston, S. A. (1965). Perovskite-Type Rare-Earth Niobates and Tantalates. *Journal of the American Ceramic Society*, 48(9), 447-449.
- [9] Cava, R. J., & Roth, R. S. (1981). The structure of LaTaO<sub>4</sub> at 300 C by neutron powder profile analysis. *Journal of Solid State Chemistry*, 36(2), 139-147.
- [10] Roth, R. S., Negas, T., Parker, H. S., Minor, D. B., & Jones, C. (1977). Crystal chemistry of cerium titanates, tantalates and niobates. *Materials Research Bulletin*, 12(12), 1173-1182.
- [11] Santoro, A., Marezio, M., Roth, R. S., & Minor, D. (1980). Neutron powder diffraction study of the structures of CeTaO<sub>4</sub>, CeNbO<sub>4</sub>, and NdTaO<sub>4</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*, 35(2), 167-175.
- [12] Skinner, S. J. (2002). CeTaO<sub>4</sub>+  $\delta$  ( $0.06 \leq \delta \leq 0.17$ ) as an interstitial oxide ion conductor. *Solid state ionics*, 154, 325-329.

- [13] Negas, T., Roth, R. S., McDaniel, C. L., Parker, H. S., & Olson, C. D. (1977). Oxidation-reduction reactions of  $CeMO_{4+x}$  (M= Ta or Nb) phases. *Materials Research Bulletin*, 12(12), 1161-1171.
- [14] Machida, M., Murakami, S., Kijima, T., Matsushima, S., & Arai, M. (2001). Photocatalytic property and electronic structure of lanthanide tantalates,  $LnTaO_4$  (Ln= La, Ce, Pr, Nd, and Sm). *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(16), 3289-3294.
- [15] Skinner, S. J., Palmer, H. M., Raj, E. S., & Kilner, J. A. (2004). Structural studies of cerium tantalates. *Journal of Solid State Chemistry*, 177(8), 2685-2690.
- [16] de Brito Neto, F. M., Takeno, M. L., da Costa Pinto, C., Trichês, D. M., Manzato, L., & de Souza, S. M. (2019). Structural and thermal studies of  $SmNbO_4$  polymorphs produced by mechanical alloying. *Materials Letters*.
- [17] Carter, C. B., & Norton, M. G. (2007). *Ceramic materials: science and engineering* (Vol. 716, p. 712). New York: springer.
- [18] Kay, H. F., & Bailey, P. C. (1957). Structure and properties of  $CaTiO_3$ . *Acta Crystallographica*, 10(3), 219-226.
- [19] Urushihara, D., Asaka, T., Fukuda, K., & Sakurai, H. (2019). Ordinary and extraordinary structural phase transitions in the perovskite-related layered compound  $Sr_3W_2O_9$ . *Physical Review B*, 99(9), 094104.
- [20] Brazdil, J. F., Glaeser, L. C., & Grasselli, R. K. (1983). An investigation of the role of bismuth and defect cation vacancies in selective oxidation and ammoxidation catalysis. *Journal of Catalysis*, 81(1), 142-146.
- [21] Rondinelli, J. M., & Fennie, C. J. (2012). Octahedral rotation-induced ferroelectricity in cation ordered perovskites. *Advanced Materials*, 24(15), 1961-1968.
- [22] Jha, A. K., & Prasad, K. (2010). Ferroelectric  $BaTiO_3$  nanoparticles: Biosynthesis and characterization. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 75(1), 330-334.
- [23] Thompson JG, Rae AD, Bliznyuk N & Withers RL (1999) Ordering of  $Ce^{III} / Ce^{IV}$  and interstitial oxygens in  $CeTaO_{4+x}$  (x 0.17) superstructure. *J Solid State Chem* 144, 240–246.
- [24] Chen, L., Jiang, Y., Chong, X., & Feng, J. (2018). Synthesis and thermophysical properties of  $RETa_3O_9$  (RE= Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er) as promising thermal barrier coatings. *Journal of the American Ceramic Society*, 101(3), 1266-1278.
- [25] Aikin, B. J. M., & Courtney, T. H. (1993). The kinetics of composite particle formation during mechanical alloying. *Metallurgical transactions A*, 24(3), 647-657.

