

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

**PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIAS E MATERIAIS
AVANÇADOS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE
Ni EM MATRIZ DE CROMITA DE LANTÂNIO**

VICTOR BURATTO TINTI

Orientador:

Prof. Dr. Daniel Zanetti de Florio

**SANTO ANDRÉ - SP
2017**

VICTOR BURATTO TINTI

**Síntese e caracterização de nanopartículas de Ni em matriz
de cromita de lantânio**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Nanociências e Materiais Avançados da Universidade Federal do ABC, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Nanociências e Materiais Avançados.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Zanetti de Florio

SANTO ANDRÉ – SP

2017

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC
Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Buratto Tinti, Victor

Síntese e caracterização de nanopartículas de Ni em
matriz de cromita de lantânio / Victor Buratto Tinti. —
2017.

97 fls. : il.

Orientador: Daniel Zanetti de Florio

Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do ABC,
Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais
Avançados, Santo André, 2017.

1. cromita de lantânio. 2. exsolução. 3. magnetismo. 4.
refinamento Rietveld. I. Zanetti de Florio, Daniel. II.
Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais
Avançados, 2017. III. Título.

Esse exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca no dia da defesa, sob responsabilidade única do autor e com anuência de seu orientador.

Santo André, 22 de setembro de 2017.

Assinatura do autor: Victor Buvatto Sinti

Assinatura do orientador: 



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

Fundação Universidade Federal do ABC

Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados

Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP

CEP 09210-580 · Fone: (11) 4996-0017

ppg.nanomat@ufabc.edu.br

FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Victor Buratto Tinti, realizada em 4 de setembro de 2017:

Prof.(a) Dr.(a) **Daniel Zanetti de Florio** (Universidade Federal do ABC) – Presidente

Prof.(a) Dr.(a) **Fabio Coral Fonseca** (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Alexandre José de Castro Lanfredi** (Universidade Federal do ABC) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Sergio Gama** (Universidade Federal de São Paulo) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Márcia Tsuyama Escote** (Universidade Federal do ABC) – Membro Suplente



AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a FAPESP (projeto N° 2015/23899-4), Cnpq e a UFABC que foram as agências de fomento que possibilitaram a realização deste projeto.

Gostaria de agradecer a Centrais Experimentais Multiusuários por disponibilizar os equipamentos para realizar as análises necessárias.

Gostaria de agradecer ao Complexo Laboratorial Nanotecnológico (CLN) - UFABC – SisNano, Laboratório de Cristalografia e Caracterização Estrutural de Materiais (LCCEM) e ao Processo CNPq #402289/2013-7 por possibilitar a utilização do difratômetro de raios X.

“Absque sudore et labore nullum opus perfectum est”
Schrevelius 1176

RESUMO

A obtenção de nanopartículas por exsolução é uma técnica que tem sido extensivamente pesquisada e aprimorada recentemente. As partículas exsolvidas apresentam propriedades superiores quando comparadas às depositadas. O método de exsolução consiste na redução de íons previamente solubilizados em uma matriz, dando origem a partículas fortemente ligadas ao substrato. Materiais com composições $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_z(\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{O}_{3-\delta}$ (x e $y = 0\%, 5\%, 10\%, 15\%$ e 20% ; $z = 100\%$ e 80%) foram sintetizados, utilizando o método de polimerização de complexos. A resina produzida no processo de síntese foi analisada utilizando técnicas de análise térmica, tal que a temperatura de calcinação foi determinada sendo igual a 900°C . Foi utilizada a técnica de difração de raios X para caracterização estrutural e identificação das fases presentes. Todas as amostras foram reduzidas com objetivo de criar, através de exsolução, nanopartículas de níquel metálico. Análises magnéticas foram conduzidas para determinar o comportamento magnético dos materiais produzidos. Materiais não estequiométricos foram sintetizados para verificar a influência de diferentes estequiometrias no processo de exsolução. O sítio A não estequiométrico prejudicou a solubilização do Ni e Sr na estrutura da cromita de lantânio. Todas as amostras com dopantes apresentaram uma diminuição da temperatura de Néel da cromita de lantânio. Entretanto, o tratamento de redução provocou um aumento da temperatura de Néel, se comparado com as amostras oxidadas. Esse é um indicativo da diminuição de concentração de níquel em solução sólida, um resultado condizente com o mecanismo de exsolução. Utilizando as medidas de magnetismo foi possível verificar o mecanismo de exsolução e fração mássica de níquel metálico para cada amostra. Utilizando técnicas de microscopia eletrônica foi possível detectar a presença de nanopartículas após o tratamento de redução com diâmetro de aproximadamente 20 nm . Ao realizar uma análise química local utilizando um microscópio eletrônico de transmissão, foi possível verificar que as partículas em questão são de níquel metálico.

Palavras-chave: cromita de lantânio; exsolução; magnetismo; refinamento Rietveld.

ABSTRACT

The production of nanoparticles by exsolution is a technique that has been extensively researched and improved recently. Exsolved particles have superior properties when compared to deposited particles. The method of exsolution consists in the reduction of previously solubilized ions in a matrix, giving rise to particles strongly attached to the substrate. Materials with compositions $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_z(\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{O}_{3-\delta}$ (x and $y = 0\%, 5\%, 10\%, 15\%$ and 20% , $z = 100\%$ and 80%) were synthesized using the polymerization of complexes technique. The resin produced in the synthesis process was analysed using thermal analysis and the calcination temperature was determined to be 900°C . The X-ray diffraction technique was used to characterize structures and identify the present phases. All samples were reduced in order to create nanoparticles of metallic nickel by exsolution. Magnetic analysis was conducted to determine the magnetic behaviour of the produced materials. Non-stoichiometric materials were synthesized to verify the influence of different stoichiometry in the exsolution process. Non-stoichiometric A site impaired the solubilisation of Ni and Sr in the lanthanum chromite structure. All samples with dopants showed a decrease in the temperature of Neel of the lanthanum chromite. However, the reduction treatment caused an increase in the Neel temperature when compared to the oxidized samples. This is indicative of the decrease in nickel concentration in solid solution, a result consistent with the exsolution mechanism. Using the measurements of magnetism it was possible to verify the mechanism of exsolution and mass fraction of metallic nickel for each sample. Using electron microscopy techniques it was possible to detect the presence of nanoparticles after the reduction treatment with a diameter of approximately 20 nm. When performing a local chemical analysis using a transmission electron microscope, it was possible to verify that the particles in question are of metallic nickel.

Keywords: lanthanum chromite; exsolution; magnetism; Rietveld refinement.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1	Cromita de lantânio	13
2.2	Cromita de lantânio dopada	15
2.2.1	Dopagens no sitio do lantânio	15
2.2.2	Dopagens no sitio do cromo	17
2.3	Exsolução de nanopartículas	18
2.4	Propriedades magnéticas de partículas finas	23
2.5	Objetivos	27
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	28
3.1	Síntese dos pós cerâmicos	28
3.2	Processamento dos pós cerâmicos	31
3.3	Caracterização dos pós cerâmicos	32
3.3.1	Termogravimetria	32
3.3.2	Difração de raios X	33
3.3.3	Microscopia eletrônica	34
3.3.4	Caracterização magnética	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1	Termogravimetria	39
4.2	Estrutura e morfologia	40
4.3	Caracterização Magnética	61
5	CONCLUSÕES	78
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81
	APENDICE I	89

1 INTRODUÇÃO

O estudo dos materiais é a base do desenvolvimento de qualquer dispositivo físico. A evolução de qualquer tecnologia tem de passar necessariamente por um processo de seleção de materiais. Durante toda a história, a civilização que possuía o maior domínio na produção e manipulação de materiais era também a mais avançada tecnologicamente [1].

É por esse motivo que o desenvolvimento da ciência dos materiais é de grande importância. Para obter novas propriedades, as pesquisas envolvendo materiais avançados começaram a explorar diferentes áreas e desta forma foi formado o campo de nanociências e materiais avançados [1,2].

A nanociência é a pesquisa de materiais e dispositivos nanoestruturados. Ao atingir a escala nanométrica é possível observar efeitos associados a propriedades quânticas do material, abrindo portas para novas tecnologias que não poderiam ser desenvolvidas e implantadas utilizando os materiais estruturados na escala micrométrica [2–4].

A produção de materiais nanométricos em larga escala já é feita, um bom exemplo é a produção de circuitos integrados para processadores de computador. Entretanto, ainda existem diversas pesquisas envolvendo produção de nanoestruturas para o desenvolvimento de novos dispositivos [2].

Os maiores desafios atualmente enfrentados pela nanociência envolvem a produção, manipulação e estabilização de sistemas nanométricos. Nanoestruturas apresentam uma razão área-volume, também conhecida com razão de aspecto, extremamente elevada. Em razão disso, nanomateriais podem expor maiores quantidades de átomos na superfície do que internamente ligados. Essa característica pode mudar níveis de energia do material ou até mesmo alterar sua reatividade. Entretanto, isso também pode dificultar a estabilização do sistema, dando origem a grandes aglomerados.

Um mecanismo que pode ser utilizado para produzir e simultaneamente estabilizar as nanopartículas foi desenvolvido e é conhecido como exsolução [5,6]. Para isso é necessário ter uma matriz cerâmica estável e que possa fixar e isolar as nanopartículas em sua superfície [7].

As cerâmicas são conhecidas por suas aplicações tradicionais, como na produção de vasos e na área de construção civil. Com o descobrimento das cerâmicas avançadas, diversas outras aplicações já foram descobertas. As cerâmicas avançada apresentam uma grande versatilidade, podendo ser aplicadas desde a área de produção de energia até sensores [8,9].

Uma área ainda em desenvolvimento é na produção de materiais cerâmicos com terras raras. Atualmente já se conhecem diversos materiais cerâmicos compostos por elementos pertencentes ao grupo das terras raras. Materiais contendo esses elementos podem apresentar inúmeras propriedades, desde supercondutividade até condução iônica [8–10]. A utilização destes elementos pouco usuais ampliou a área de cerâmicas avançadas, sendo que um elemento muito utilizado atualmente é o lantânio.

O Lantânio (La) é um dos elementos pertencente à família dos lantanídeos, que faz parte do grupo informalmente denominado como “terras raras”. O Brasil contém grandes reservas desse elemento, porém esse potencial tem sido subaproveitado. Pesquisas para aplicações de compostos contendo esse elemento não são apenas uma oportunidade de desenvolvimento nacional, como também uma necessidade mundial [10,11].

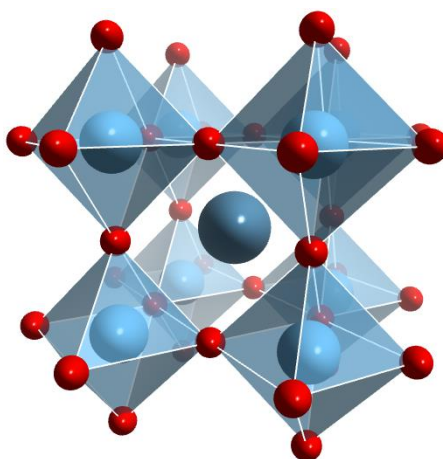
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Cromita de lantânio

A perovskita é uma estrutura cúbica com uma estequiometria igual a ABO_3 , sendo A e B metais. O B é o cátion com o menor raio atômico e o A é o cátion com o maior. Existem duas formas usuais de representar essa estrutura, centrando a célula unitária no cátion menor ou centrando no cátion maior. Se a célula unitária estiver centrada no cátion A (*figura 1*), esse estará no centro de um cubo. Os cátions B estarão posicionados no centro de octaedros formados por oxigênios, ocupando os vértices do cubo [1].

A $LaCrO_3$ apresenta uma estrutura cristalina do tipo pseudo perovskita, pois devido aos diferentes tamanhos de raios iônicos dos átomos na estrutura, sua célula unitária não é perfeitamente cúbica. À temperatura e pressão ambiente, sua célula unitária tem a forma de um paralelepípedo, ou seja, uma estrutura do tipo ortorrômbica [12].

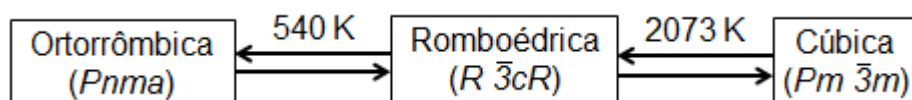
Figura 1: Estrutura de uma perovskita do tipo ABO_3 . A figura é a representação de uma estrutura cristalina de uma perovskita centrada no cátion maior (A). O íon A está posicionado no centro de cubo, enquanto os íons B estão posicionados nos vértices do cubo e no centro de octaedros formados pelos oxigênios [13].



A cromita de lantânio à temperatura ambiente apresenta uma estrutura do tipo ortorrômbica pertencente ao grupo espacial $Pnma$, também conhecida como a estrutura do $GdFeO_3$. Quando aquecida a uma temperatura de aproximadamente 540 K, ocorre uma transição de primeira ordem do tipo ortorrômbica-romboédrica. A

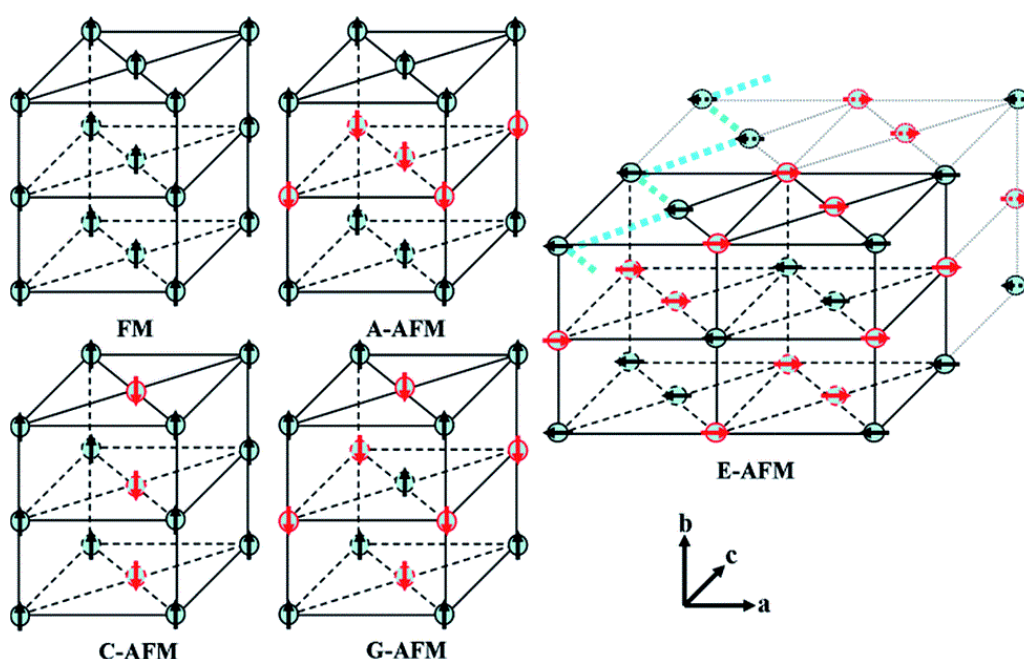
estrutura romboédrica pertence ao grupo $R\bar{3}cR$, similar à LaAlO_3 . Nessa transformação ocorre uma diminuição do volume da célula unitária devido ao encolhimento dos octaedros de oxigênio [14,15]. A configuração romboédrica é estável até 1300 K, sendo que em temperaturas mais elevadas ocorre uma transição para uma estrutura do tipo cúbica. Ainda não se sabe a temperatura exata desta transformação, porém trabalhos indicam que ela ocorre entre 1930 a 2070 K. Essa estrutura cúbica faz parte do grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (figura 2) [12,16].

Figura 2: Esquema das transições estruturais da cromita de lantânio.



A LaCrO_3 é considerada uma cerâmica avançada devido as suas propriedades peculiares. Primeiramente este composto apresenta um comportamento antiferromagnético a temperaturas abaixo de 282 K. Sua rede magnética principal é composta pelos íons Cr^{3+} , sendo que os momentos magnéticos apresentam uma configuração do tipo G (figura 3) [17,18]. Sua magnetização é linear, ou seja, não apresenta histerese [14,19].

Figura 3: Esquema de configurações possíveis de uma rede magnética. FM e AFM são as abreviações para ferromagnético e antiferromagnético, respectivamente [20].



A cromita de lantânio é uma cerâmica refratária com um ponto de fusão elevado (acima de 2700 K) e alta estabilidade térmica. Ela não sofre alterações químicas ou estruturais a altas temperaturas, nem mesmo quando exposta a atmosferas oxidantes ou redutoras. É considerada também uma cerâmica elétrica, pois apresenta características elétricas de um semicondutor tipo p. Em temperaturas entre 973 a 1273 K, a cromita de lantânio exibe uma condutividade de até 1 S.cm^{-1} . Esse valor é o mínimo aceitável para várias aplicações, como elemento de resistência de fornos e interconectores de células a combustível de óxido sólido [12,16,21,22].

2.2 Cromita de lantânio dopada

2.2.1 Dopagens no sitio do lantânio

Um dos maiores problemas envolvendo a cromita de lantânio é a sua densificação. Utilizando tratamentos térmicos ao ar até 1600 °C, o principal mecanismo responsável pela densificação do material é de evaporação-condensação. Esse tipo de mecanismo é lento, dificultando o transporte de massa e comprometendo a sinterização do material. Maiores temperaturas são necessárias para ativar outros mecanismos de transporte de massa, inviabilizando o processo devido a restrições tecnológicas e elevando o custo demasiadamente.

Por esse motivo é difícil obter peças de LaCrO_3 com baixa porosidade através dos processos tradicionais de sinterização. Um processo alternativo capaz de atingir altas taxas de densificação foi desenvolvido: ao alterar a pressão parcial de oxigênio no ambiente é possível criar um equilíbrio com o óxido de cromo e o íon Cr^{3+} , diminuindo a volatilização desse elemento. Nesse estudo [22] se conseguiu gerar peças de LaCrO_3 com baixa porosidade (>95% da densidade teórica), utilizando uma temperatura de sinterização de 2013 K em uma faixa de pressão parcial de oxigênio entre 10^{-12} à 10^{-11} atm.

Apesar do processo acima ser útil para produzir peças de LaCrO_3 densas, ainda não é o ideal. Isso porque ainda exige temperaturas relativamente altas, o que aumenta os custos de produção. Outro ponto negativo é o controle de atmosfera. Controlar a atmosfera de um processo aumenta os custos e diminui a produtividade. Neste caso, é preciso criar um ambiente numa faixa de baixas pressões de oxigênio

a altas temperaturas, sendo necessária a utilização de equipamentos especializados. Uma das alternativas desenvolvidas é a dopagem do material [23].

Pesquisas envolvendo densificação utilizam átomos que substituem o La no sítio A da perovskita na maioria dos casos. Os principais elementos utilizados com essa finalidade são o Sr e Ca. Quando esses metais alcalinos são adicionados, mesmo de forma estequiométrica, eles acabam gerando uma segunda fase. Essa fase secundária apresenta uma estequiometria do tipo XCrO_4 , sendo X um dos elementos previamente citados. Esse novo composto apresenta um ponto de fusão relativamente baixo, podendo ser atingido com fornos comuns. Um exemplo é o SrCrO_4 , que funde a aproximadamente 1473 K [24].

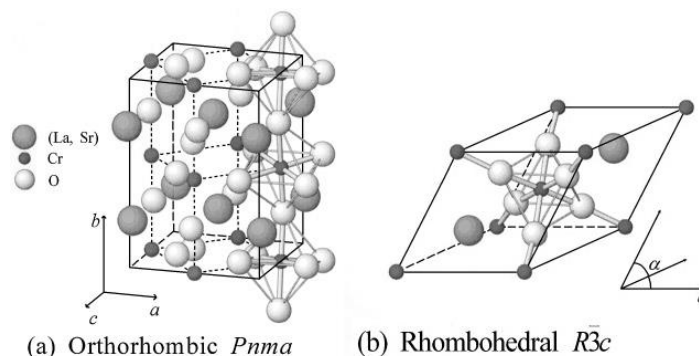
Essa segunda fase pode ser utilizada para auxiliar a sinterização do material. A técnica de sinterização com fase líquida é muito conhecida e é utilizada a centenas de anos na produção de materiais cerâmicos, como por exemplo, o uso de feldspato na produção de vasos cerâmicos [1]. De forma geral, os resultados obtidos indicam que a adição controlada desses elementos e a criação dessa segunda fase ajudam na sinterização do material [23,25–27]. Entretanto, também já foi verificado que a cromita de lantânio dopada com metais alcalinos apresenta uma menor estabilidade em atmosferas redutoras a altas temperaturas [25].

Mesmo tratando-se o material a temperaturas acima da fusão desta segunda fase (SrCrO_4), ela não é eliminada completamente [27–29]. Estudos indicam que para se obter uma única fase é preciso atingir um equilíbrio entre a temperatura do tratamento térmico, a concentração de dopante e a pressão parcial de oxigênio. Contudo, esse equilíbrio está contido em uma faixa muito estreita e não é igual para diferentes concentrações de estrôncio [30]. A presença de uma segunda fase em um material nem sempre é desejada, pois pode comprometer suas propriedades, tais como a condução elétrica e propriedades mecânicas [25].

A composição $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CrO}_{3-\delta}$ pode apresentar diferentes estruturas cristalinas dependendo da porcentagem de Sr. Para concentrações menores que 10%, a estrutura a temperatura ambiente permanece sendo ortorrômbica com grupo espacial $Pnma$. Para concentrações maiores que 10%, a configuração mais estável à temperatura ambiente é a romboédrica, sendo do grupo espacial $R\bar{3}c$. Por

exemplo, o composto $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CrO}_3$ é romboédrico à 250 K, porém a 50 K ele se torna ortorrômbico (figura 4). A adição de Sr diminui a temperatura de transição ortorrômbica-romboédrica, a qual para a cromita de lantânio pura é de aproximadamente 540 K [14].

Figura 4: Esquemas das possíveis estruturas cristalinas da $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CrO}_3$. (a) é a configuração ortorrômbica do tipo $Pnma$ e (b) a romboédrica do grupo $R\bar{3}c$ [14].



Apesar de o íon estrôncio ser maior que o íon lantânio ($\text{Sr}^{2+}=1,44 \text{ \AA}$; $\text{La}^{3+}=1,36 \text{ \AA}$), ao adicionar Sr na estrutura ocorre uma diminuição no volume da célula unitária. Para compensar o desbalanceamento de cargas devido à dopagem com estrôncio, o íon Cr^{+3} sofre oxidação. O Cr com maior número de oxidação apresenta um menor raio iônico. Este efeito, além de compensar o aumento de volume que deveria ser causado pelo Sr, gera um encolhimento do volume da célula unitária [23]. A adição de estrôncio na estrutura da cromita de lantânio também promove a formação de vacâncias de oxigênio, acarretando em uma encolhimento dos octaedros de oxigênio e consequentemente uma diminuição de volume da célula unitária.

2.2.2 Dopagens no sítio do cromo

Existem diversas pesquisas sobre a LaCrO_3 com dopantes que substituem o Cr. Diversos elementos já foram utilizados no sítio B, como Ni [28,31,32]; V [33]; Al [34]; Cu [33–35]; Fe [34–36]; Mg [36,37] e Co [38]. Normalmente é realizada uma dopagem mútua, ou seja, simultaneamente no sítio A e B da cromita de lantânio. Já foi mostrado que a utilização dos íons com menor oxidação pode melhorar a sinterabilidade, condutividade, magnetização e até mesmo atividade catalítica da cromita de lantânio [35].

Um dos íons mais utilizados para substituir o Cr^{3+} é o Ni^{2+} . Resultados mostram que quando a cromita de lantânio é dopada simultaneamente com níquel e estrôncio, pode-se atingir uma condutividade de até 48 S.cm^{-1} a 1073 K. Esse valor é duas ordens de grandeza maior que a condutividade média da cromita de lantânio pura e mais de 3 vezes maior quando somente dopada com estrôncio no sítio A [33].

A LaCrO_3 com substituições no sítio A e B também pode ser utilizada como ânodo de células a combustível de óxido sólido. Isso porque ao substituir os íons La^{3+} e Cr^{3+} são criadas vacâncias de oxigênio na rede. Essas vacâncias possibilitam também que o material tenha condução iônica e protônica [27,28,36]. Apesar dos materiais com substituição não apresentarem uma resistência a oxirredução tão elevada quanto à cromita de lantânio pura, eles ainda conseguem suportar vários ciclos térmicos por longos períodos de tempo ($\sim 10\,000$ horas) sem sofrer degradações que inviabilizem sua aplicação [27,28,32].

2.3 Exsolução de nanopartículas

Metais como o níquel ou o rutênio são capazes de catalisar a quebra de hidrocarbonetos para produção de gás hidrogênio como combustível [27,29]. Diversas pesquisas buscam aperfeiçoar a inserção desses materiais de forma a obter um melhor desempenho. Uma forma de aprimorar as propriedades de catalizadores é através da mudança de morfologia, tal que a nanociência tem um papel importante no desenvolvimento de novos catalizadores. Ao utilizar materiais nanoestruturados já se tem uma grande vantagem relacionada a área superficial específica. Um material nanométrico apresenta uma área superficial muito superior, se comparado aos materiais macroscópicos [2].

A relação área-volume é somente uma dentre muitas outras vantagens que pode-se atingir ao nanoestruturar um material. Ao diminuir as dimensões dos materiais é possível obter propriedades que não seriam comumente obtidas na escala *macro*. Além da catálise, nanopartículas podem ser utilizadas em diversas áreas como em tratamentos médicos de *hipertermia* [39] ou *drug delivery* [40]. Um processo muito utilizado para a obtenção de materiais decorados com nanopartículas na superfície é a impregnação.