- [26] Suryanarayana, C. (1999). *Non-equilibrium processing of materials* (Vol. 2). Elsevier.
- [27] Cullity, B. D., & Stock, S. R. (2001). *Elements of X-ray Diffraction* (Vol. 3, p. 15). New Jersey: Prentice hall.
- [28] Pecharsky, V., & Zavalij, P. (2008). *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. Springer Science & Business Media.
- [29] Guinier, A. (1994). *X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies*. Courier Corporation.
- [30] Hammond, C., & Hammond, C. (2001). *The Basics of Crystallography and Diffraction* (Vol. 214). Oxford.
- [31] Kittel, C., McEuen, P., & McEuen, P. (1996). *Introduction to solid state physics* (Vol. 8, pp. 105-130). New York: Wiley.
- [32] Höhne, G., Hemminger, W. F., & Flammersheim, H. J. (2013). *Differential scanning calorimetry*. Springer Science & Business Media.
- [33] Eisberg, R., & Resnick, R. (1985). *Quantum physics of atoms, molecules, solids, nuclei, and particles*. *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei, and Particles*, 2nd Edition, by Robert Eisberg, Robert Resnick, pp. 864. ISBN 0-471-87373-X. Wiley-VCH, January 1985, 864.
- [34] Allmann, R., & Hinek, R. (2007). The introduction of structure types into the Inorganic Crystal Structure Database ICSD. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 63(5), 412-417.
- [35] Allmann, R., & Hinek, R. (2007). The introduction of structure types into Larson, A. C., & Von Dreele, R. B. (1994). *Gsas*. Report IAU, 86-748.
- [36] K. Momma, F. Izumi, VESTA, "visualisation for electronic and structural analysis", *Comm. Crystallogr. Comput. IUCr Newslett.* 7 (2006) 106.
- [37] López, R., & Gómez, R. (2012). Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO<sub>2</sub>: a comparative study. *Journal of sol-gel science and technology*, 61(1), 1-7.
- [37] Saal, J. E., Kirklin, S., Aykol, M., Meredig, B., & Wolverton, C. (2013). Materials design and discovery with high-throughput density functional theory: the open quantum materials database (OQMD). *Jom*, 65(11), 1501-1509.
- [38] Bruno, I. J., Cole, J. C., Edgington, P. R., Kessler, M., Macrae, C. F., McCabe, P., ... & Taylor, R. (2002). New software for searching the Cambridge Structural Database

and visualizing crystal structures. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 58(3), 389-397.

[39] Gasparotto, G., Nascimento, N. M., Cebim, M. A., Varela, J. A., & Zaghete, M. A. (2011). Effect of heat treatment on the generation of structural defects in LaTaO<sub>4</sub> ceramics and their correlation with photoluminescent properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(37), 9076-9078.

[40] Schaffrath, U., & Gruehn, R. (1988). Zur Darstellung und Struktur neuer Modifikationen von CeTa<sub>3</sub>O<sub>9</sub>. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 565(1), 67-80.

[41] Trejo, E. R., & Gómez-García, J. F. (2008). Defect Chemistry and Electrical Conductivity in the Mg and Y Doped-CeNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub> Perovskite. *ECS Transactions*, 15(1), 99.

[42] Rondinelli, J. M., & Fennie, C. J. (2012). Octahedral rotation-induced ferroelectricity in cation ordered perovskites. *Advanced Materials*, 24(15), 1961-1968.

[43] Kong, F., Jiao, G., Wang, J., Tao, S., Han, Z., Fang, Y., ... & Jiang, X. (2017). Preparation and characterization of nano-sized FeTaO<sub>4</sub>/graphite for lithium-ion batteries. *Solid State Ionics*, 313, 45-51.

[44] Cruz-Puerto, J., Ramirez-Carrillo, C., Puga-Lechuga, J., de la Mora, P., & Tavizon, G. (2020). Crystal structure and optical absorption properties of Er and Yb doped InTaO<sub>4</sub> and InTaO<sub>4</sub>-yNy as photocatalysts under visible light. *Chemical Physics Letters*, 739, 136998.

[45] Vishnu, V. S., George, G., Divya, V., & Reddy, M. L. P. (2009). Synthesis and characterization of new environmentally benign tantalum-doped Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> yellow pigments: applications in coloring of plastics. *Dyes and Pigments*, 82(1), 53-57.

[46] Ullah, R., Sun, H., Ang, H. M., Tadó, M. O., & Wang, S. (2012). Visible light photocatalytic degradation of organics on nanoparticles of bi-metallic oxides. *Separation and purification technology*, 89, 98-106.

[47] Lu, X., Li, X., Chen, F., Ni, C., & Chen, Z. (2009). Hydrothermal synthesis of prism-like mesocrystal CeO<sub>2</sub>. *Journal of Alloys and Compounds*, 476(1-2), 958-962.

[48] Huang, Y., Cai, Y., Qiao, D., & Liu, H. (2011). Morphology-controllable synthesis and characterization of CeO<sub>2</sub> nanocrystals. *Particuology*, 9(2), 170-173.

[49] Choudhury, B., Chetri, P., & Choudhury, A. (2015). Annealing temperature and oxygen-vacancy-dependent variation of lattice strain, band gap and luminescence

properties of CeO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Experimental Nanoscience*, 10(2), 103-114.

[50] Zhang, H., Noh, W. Y., Li, F., Kim, J. H., Jeong, H. Y., & Lee, J. S. (2019). Three Birds, One-Stone Strategy for Hybrid Microwave Synthesis of Ta and Sn Codoped Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@ FeTaO<sub>4</sub> Nanorods for Photo-Electrochemical Water Oxidation. *Advanced Functional Materials*, 29(11), 1805737.

[51] Curtarolo, S., Setyawan, W., Hart, G. L., Jahnatek, M., Chepulskii, R. V., Taylor, R. H., ... & Mehl, M. J. (2012). AFLOW: an automatic framework for high-throughput materials discovery. *Computational Materials Science*, 58, 218-226.