Por vezes a impregnação é aplicada para melhorar as propriedades catalíticas do material. A impregnação é um método direto e relativamente simples. Consiste em adicionar lentamente uma solução, contendo os elementos desejados, no substrato em forma de pó. Durante todo o processo o conjunto foi macerado de forma a evitar a formações de aglomerados. Em seguida a amostra é calcinada e passa por um processo de redução para formação das partículas metálicas. Utilizando esse procedimento é possível se obter partículas nanométricas depositadas na superfície do material [41,42].

Existem outros métodos de deposição como *sputtering* e CVD (*chemical vapour deposition*), porém de forma geral esses métodos são mais caros e demorados, além de não serem muito versáteis [2,3,41,42]. A maior vantagem do processo de impregnação é a versatilidade, pois pode ser utilizada para praticamente qualquer material. É uma técnica simples e barata, se comparada com as citadas anteriormente. E por sua simplicidade, apresenta uma boa escalabilidade, podendo ser adaptada para processos de produção em larga escala [41].

Partículas metálicas depositadas muitas vezes apresentam as propriedades necessárias para sua utilização, entretanto não são muito estáveis, particularmente apresentando problemas ao longo prazo (meses ou anos). Como as partículas estão somente depositadas em uma superfície, quando expostas a altas temperaturas por longos períodos de tempo, podem sofrer aglomeração. Com o tempo mais partículas se unem, podendo chegar até mesmo a escala micrométrica, diminuindo drasticamente a área de superfície específica exposta das partículas. Além disso, o aumento de dimensões pode comprometer as propriedades das nanoestruturas, prejudicando ou até mesmo impossibilitando o seu funcionamento [41].

Um grande problema de nanopartículas utilizadas para catalisar a quebra de hidrocarbonetos é a deposição de carbono na superfície. A principal função dessas partículas é quebrar ligações de hidrocarbonetos, ficando então expostas a uma atmosfera rica em carbono. Durante a operação destes catalizadores parte desse carbono acaba se depositando na superfície da partícula, podendo formar uma camada ao redor da mesma ou até mesmo longas estruturas. Essa camada de carbono impede que as reações aconteçam e acabam por inviabilizar o funcionamento daquele catalizador [5,21,41].

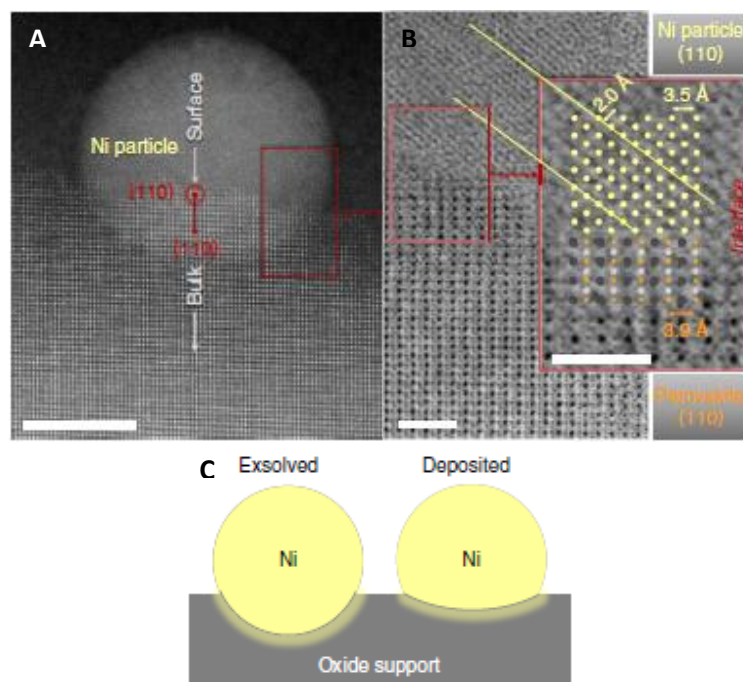
Devido aos problemas citados, tem se pesquisado métodos alternativos para a produção de nanopartículas mais estáveis, sendo que um dos mais promissores atualmente é a produção por meio de exsolução. O processo de exsolução consiste na formação de partículas a partir de elementos previamente solubilizados em uma matriz estável. Um tratamento térmico de redução é utilizado para promover a nucleação e crescimento de partículas de forma coerente com a matriz na superfície do material.

Primeiramente deve-se criar uma solução sólida do metal formador das partículas em uma matriz cerâmica estável. A solução sólida normalmente é feita durante o processo de síntese do material, porém pode também ser realizada por processos posteriores no estado sólido. É necessário criar uma solução sólida completa do metal no substrato cerâmico, por esse motivo tratamentos térmicos ao ar são utilizados para solubilizar completamente o metal na matriz cerâmica [7,36].

Em seguida o material é aquecido ($\sim 700 - 1000^\circ\text{C}$) e exposto a uma atmosfera redutora. Por esse motivo o substrato deve ter resistência química a ambientes redutores, de forma que não irá degradar durante o tratamento. Durante o tratamento de redução o metal que foi solubilizado é reduzido e expulso da matriz cerâmica. Os metais reduzidos migram na estrutura da matriz cerâmica por meio de transporte de massa, dando início ao processo de nucleação e crescimento das partículas metálicas [27,36]. O processo de redução normalmente é feito com o material em pó para maximizar a área exposta ao tratamento [6,7,29,41], no entanto pode ser feito em peças sinterizadas [43].

Apesar das partículas exsolvidas serem similares às depositadas, existem grandes diferenças no processo de formação, morfologia e propriedades finais. As nanopartículas formadas por exsolução apresentam uma estrutura coerente com a matriz, indicando um crescimento epitaxial a partir do substrato. Outra diferença notável é que as partículas não estão somente depositadas na superfície, mas sim “encaixadas” em cavidades (*figura 5*) [5]. O mecanismo de formação das partículas exsolvidas ainda não é completamente compreendido, porém na literatura já existem algumas teorias que conseguem explicar pontos importantes desta técnica.

Figura 5: Exemplo de uma nanopartícula (~20 nm) criada na superfície de uma perovskita ($\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,4}\text{Ti}_{0,94}\text{Ni}_{0,06}\text{O}_3$) utilizando o método de exsolução. A imagem (A) é uma micrografia eletrônica de transmissão de uma nanopartícula exsolvida. A imagem (B) é um aumento da imagem (A), mostrando a coerência entre a estrutura da partícula e da matriz cerâmica. A imagem (C) é um esquema demonstrativo da diferença entre uma partícula exsolvida e uma depositada [5].



Foram feitas simulações com o intuito de esclarecer o mecanismo de formação destas partículas. Primeiramente, ocorre a nucleação da partícula metálica logo abaixo da superfície. Como essa partícula ainda está “dentro” do substrato, ocorre um aumento da energia livre devido a criação de novas interfaces e também por tensões elásticas. As tensões são criadas devido a criação de uma partícula no interior do material, deslocando o volume que antes havia ali. Também ocorre um aumento de tensões elásticas locais e consequente aumento de energia devido a diferença entre os parâmetros de rede da partícula em comparação com a matriz cerâmica. Para minimizar esse efeito, a partícula metálica cresce de maneira coerente com a matriz, minimizando as tensões locais e energia interfacial [1,2,7,9].

O aumento de energia local promove a formação de uma pequena cavidade na superfície, que adentra no substrato até revelar o topo da partícula. Uma relação entre a energia livre de superfície e a energia proveniente da deformação do substrato para formação da cavidade da origem a um potencial que expulsa a nanopartícula metálica.

Isso ocorre até se atingir a energia mínima do sistema, resultando na partícula inserida em uma vala de forma epitaxial com a matriz [7].

Se a partícula for nucleada muito profundamente, o transporte para a superfície não será termodinamicamente favorável. Isso porque será gerada uma barreira energética elevada devido à formação de valas muito profundas para a exposição da partícula. Portanto, somente as que são nucleadas mais superficialmente conseguem atingir a superfície. Os núcleos mais superficiais são os responsáveis pela formação das características observadas. Os núcleos mais internos são reabsorvidos pela matriz cerâmica e o metal entra em solução sólida novamente [7].

Pesquisas recentes, envolvendo materiais com estruturas do tipo perovskita, tentam manipular a estequiometria do composto com o objetivo de facilitar a exsolução. Em compostos do tipo ABO_3 , o metal que será reduzido é o metal com o maior raio iônico, podendo ser um dopante ou até mesmo um íon nativo do material. Foi descoberto que materiais não estequiométricos podem favorecer a exsolução do sítio B [6,44].

Quando o composto é deficiente no sítio A, naturalmente existirá um excesso de íons B e uma sub-estequiometria de oxigênios. Quando o material é exposto a condições redutoras, ocorre a redução de íons do sítio B quase de forma espontânea. Isso acontece devido à própria estrutura que busca retornar a sua condição de equilíbrio. O sistema “expulsa” íons do sítio B para retomar a estequiometria ABO_3 , e devido a atmosfera redutora são formadas nanopartículas metálicas [6,45].

Existem íons metálicos que podem ser facilmente reduzidos para produção de nanopartículas exsolvidas, como o Ni^{2+} e o Ru^{2+} e outros mais difíceis como o Ti^{3+} . Todavia, com composições não estequiométricas é possível reduzir até mesmo os mais difíceis. A irreducibilidade está associada a energia de formação dos óxidos metálicos. Quanto maior for a energia de formação, mais difícil será a redução do íon em solução [6].

Partículas criadas através de exsolução apresentam propriedades aprimoradas se comparadas com as somente depositadas. Devido à natureza de formação das partículas exsolvidas, elas apresentam uma forte ancoragem no substrato. Por esse

motivo, elas apresentam pouca aglomeração, mesmo por longos períodos a altas temperaturas [5,41].

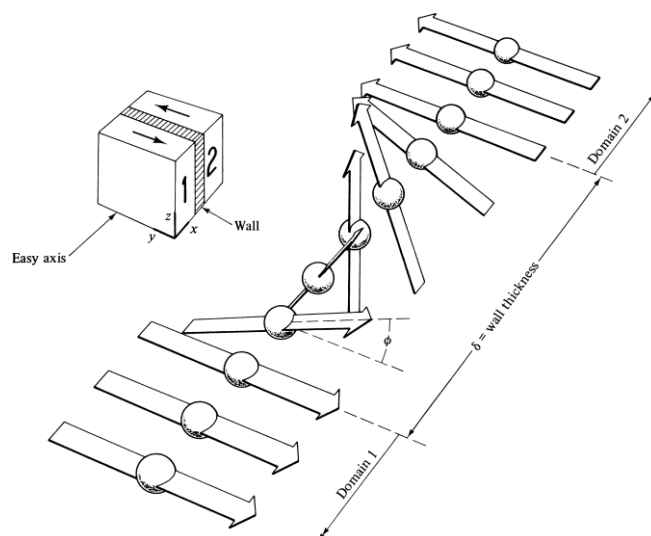
Pesquisas mostram [5,46] que mesmo por 1000 horas a 1073 K, partículas exsolvidas praticamente mostraram nenhum sinal de aglomeração. Essas partículas também apresentam menor quantidade de deposição de carbono em sua superfície se comparadas com as depositadas [5,47].

2.4 Propriedades magnéticas de partículas finas

As propriedades magnéticas podem sofrer influência da razão de aspecto do material. Mesmo com a mesma composição, somente alterando as dimensões é possível obter características completamente diferentes. Um exemplo é o comportamento ferromagnético, cujas propriedades são fortemente alteradas na escala nanométrica [48].

Os materiais com comportamento ferromagnético tem uma estrutura magnética peculiar. Dentro do material existem domínios magnéticos, os quais são divididos por paredes do domínio, também conhecidas como paredes de Bloch. Cada um dos domínios está magnetizado na direção preferencial do material, como por exemplo, para o ferro é a direção $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$. Esses domínios consistem em uma rede de momentos magnéticos alinhados de forma paralela. Naturalmente não se encontram materiais ferromagnéticos “magnetizados”, isso porque os domínios estão dispostos de uma forma a se anularem. A parede que divide os domínios tem uma espessura sub micrométrica. Como existe um forte acoplamento entre os momentos magnéticos vizinhos, uma mudança abrupta de sentido não seria energeticamente favorável (*figura 6*). As paredes de Bloch são uma região onde ocorre uma mudança gradual na direção dos vetores de magnetização [48].

Figura 6: Representação da estrutura de uma parede do domínio [48].



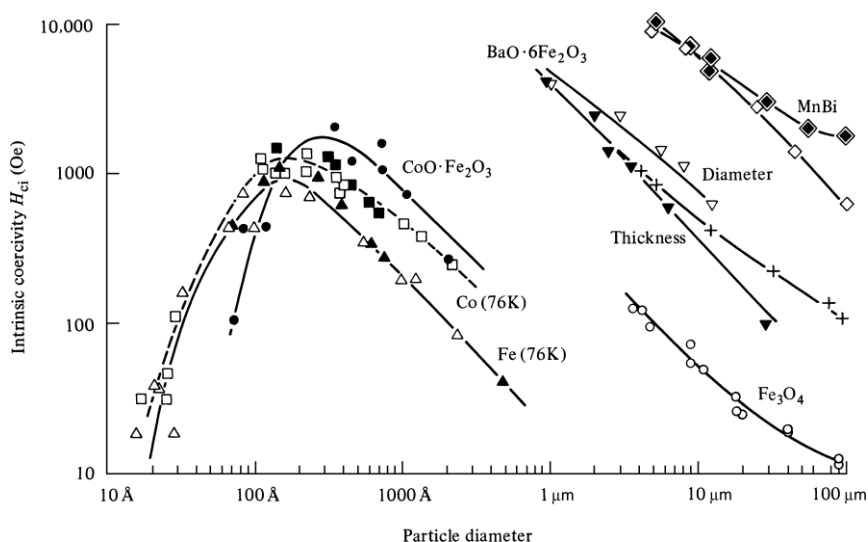
No Fe a espessura de uma parede do domínio magnético é de aproximadamente 40 nm (~ 150 átomos). Essa espessura pode variar, pois depende principalmente da constante de troca entre os momentos adjacentes. Quanto mais forte for a interação menor será o ângulo Φ (*figura 6*), aumentando a espessura da parede. Apenas com esse valor, que pode ser estimado a partir de cálculos teóricos, aparece um problema relacionado a escala nanométrica [48,49].

Se uma partícula for menor que a espessura de uma parede, ela não vai comportar dois ou mais domínios. Existe outro ponto que também corrobora a existência de partículas com somente um domínio. Para uma partícula com diâmetro D , a energia magnetoestática é proporcional ao volume (D^3), enquanto que a energia referente à criação de paredes do domínio depende da área transversal da partícula (D^2). Portanto deve existir um ponto de equilíbrio no qual um único domínio é a condição mais estável [48,50]. Por exemplo, uma partícula de níquel apresenta apenas um domínio magnético para diâmetros menores que 55 nm [51].

Um dos primeiros efeitos que podem ser observados ao diminuir as dimensões de uma partícula é o aumento da coercividade. Inicialmente, esse efeito foi verificado apenas experimentalmente. A explicação mais aceita é que, com a diminuição de dimensões a mobilidade das paredes do domínio é diminuída, dificultando a magnetização do material. Existe uma faixa de transição, no qual o valor máximo de coercividade coincide com o início da formação de nanopartículas contendo um único

domínio magnético. A partir deste ponto a coercividade começa a diminuir novamente, devido principalmente a efeitos térmicos (*figura 7*) [48,52].

Figura 7: Variação da coercividade em função do diâmetro de partículas para vários materiais [52].



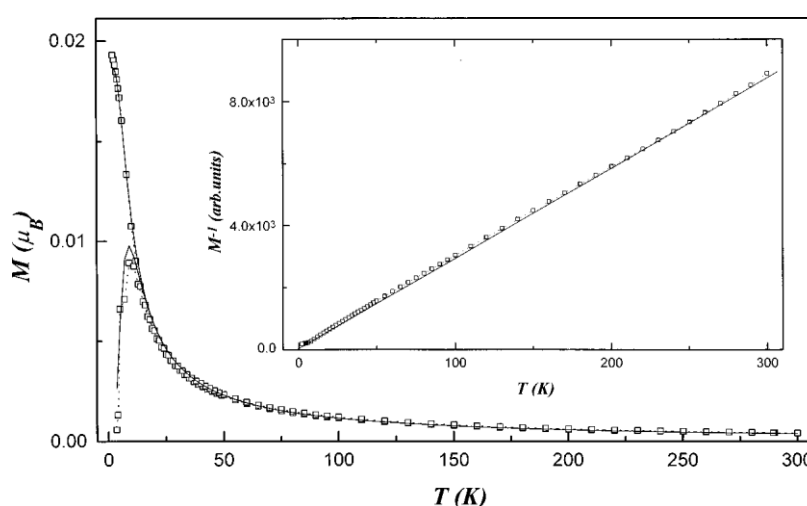
A coercividade diminui até atingir o valor de zero e permanece constante devido à desordem térmica no material. Quando a partícula diminui, a energia magnetoestática, que funciona como uma barreira para rotacionar a magnetização também diminui, pois ela é proporcional ao volume do material (D^3). Em escalas muito pequenas essa barreira se torna menor que a própria energia de agitação térmica. Consequentemente, a agitação térmica faz com que o momento comece a rotacionar de forma aleatória. Esse comportamento é muito similar ao paramagnetismo, entretanto o material apresenta resposta magnética muito mais elevada, por esta razão, esse tipo de comportamento foi chamado de superparamagnetismo [48,51,53].

Uma partícula esférica de Co com um diâmetro de 68 Å tem um tempo de relaxação de apenas 0,1 segundo. Já uma partícula de Co com 90 Å tem um tempo de relaxação da ordem de $3,2 \cdot 10^9$ segundos (~ 101 anos). O tempo de relaxação varia drasticamente com o volume, porém pequenas mudanças no tempo de relaxação tem pouca influência no tamanho da partícula. Por esse motivo é fácil estimar o diâmetro onde ocorre a transição fixando o tempo de relaxação. Em geral, o tempo escolhido é de 100 segundos, pois medidas de magnetização levam um tempo dessa ordem de grandeza para serem realizadas [48].

A temperatura de bloqueio é um valor crítico que determina a transição de um estado de desordem térmica para um estado ordenado. Quando o material é refrigerado abaixo da temperatura de bloqueio com um campo magnético aplicado, a magnetização tende a zero. Isso porque as partículas estão bloqueadas, ou seja, estão estáveis. Sem a energia térmica para vencer a barreira energética da direção preferencial, seria necessário um campo magnético da ordem de milhares de teslas para alinhar as partículas [48].

Ao aumentar a temperatura, a magnetização também aumenta, chegando ao máximo na temperatura de bloqueio. A curva de magnetização é similar a materiais paramagnéticos, ao aumentar a temperatura, a magnetização diminui. Existe uma relação inversa entre a temperatura e magnetização (*figura 8*) [48,54].

Figura 8: Magnetização em função da temperatura de nanopartículas de Co com um diâmetro médio de 1,5 nm [54].



Uma partícula superparamagnética pode ser comparada com uma bússola. Apesar de a bússola “criar” um campo magnético ao redor de 30 Oe, pode ser facilmente rotacionada pelo campo magnético da terra, que é aproximadamente 0,5 Oe, três ordens de grandeza menor. Por esta razão, existem diversas áreas que esse tipo de material pode ser aplicado, como fluido magnético [55] e na área de biotecnologia [40,56]. As partículas superparamagnéticas também podem ser utilizadas na área médica para exames, como por exemplo ressonância magnética [57]. Também podem ser utilizadas para tratamentos de doenças por *drug delivery* [40] ou até mesmo tratamento de câncer por hipertermia [39].

2.5 Objetivos

- Sintetizar composições de cromita de lantânio dopada com níquel e estrôncio utilizando a rota química de polimerização de complexos;
- Obter pós cerâmicos monofásicos;
- Analisar a estrutura cristalina e fase presentes nas amostras utilizando difração de raios X;
- Produzir nanopartículas metálicas de níquel na superfície da cromita de lantânio pelo mecanismo de exsolução;
- Verificar a influência dos dopantes e da temperatura do tratamento térmico de redução no mecanismo de exsolução;
- Utilizando refinamento Rietveld, verificar as alterações causadas na estrutura da cromita de lantânio pelos dopantes e tratamentos térmicos;
- Utilizar medidas de magnetismo para analisar o comportamento magnético da cromita de lantânio, e os efeitos dos dopantes e tratamentos térmicos nas propriedades finais;
- Verificar o mecanismo de exsolução por meio de medidas magnéticas;
- Utilizar técnicas de microscopia eletrônica para observar a morfologia dos materiais cerâmicos sintetizados e as mudanças causadas pelos dopantes;
- Caracterizar a morfologia e composição das nanopartículas utilizando técnicas de microscopia eletrônica.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Síntese dos pós cerâmicos

Existem diversas formas de sintetizar materiais cerâmicos, sendo que a maneira mais comum é utilizando reações no estado sólido. Nesse tipo de síntese os óxidos precursores são misturados e o conjunto é aquecido até a formação da fase desejada. Apesar de ser um método simples e relativamente barato, ele apresenta limitações. Devido ao uso de altas temperaturas por longos períodos de tempo o material resultante apresenta um tamanho de grão elevado e grandes quantidades de aglomerados. Este tipo de rota também pode gerar materiais com segundas fases indesejadas ou conter óxidos provenientes de reagentes que não foram totalmente consumidos durante a síntese[1,58].

As rotas químicas são ótimas opções quando é necessária a produção de pós de alta qualidade. Isso porque utilizando os métodos químicos é possível controlar diversos parâmetros, o que possibilita manipular as propriedades finais do pó produzido. Utilizando as condições adequadas é possível obter pós não aglomerados, finos e com morfologia controlada. Nas rotas químicas não há a necessidade de temperaturas altas no processamento, se comparado com a síntese em estado sólido. Os pós sintetizados por meio de rotas químicas exibem pouca presença de segundas fases e alta pureza, podendo até mesmo ser nanométricos [42,58,59].

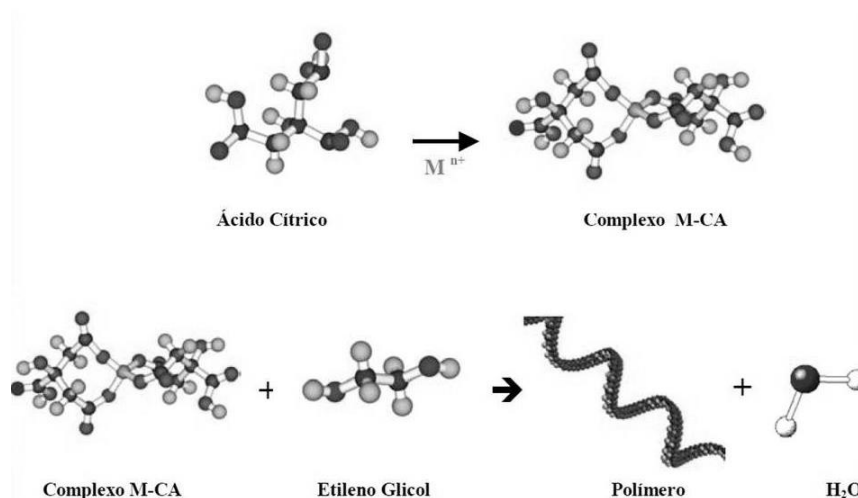
Um método químico muito utilizado foi o desenvolvido por M. P. Pechini [60]. No método de Pechini são utilizados 3 compostos principais: ácido hidroxicarboxílico, precursores metálicos e um poliol. Inicialmente o ácido hidroxicarboxílico é dissolvido em um solvente, como etanol ou água. Os íons metálicos são adicionados na solução e formam quelatos quando se combinam com o ácido. O poliol é o responsável pela reação de poliesterificação com o ácido, formando um gel viscoso. No método de Pechini e outros derivados, o ácido cítrico é o composto mais utilizado para a formação do quelato, enquanto que o etileno glicol é o mais empregado para a reação de poliesterificação [33,60,61].

Além de produzir pós monofásicos e finos após a calcinação, esse método é útil para a produção de óxidos compostos, que são cerâmicas com mais de um metal

em sua composição. Essa resina polimérica pode ser aplicada em superfícies para a criação de um filme com o material desejado ou diretamente calcinada para fazer pós cerâmicos. Diferentes técnicas foram desenvolvidas a partir do método de Pechini, visando contornar algumas limitações e adaptar para cada aplicação e material, de uma maneira otimizada [19,33,35,37,49,58,59,61,62].

O método utilizado neste trabalho é chamado de polimerização de complexos, que é muito similar ao método original desenvolvido por Pechini. As diferenças fundamentais são a ordem de adição dos reagentes e a utilização de água para solubilizar os precursores metálicos. No método conhecido como polimerização de complexos, os íons metálicos são adicionados na solução aquosa de ácido cítrico para a formação do quelato antes do agente polimerizante (*figura 9*). No método original, os íons metálicos são adicionados somente após a formação do polímero [58–60,62].

Figura 9: Representação esquemática da reação do método dos precursores poliméricos. Primeiramente temos a formação do quelato, em seguida a reação de poliesterificação que resulta na resina polimérica. O M e CA são as abreviações para metal e ácido cítrico, respectivamente [59].



Foram sintetizados pós cerâmicos com as seguintes composições:

$(La_{1-x}Sr_x)_z(Cr_{1-y}Ni_y)O_3$, sendo x e $y = 0\%, 5\%, 10\%, 15\%$ e 20% ; $z = 100\%$ e 80%

Como precursores metálicos foram utilizados $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 99,9 %, $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 99 %, $Sr(NO_3)_2$ 99 %, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 99 %, sendo todos adquiridos da empresa Sigma-Aldrich®. Para a síntese foi utilizado ácido cítrico PA e etileno glicol PA, adquiridos da Casa Americana®. Para todas as composições foi utilizada uma

proporção em mol 1:4:8 de íon metálicos, ácido cítrico e etileno glicol, respectivamente [62]. Essa proporção foi por determinada por experiências anteriores do grupo de pesquisa.

Primeiramente cada nitrato foi solubilizado separadamente em um béquer com água deionizada e ácido cítrico, para verificar a estabilidade da solução. Isso foi feito com objetivo de certificar que o pH do meio reacional não iria causar a precipitação de nenhum dos metais. Em seguida todas as soluções foram misturadas na estequiometria desejada.

A mistura foi mantida sob agitação a uma temperatura de 80 °C por 15 min em uma chapa aquecedora, para certificar a homogeneização da solução. Foi utilizado 100 ml de água para cada 1 grama de pó cerâmico final. A água é utilizada para solubilizar os nitratos e o ácido cítrico, desta forma melhorar a homogeneidade de compostos durante a síntese. A água também é utilizada para controlar a temperatura do meio reacional, prevenindo o início da polimerização dos quelatos durante os estágio iniciais da síntese.

O etileno glicol foi então adicionado na solução aquosa e a temperatura da chapa aquecedora foi elevada para 150 °C. A solução foi mantida nessa temperatura e sob agitação até o início da polimerização, que pode ser percebida por um aumento drástico da viscosidade e mudança de coloração.

Após o término do processo de polimerização e evaporação da água, a solução se tornou uma resina escura e rígida. A resina foi aquecida em um forno tipo mufla a 300 °C por 2 horas para remoção de água residual. O material rígido foi então removido do béquer utilizando uma espátula.

A resina é formada por uma material frágil, grosseiro e de cor escura. Para facilitar a formação da fase desejada, e evitar aglomerações ou concentrações heterogêneas de íons metálicos, a resina foi macerada. Para isso foi utilizado um almofariz de ágata com pistilo. A resina foi macerada até tomar a forma de um pó fino e de cor homogênea.

3.2 Processamento dos pós cerâmicos

O processamento dos pós cerâmicos consiste basicamente de tratamentos térmicos a temperaturas e atmosferas diferentes. Alguns parâmetros e procedimentos foram consultados na literatura, porém a maior parte foi desenvolvida pela experiência do próprio grupo de pesquisa e colaboradores.

Após a síntese é obtida uma resina polimérica rígida de cor escura contendo os íons metálicos de interesse. A resina ainda contém grandes quantidades de material orgânico. Em razão disso, é necessário realizar um tratamento térmico preliminar para eliminação da matéria orgânica e promover a cristalização do material cerâmico, tal que esse tipo de tratamento pode ser denominado de calcinação. Foi utilizado o mesmo processo de calcinação para todas as composições, tal que esse é o primeiro tratamento térmico utilizado.

A calcinação das resinas foi feita em um forno tipo mufla. O pó obtido após a moagem da resina foi colocado em cadinhos de alumina e calcinado em ar estático. Medidas de TG/DSC foram realizadas para determinar a temperatura de calcinação. A temperatura de calcinação é aquela em que toda a matéria orgânica é eliminada, restando somente o material cerâmico. Para a calcinação o material foi aquecido a temperatura de 900 °C por uma hora. Foi utilizada uma taxa de 10 °C/min para o aquecimento e resfriamento do forno.

Após o processo de calcinação, todas as amostras foram submetidas a mesma série de tratamentos térmicos. Primeiramente as amostras foram tratadas a 1000 °C por uma hora, utilizando uma taxa de aquecimento e resfriamento igual a 10 °C/min. Em seguida, as amostras foram tratadas termicamente ao ar a temperatura de 1300 °C por 1 hora, utilizando as mesmas taxas anteriores. O tratamento térmico a 1300 °C foi utilizado para eliminar fases secundárias e adequar as propriedades das amostras para análises estruturais, magnéticas e morfológicas.

Entre cada tratamento térmico foi realizada uma moagem manual utilizando um almofariz de ágata com pistilo. Isso foi feito com o objetivo de quebrar aglomerados e obter uma melhor homogeneidade de composições. Foram utilizados os mesmos tratamentos térmicos para todas as amostras, independente da composição. Ao

utilizar o mesmo procedimento para todas as composições, variáveis associadas a diferentes processamentos podem ser eliminadas, facilitando a análise das amostras.

Após o tratamento térmico ao ar, todas as amostras foram submetidas a tratamentos de redução para ativar o mecanismo de exsolução de nanopartículas metálicas. Foram utilizados 2 tratamentos térmicos de redução diferentes, ambos com o mesmo procedimento, porém com temperaturas de tratamento diferentes. As amostras em pó foram posicionadas em cadinhos de alumina e aquecidas em um forno tubular equipado com um tubo de alumina.

O tubo foi selado nas pontas com flanges metálicas de alumínio, tal que uma continha a entrada de gás e a outra a saída. Logo que o sistema foi selado, foi introduzido um fluxo de gás hidrogênio (H_2) puro (>99,999%) no sistema.

Para o processo de redução, o sistema foi aquecido a uma taxa de 10 °C/min e mantidas em um patamar isotérmico por 8 horas. A diferença entre os processos de redução é a temperatura do patamar isotérmico, tal que foram utilizadas duas diferentes temperaturas, 800 °C e 900 °C. Ao fim do patamar isotérmico, o forno foi desligado e o sistema foi resfriado naturalmente. Logo que o forno começou a resfriar, o fluxo de gás foi alterado para argônio para prevenir qualquer oxidação. Somente quando o sistema atingiu a temperatura ambiente, o fluxo de gás foi desligado e as amostras foram retiradas.

3.3 Caracterização dos pós cerâmicos

3.3.1 Termogravimetria

Para análise termogravimétrica (TGA) foi utilizado o analisador térmico modelo STA 449 F3 Jupiter® da empresa Netzsch. Com esse equipamento é possível fazer de forma simultânea a análise de termogravimetria (TGA) e a varredura diferencial calorimétrica (DSC). Apenas a resina proveniente da síntese do material sem dopantes, com composição $LaCrO_3$, foi analisada. A amostra foi colocada em um cadinho aberto de alumina para a realização do ensaio. A medida foi realizada em um fluxo de ar estático à pressão ambiente. O material foi aquecido da temperatura ambiente até 1500 °C e em seguida resfriado a temperatura ambiente, tal que foi utilizado uma taxa de 10°C/min.

3.3.2 Difração de raios X

A técnica de difração de raios X é amplamente utilizada em materiais para determinar a estrutura e fases presentes [1,19,27,29,30,36–38,43,63]. Ela é a técnica mais utilizada para determinação de estruturas cristalinas por ser rápida, confiável, não destrutível, versátil e precisa. No início era apenas utilizada para determinação de estruturas cristalográficas [38,63–66]. Utilizando métodos matemáticos e padrões de difração é possível obter diversas informações de um difratograma de raios X. Atualmente essa técnica também pode ser utilizada para análise de composição, parâmetros de rede, fração mássica de compostos e estrutura das fases presentes.

Para as análises de DRX foi utilizado o difratômetro de raios X modelo D8 Focus, fabricado pela empresa Bruker. Esse equipamento utiliza uma configuração do tipo $\theta/2\theta$ e com geometria Bragg-Brentano. O detector de raios X utilizado é um diodo detector de silício, sendo o modelo Silicon Strip Linear LynxEye 1D. O difratômetro possui um raio primário e secundário iguais a 205 mm.

A medida foi realizada utilizando a linha de radiação $K\alpha$ do Cu com um filtro de níquel. Foi utilizada uma tensão de aceleração igual a 40 kV e uma corrente de 40 mA. A aquisição de dados foi feita de 10° a 90° com um passo de aquisição de $0,024^\circ$ e uma taxa de varredura de $1,5^\circ/\text{min}$.

Os materiais analisados estavam na forma de pó e foram acondicionados em cavidades de porta amostras feitos de PMMA (polimetil-metacrilato), popularmente conhecido como acrílico. Esse material é utilizado no porta-amostra pois é amorfo, diminuindo o ruído e interferências durante a medida. Aproximadamente 0,5 gramas de pó foi utilizado para preencher a cavidade. Uma lamina de vidro foi utilizada para certificar a fixação do pó no porta amostra e que o pó prensado formaria uma superfície plana e paralela ao porta amostra.

O método matemático utilizado para extrair informações das análises de raios X foi o refinamento Rietveld [38,63,64]. A base de dados utilizada para consultar os padrões de difração de raios X foi a *ICSD - Inorganic Crystal Structure Database*. No refinamento foram utilizados os padrões com os seguintes “collection code”: 79344 (LaCrO_3 Pnma), 9866 (NiO Fm $\overline{3}$ m) e 40922 (SrCrO_4 P121n1).

Para o refinamento foi utilizado um polinômio de grau 7 para aproximar o ruído da medida e foi utilizada uma função do tipo *Fundamental Parameter* para aproximar o perfil dos máximos de difração. Para realização dos cálculos foram refinados os parâmetros de rede das estruturas cristalinas, fração entre fases e ocupação dos átomos.

3.3.3 Microscopia eletrônica

Técnicas de microscopia eletrônica são extremamente úteis para caracterização de materiais. Ela funciona de uma maneira muito similar à microscopia óptica. A diferença fundamental é que de vez utilizar luz (onda eletromagnética) na formação de imagens é utilizado um feixe de elétrons de altas energias (1 até 400 keV) [67].

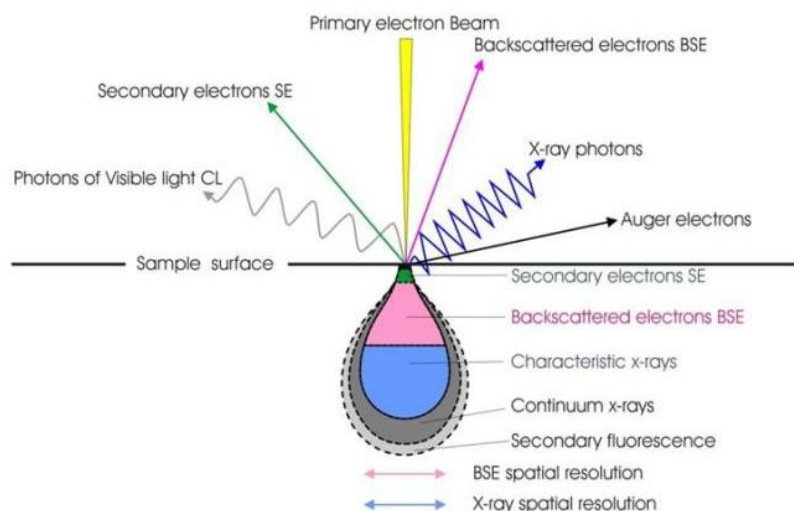
A microscopia eletrônica apresenta diversas vantagens se comparada a técnicas de microscopia tradicionais. Primeiramente, é possível atingir aumentos mais elevados, isso porque o microscópio óptico tem sua resolução limitada pelo comprimento de onda da luz visível. O feixe de elétrons apresenta maiores valores de energia e, conseqüentemente, valores de ordens de grandeza menor de comprimento de onda. Além disso, essa técnica apresenta uma profundidade de campo muito mais elevada, mesmo a grandes aumentos, facilitando caracterizações morfológicas [67].

Entretanto, o limite de resolução de um microscópio eletrônico não é limitado pelo comprimento de onda do elétrons, mas sim por defeitos no alinhamento do feixe causado pelas lentes magnéticas. As lentes magnéticas dão origem a diferentes interferências no feixe de elétrons, como por exemplo as distorções criadas por aberração esférica. A aberração esférica é um efeito inevitável ao utilizar lentes magnéticas, e é a principal interferências responsável por limitar a resolução dos microscópios eletrônicos [67].

O feixe de elétrons interage com a amostra de uma maneira diferente que a luz, emitindo diferentes sinais que podem ser captados para a caracterização do material (*figura 10*). O sinal de elétrons secundários é sensível ao ângulo entre a superfície da amostras e o feixe de elétrons. Diferentes ângulos dão origem a diferentes contrastes na imagem, por esse motivo esse sinal é utilizado para análises de morfologia [68].

Os elétrons retroespalhados podem ser utilizados para uma caracterização qualitativas de composição, pois o espalhamento é proporcional ao número atômico dos elementos na região do feixe. Como elétrons altamente energéticos atingem a amostra, são emitidos raios X característicos dos elementos na amostras. A espectroscopia de raios-X por dispersão em energia é utilizada para análise elementar de forma quantitativa [67].

Figura 10: Esquema das interações de um feixe de elétrons com um material.



Foram utilizados 3 diferentes microscópios eletrônicos, 2 microscópios de varredura e um de transmissão. Os microscópios eletrônicos de varredura utilizados se encontram na Universidade Federal do ABC (UFABC) na Central Experimental Multiusuários (CEM). O microscópio eletrônico de transmissão (MET) utilizado se encontra na *University of St. Andrews*, na *School of Chemistry* (Escócia).

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) utilizado neste estudo foi fabricado pela JEOL, modelo JSM-6010LA. Esse microscópio é um modelo compacto, ideal para medidas rápidas e com baixa magnificação. Utiliza um canhão eletrônico termiônico de tungstênio para a emissão do feixe de elétrons. Devido a natureza do canhão de elétrons deste equipamento, é possível fazer medidas de EDX com uma alta intensidade e agilidade.

O segundo microscópio eletrônico de varredura (MEV) utilizado foi o FEG-SEM JMS-6701F, fabricado pela JEOL. Esse equipamento utiliza um canhão elétrons por emissão de campo. A emissão por campo permite a criação de um feixe mais colimado

e com menor dispersão de energia, se comparado com os canhões termiônicos. Esse modelo é ideal para a obtenção de imagens com grandes magnificação e detalhes morfológicos na escala nanométrica.

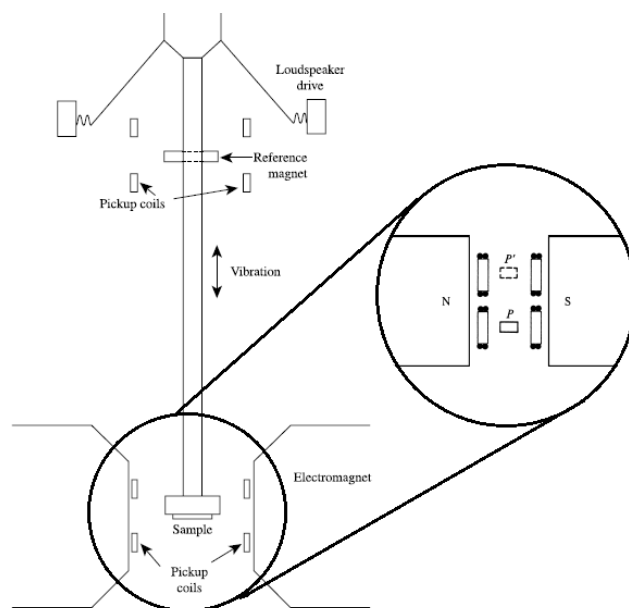
Para maiores resoluções e análise elementar foi utilizado o microscópio eletrônico de transmissão (MET) modelo Titan Halo, fabricado pela FEI para a aquisição de imagens. Esse microscópio conta com um corretor de aberração esférica do feixe de elétrons, possibilitando atingir resoluções sub atômicas. Além da imagem de transmissão de elétrons, também é possível obter imagens do tipo STEM (*scanning transmission electron microscopy*). O equipamento também está equipado com um detector de HAADF (*high-angle annular dark-field imaging*) e EDX, que combinado com o corretor do feixe possibilita caracterização elementar na escala atômica.

3.3.4 Caracterização magnética

Existem diversos equipamentos disponíveis para a realização de caracterizações magnéticas. Atualmente, configurações que utilizam o módulo VSM (*vibrating sample magnetometer*) (*figura 11*) possibilitam realizar medidas precisas e rápidas. Esse sistema foi desenvolvido e creditado ao pesquisador S. Foner [69].

Consiste e fixar uma amostra em um dispositivo que irá criar uma vibração em uma frequência de maneira controlada, como por exemplo, um alto falante. A amostra é magnetizada por um campo magnético externo, enquanto que o módulo VSM movimenta a amostras entre as bobinas. A variação da posição da amostras induz uma mudança no fluxo magnético local. A variação do fluxo magnético dá origem a uma diferença de potencial nas bobinas de leitura, possibilitando a medição da magnetização induzida no material.

Figura 11: Esquema de montagem e funcionamento de um dispositivo do tipo VSM [48].

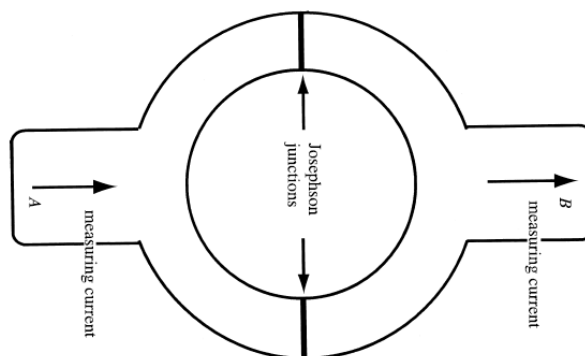


Um dos dispositivos atualmente mais precisos para medição de fluxos magnéticos é o SQUID (*superconducting quantum interference device*) (figura 12). Ele é composto por dois materiais supercondutores em formato de um anel separados espacialmente por um isolante elétrico. Seu funcionamento é baseado no tunelamento de elétrons entre dois supercondutores isolados por junções de Josephson.

Quando ocorre a mudança do fluxo magnético, pela lei de Faraday é criada uma diferença de potencial e consequentemente uma corrente dentro do anel. A corrente induzida é somada a corrente medida de um lado do anel e subtraída do outro. Por causa do comportamento ondulatório da corrente no supercondutor ocorre o aparecimento de uma resistência no circuito, resultando em uma diferença de potencial entre as extremidades do dispositivo. Utilizando esse dispositivo é possível medir variações no campo magnético da ordem de $2 \cdot 10^{-15} \text{ T.m}^2$ [48,70].

O equipamento utilizado para a caracterização magnética foi o MPMS® SQUID VSM EverCool®, produzido pela Quantum Design. Para realizar a medição, aproximadamente 20 mg de amostra foi alocado em um porta amostra feito de polipropileno, fornecidos pela própria Quantum Design®. O conjunto foi fixado em um suporte de latão e preso em uma vareta de fibra de carbono para poder ser inserido dentro do equipamento.

Figura 12: Esquema de configuração de um dispositivo tipo SQUID [48].



Dois tipos medidas foram realizadas, a magnetização em função da temperatura ($M \times T$) e a magnetização em função do campo magnético aplicado ($M \times H$). As medidas de $M \times T$ foram feitas entre 2 e 300 K e a dois campos magnéticos fixos, 100 e 1000 Oe. Foi utilizada uma taxa de 10 °C por minuto para o aquecimento e resfriamento durante a medida.

Existem duas formas de medir a magnetização em função da temperatura, o ZFC (*zero field cooled*) e FC (*field cooled*). Na medida tipo ZFC, a amostra desmagnetizada é resfriada sem a presença de nenhum campo magnético externo. Quando a temperatura de mínima for atingida, um campo magnético é aplicado e a magnetização é medida concomitantemente ao aumento de temperatura. Na medida tipo FC, um campo magnético externo é aplicado e a magnetização é medida enquanto a temperatura diminui.

As medidas do tipo $M \times H$ foram realizadas em uma faixa de temperatura entre 2 K e 390 K, com uma amplitude de até 50 kOe (5 T). A taxa de variação do campo utilizada foi de 100 Oe por segundo. A medida foi feita em 5 quadrantes, ou seja, um campo magnético foi aplicado na amostra desmagnetizada de zero até 50 kOe. Em seguida o campo foi alterado para -50 kOe e levado novamente para 50 kOe.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

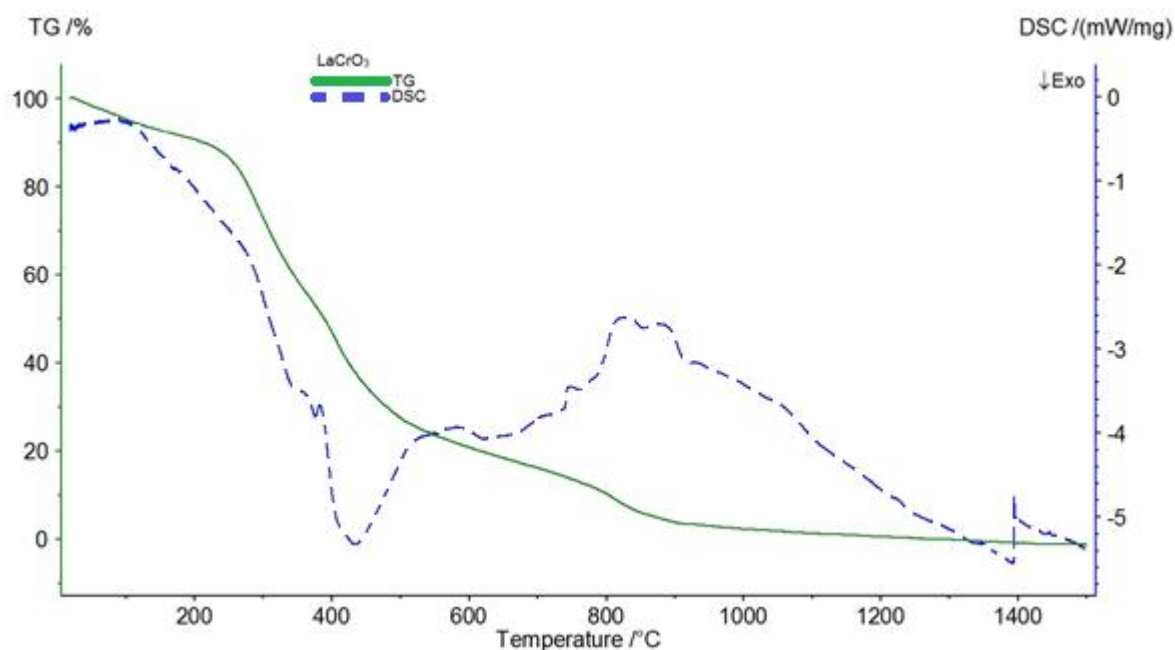
4.1 Termogravimetria

Após a síntese foi obtido um pó de cor escura, aqui chamada de resina devido a sua característica polimérica. A *figura 13* apresenta o resultado de medida de termogravimetria (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) para a amostra de cromita de lantânio pura. Na curva de TGA, ocorre uma perda de massa a partir da temperatura ambiente até 250 °C, e um pico endotérmico ao redor de 100 °C, na curva de DSC. Essa perda massa inicial pode ser associada a evaporação de água que não foi completamente eliminada no final do processo de síntese. A água pode também ter sido incorporada no material a partir da umidade presente no ar.

Acima de 250 °C se inicia uma grande perda de massa e a aproximadamente 420 °C existe um pico exotérmico na curva de DSC. Essa grande perda de massa e pico exotérmico estão associados à combustão da resina polimérica, liberando gases dos tipo CO_x e NO_x. A 800 °C é possível notar um pico endotérmico na curva de DSC concomitantemente com uma pequena perda de massa na curva de TGA. Isso está associado à queima de compostos orgânicos mais resistentes a oxidação, ainda presentes no material.

A perda de massa continua até 900 °C, após essa temperatura a massa se mantém praticamente constante, sem perdas significativas. Portanto, acima de 900 °C os compostos orgânicos presentes na amostra foram eliminados, restando somente o material cerâmico desejado. Nessa mesma temperatura temos um pico endotérmico na curva de DSC. Esse pico endotérmico não é acompanhado de uma perda de massa na curva de TGA, podendo ser associado a cristalização do material cerâmico. Portanto a temperatura de queima do material orgânico, também chamada de temperatura de calcinação, é igual a 900 °C.

Figura 13: Análise termogravimétrica da resina proveniente da síntese da LaCrO_3 . A curva contínua (verde) é referente à TGA, e a curva pontilhada (azul) é a análise DSC.

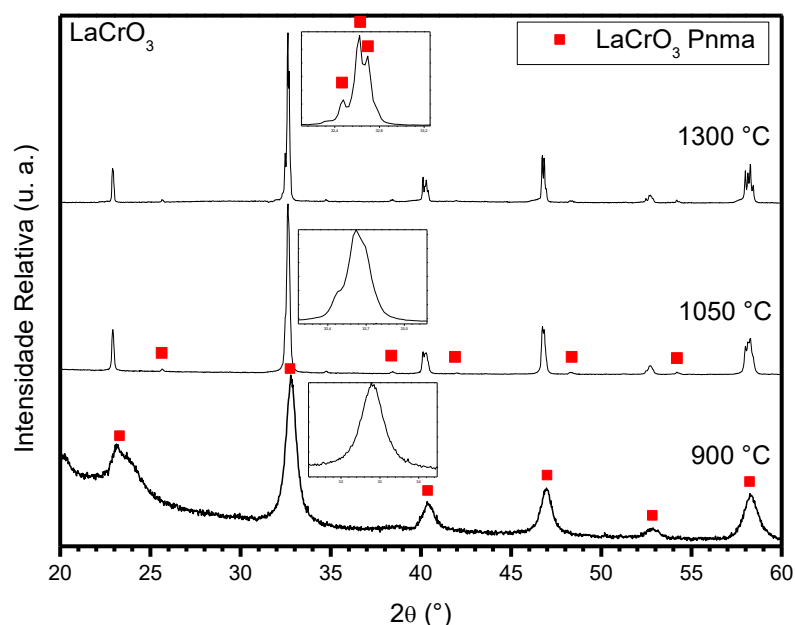


4.2 Estrutura e morfologia

Após a resina de cromita de lantânio ser tratada a 900 °C (*figura 14*), é possível verificar o padrão de difração ortorrômbico, com grupo espacial $Pnma$ sendo a fase majoritária. O difratograma do material tratados a 900 °C apresenta reflexões de Bragg de baixa intensidade e relativamente largos, indicando que a calcinação eliminou a maior parte da matéria orgânica presente na resina, restando pequenos núcleos cristalinos referentes a formação da fase cerâmica.

Ao tratar os materiais a temperaturas superiores pode-se notar o estreitamento dos máximos de difração e elevação da intensidade do sinal, indicando um aumento da frações cristalina nas amostra. No entanto, somente ao realizar o tratamento térmico a temperaturas superiores a 1250 °C é possível distinguir mais facilmente as diferentes reflexões próximas, sinalizando uma cristalização completa do material. Esse resultado é condizente com a medida de DSC (*figura 13*), que previa um evento endotérmico após a queima dos materiais orgânicos, e está associado a cristalização do material.

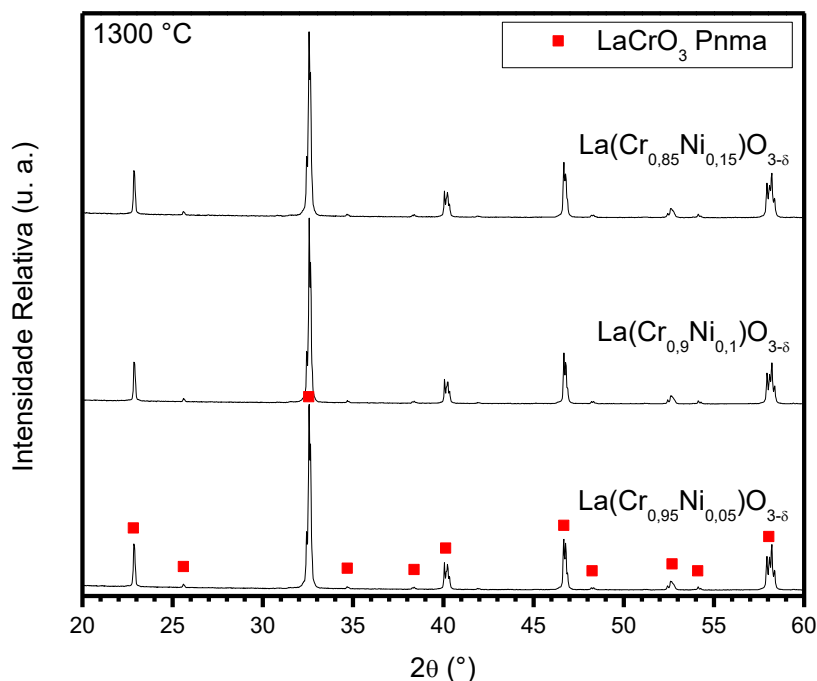
Figura 14: Difratoograma de raios X das amostras de cromita de lantânio sem dopantes. Medida feitas após os tratamentos térmicos ao ar sequenciais a temperaturas de 900 °C, 1050 °C e 1300 °C. após o tratamento de calcinação (900 °C). Ao lado de cada curva está disposto um aumento do máximo de difração de maior intensidade. O quadrado (vermelho) indica a posição e intensidade dos máximos de difração referentes a estrutura da LaCrO_3 ortorrômica.



Todos os materiais com composição $\text{La}(\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{O}_{3-\delta}$ foram calcinados e em seguida tratados termicamente ao ar a 1300 °C (*figura 15*). Esse tratamento térmico tem como objetivo atingir a cristalização completa destas composições, como já discutido anteriormente. Esse tratamento também foi utilizado para se obter uma solubilização completa do níquel na estrutura da cromita de lantânio, isso porque qualquer óxido de níquel residual pode inviabilizar as análises das propriedades magnéticas.

Nenhuma das amostras apresentou frações de NiO residual não solubilizado na estrutura da cromita de lantânio. Outro ponto a ser notado é que a matriz cerâmica manteve-se estável e sem alteração de estrutura. Os materiais dopados com níquel apresentam-se monofásicos com estrutura ortorrômica, assim como a cromita de lantânio pura.

Figura 15: Difratoograma de raios X dos materiais com composição $\text{La}(\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{O}_{3-\delta}$. Medida após o tratamento térmico a 1300 °C. O quadrado (vermelho) indica a posição e intensidade dos máximos de difração referentes a estrutura da LaCrO_3 ortorrômbica.



As amostras com estequiometria do tipo $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{O}_{3-\delta}$ cristalizaram e apresentam uma estrutura cristalina compatível com a geometria ortorrômbica com grupo espacial Pnma. Uma diferença notável dessas amostras, quando comparadas com aquelas sem estrôncio é o aparecimento de uma nova fase, a cromita de estrôncio (SrCrO_4).

Para todas as composições listadas (*figura 16 e figura 17*), os difratogramas não apresentam máximos de difração relacionados ao óxido de níquel. Outro ponto que deve ser notado é que foi obtido a solução sólida completa nas amostras tratadas termicamente a apenas 1000 °C, mesmo para a amostra contendo 15 % em mol de Ni, um valor próximo ao limite de solubilidade do níquel na estrutura da cromita de lantânio [31,32].

Figura 16: Difratoograma de raios X dos materiais com composição $(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})(\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{O}_{3-\delta}$. Medida após as amostras serem calcinadas e tratadas a 1000 °C. O quadrado (vermelho) indica a posição e intensidade dos máximos de difração referentes a estrutura da LaCrO_3 ortorrômbica e o triângulo (verde) referente a estrutura do SrCrO_4 .

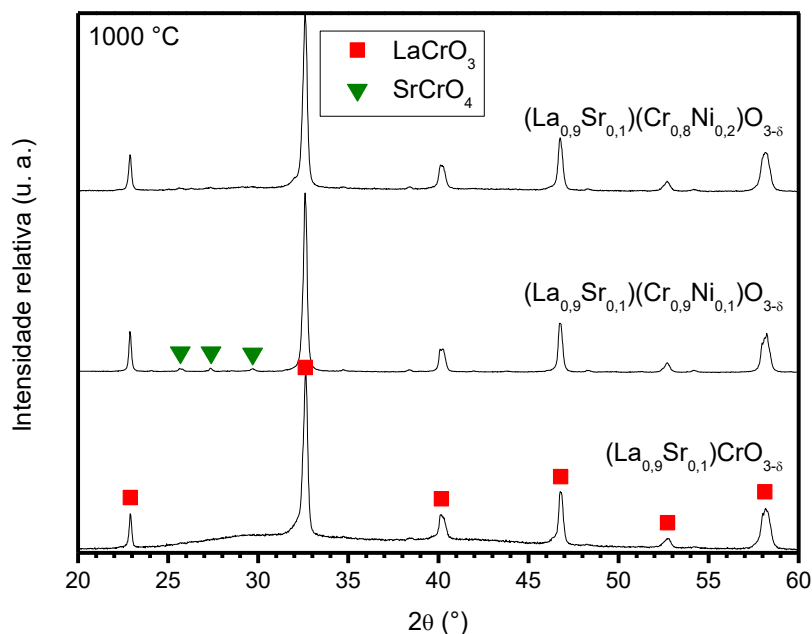
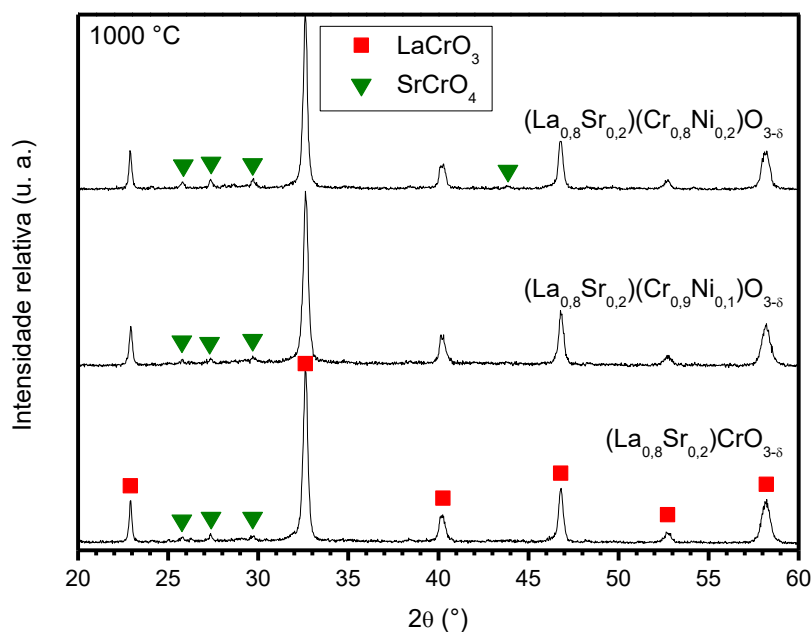


Figura 17: Difratoograma de raios X dos materiais com composição $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})(\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{O}_{3-\delta}$. Medida após as amostras serem calcinadas e tratadas a 1000 °C. O quadrado (vermelho) indica a posição e intensidade dos máximos de difração referentes a estrutura da LaCrO_3 ortorrômbica e o triângulo (verde) referente a estrutura do SrCrO_4 .



Todas as amostras com estequiometria $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_z(\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{O}_{3-\delta}$ tratadas a temperaturas acima de 1000 °C cristalizaram na estrutura ortorrômbica de grupo

espacial $Pnma$ (figura 18 e figura 19). Novamente, devido ao estrôncio é possível constatar a presença de $SrCrO_4$ nas amostras tratadas a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, principalmente nas amostras com maiores frações molares de estrôncio. Nas amostras não estequiométricas dopadas com níquel, pode-se notar a presença de NiO que não foi solubilizado na matriz de cromita de lantânio. A sub-estequiometria do sítio A pode também ser representada como um excesso de íons do sítio B, ou seja a representação $A_{0,8}BO_{3-\delta}$ é equivalente a $AB_{1,25}O_{3-\delta}$.

Vendo dessa forma, nota-se que sítio B já se encontra saturado, dificultando a solubilização de átomos nesta posição, sendo neste caso o Ni^{2+} . Por esse motivo as amostras com o sítio A sub-estequiométrico apresentaram um menor limite de solubilidade se comparadas com as estequiométricas e logo dificuldade em solubilizar totalmente o Ni na matriz cerâmica.

Figura 18: Difratograma de raios X dos materiais com composição $(La_{0,9}Sr_{0,1})_{0,8}(Cr_{1-y}Ni_y)O_{3-\delta}$. Medida após as amostras serem calcinadas e tratadas a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. O quadrado (vermelho) indica a posição e intensidade dos máximos de difração referentes a estrutura da $LaCrO_3$ ortorrômbica, o triângulo (verde) referente a estrutura do $SrCrO_4$ e o círculo (azul) é referente ao óxido de níquel.

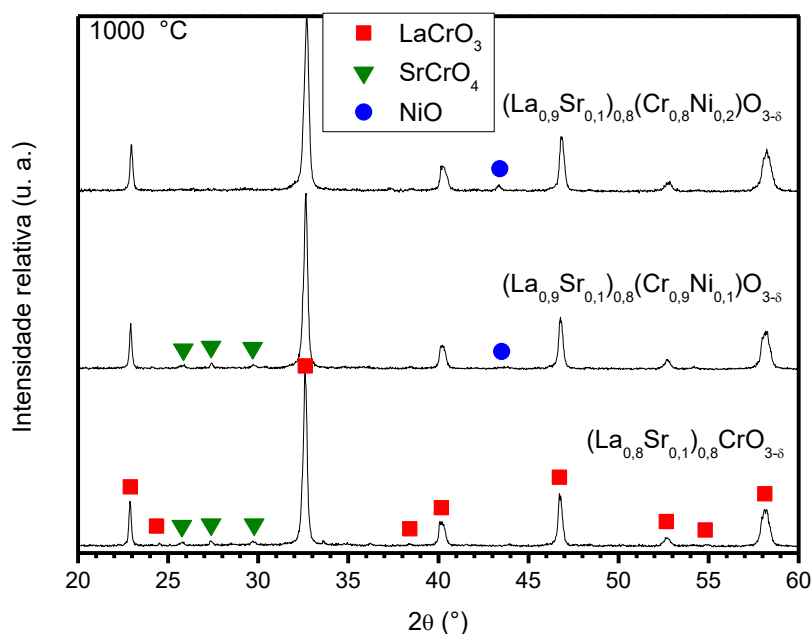
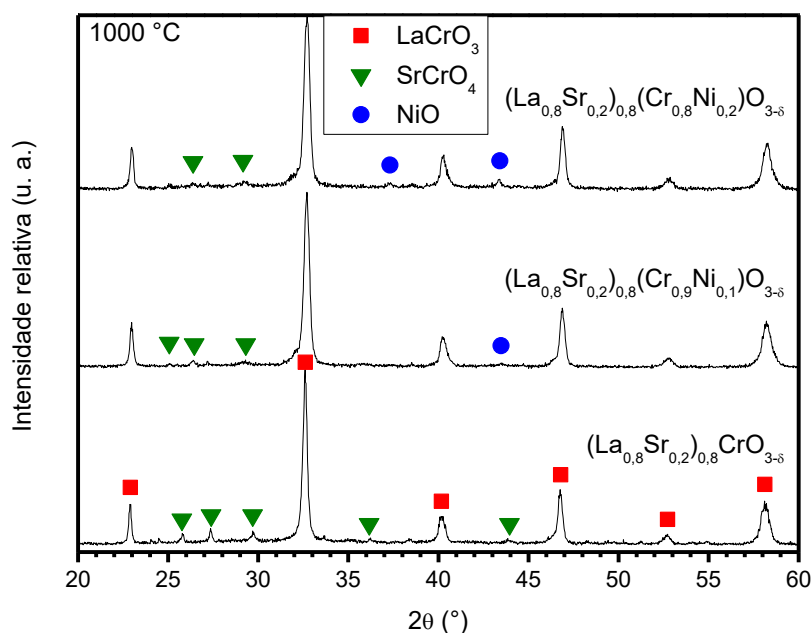


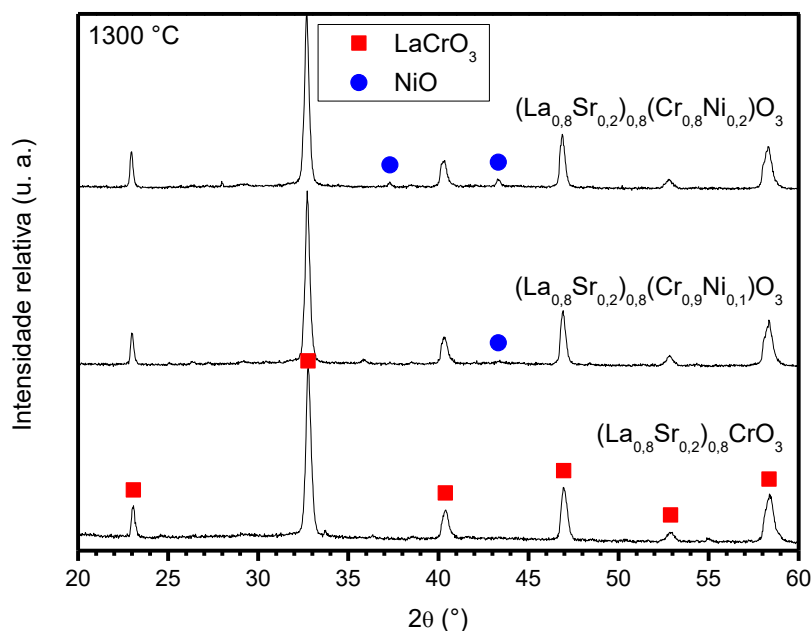
Figura 19: Difratograma de raios X dos materiais com composição $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,8}(\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{O}_{3-\delta}$. Medida após as amostras serem calcinadas e tratadas a 1000 °C. O quadrado (vermelho) indica a posição e intensidade dos máximos de difração referentes a estrutura da LaCrO_3 ortorrômbica, o triângulo (verde) referente a estrutura do SrCrO_4 e o círculo (azul) é referente ao óxido de níquel.



Quando tratadas a 1300 °C é notável o desaparecimento dos máximos de difração da segunda fase de SrCrO_4 dos difratogramas. Isso porque, a temperaturas maiores que 1300 °C, ocorre a fusão e degradação da SrCrO_4 , auxiliando na sua eliminação. Como já mencionado, não é possível eliminar completamente esta segunda fase apenas com tratamentos térmicos, tal que as amostras ainda contém pequenas quantidades de SrCrO_4 que não foram detectadas nestas medidas [24,28].

Ainda é possível observar máximos de difração de NiO em todas as amostras dopadas com níquel (*figura 20*). Apesar de conter estrôncio, que auxilia na formação da solução sólida, o sítio sub-estequiométrico dificulta a solubilização do níquel na estrutura.

Figura 20: Difratoograma de raios X dos materiais com composição $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,8}(\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{O}_{3-\delta}$. Medida após as amostras serem tratadas a 1300 °C. O quadrado (vermelho) indica a posição e intensidade dos máximos de difração referentes a estrutura da LaCrO_3 ortorrômbica, o triângulo (verde) referente a estrutura do SrCrO_4 e o círculo (azul) é referente ao óxido de níquel.



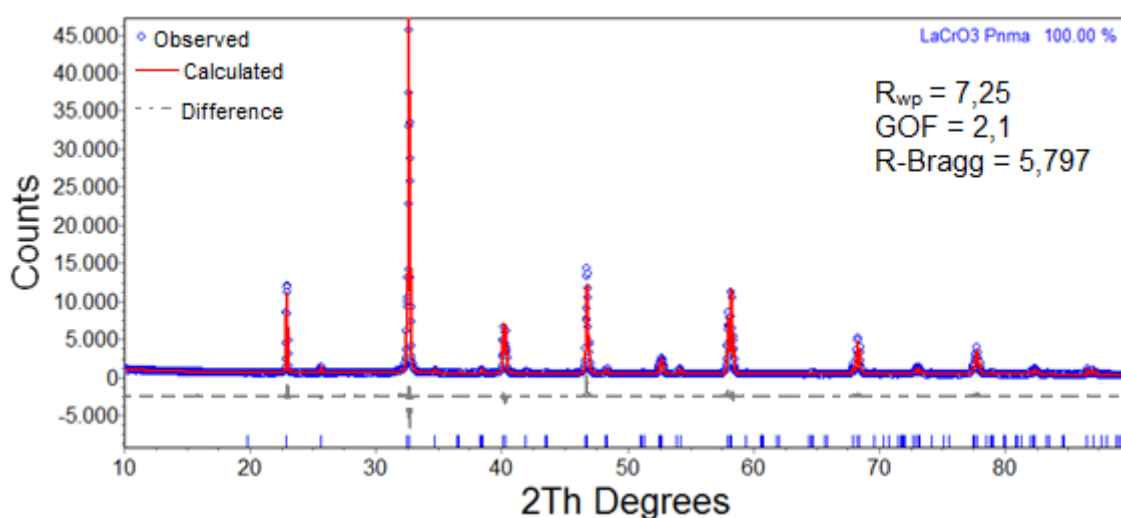
Nas composições contendo 20 % de estrôncio e níquel é possível notar o aparecimento do pico de maior intensidade do NiO. Utilizando o refinamento obtemos os valores de 3,76(70) % e 6,31(43) % em mol para a $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,8}(\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$ e $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,8}(\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})\text{O}_{3-\delta}$, respectivamente. Portanto, nota-se que o sítio A deficiente não favorece a solubilização de níquel na cromita de lantânio. As amostras com 20 % de Sr apresentaram maiores quantidades de NiO se comparado com as amostras não estequiométricas com apenas 10% de Sr. Isso pode indicar que maiores concentração de estrôncio também podem prejudicar a dissolução do Ni na matriz cerâmica.

A *figura 21* mostra o resultado de refinamento Rietveld da estrutura cristalina da cromita de lantânio. Como foram utilizados parâmetros similares para outras amostras, os outros refinamentos obtiveram resultados similares. A estrutura cristalina que melhor se ajustou para a matriz cerâmica de cromita de lantânio em todas as amostras foi a estrutura ortorrômbica do grupo Pnma.

Durante o refinamento tentou-se minimizar os valores de R_{wp} , GOF e R-Bragg. Cada parâmetro deve atingir um mínimo aceitável para o refinamento, neste trabalho foi adotado que o R_{wp} deveria ser menor que 10, o GOF menor e 3 e o R-Bragg menor que 5. Valores elevados indicam que o refinamento não apresenta um resultado

condizente. Foi dada uma atenção especial para os valores da subtração entre os valores calculados e observados, pois utilizando essa diferença é possível verificar a qualidade do refinamento e presença de segundas fases não ajustadas.

Figura 21: Resultados de refinamento Rietveld da estrutura cristalina da LaCrO_3 . Os círculos são os pontos referentes a medida de difração de raios X, a linha contínua (vermelha) são os valores calculados, a linha tracejada (cinza) é a subtração entre a medida experimental e o calculado, e as linhas verticais na parte inferior do gráfico são os máximos de difração da cromita de lantânio.



Todos os resultados obtidos a partir do refinamento Rietveld estão dispostos em tabelas no *Apêndice I*. Nas tabelas estão dispostos os parâmetros relacionados a qualidade do refinamento.

A partir do refinamento foram extraídos duas principais informações, a fração de segundas fases e os parâmetros da célula unitária da matriz de cromita de lantânio. Foram identificadas 2 fases nos materiais sintetizados, a presença de NiO nos materiais dopados com níquel e SrCrO_4 nos materiais dopados com estrôncio.

Os valores de fração mássica obtidos pelo refinamento foram dispostos na *tabela 1*, tal que se pode notar uma tendência entre a fração mássica de fases secundárias e a dopagem do material. As estequiometrias dispostas na *tabela 1* são referentes aos valores utilizados na síntese. Ou seja, as estequiometrias dispostas não são os valores de ocupação obtido a partir do refinamento Rietveld. Isso foi feito para facilitar a identificação das amostras na tabela.

A composição LaCrO_3 apresentou somente máximos de difração referentes a estrutura ortorrômbica da cromita de lantânio, indicando que foi utilizada uma

estequiometria correta de reagentes na síntese, não formando compostos provenientes de reagentes em excesso.

As amostras com estequiometria do tipo $\text{La}(\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{O}_{3-\delta}$ não apresentaram quaisquer fases secundárias. Indicando que as estequiometrias utilizada na síntese foi apropriada, não ocasionando em reagentes em excesso. As amostras dopadas apenas com níquel não mostraram NiO residual, mostrando que a dopagem de 15 % está abaixo do limite de solubilidade do Ni na estrutura da cromita de lantânio. Isso já era esperado, pois o limite de solubilidade do níquel na cromita de lantânio é ao redor de 20 % em mol [27].

Ao dopar o material com estrôncio, forma-se uma fração de SrCrO_4 . Existem diversas pesquisas envolvendo a cromita de lantânio e a presença de SrCrO_4 devido a dopagem com Sr , tal que a formação desta segunda fase é inevitável e é de difícil eliminação. Tratamentos térmicos acima de $1250\text{ }^\circ\text{C}$ promovem a fusão e degradação da SrCrO_4 , e apesar de diminuir significativamente a fração desta segunda fase, não ocorre a eliminação completa [24,27,29]. Todas as amostras dopadas com estrôncio foram tratadas a $1300\text{ }^\circ\text{C}$, tal que não se pode verificar a presença de SrCrO_4 nas amostras tratadas a essa temperatura. Medidas de difração de raios X mais longas com um maior tempo de exposição são necessárias para identificar as pequenas frações mássicas ($<0,5\text{ }\%$) de SrCrO_4 no material.

A sub-estequiometria do sítio A da cromita de lantânio promoveu dois principais efeitos. Primeiramente, essas amostras mostraram dificuldade em solubilizar o níquel em sua estrutura, tal que esse efeito já foi explicado anteriormente. Outro ponto a ser notado é a maior quantidade de SrCrO_4 formado nestas amostras. Como já mencionado, o sítio A sub estequiométrico, também pode ser descrito como uma excesso de átomos do sítio B. Esse excesso explica as maiores quantidades de NiO e SrCrO_4 nestas amostras.

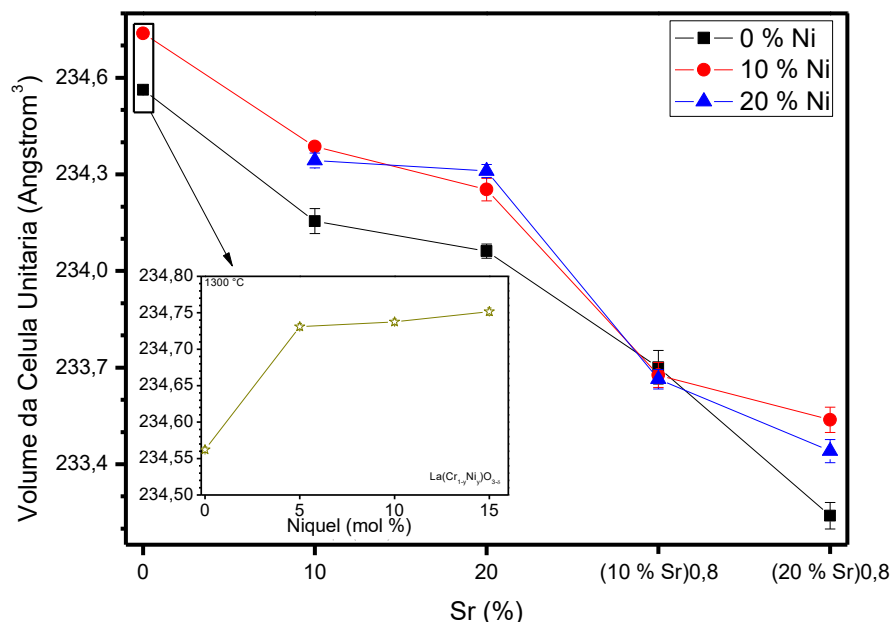
Tabela 1: Tabela contendo as frações em massa de SrCrO_4 e NiO nas amostras sintetizada e tratada termicamente ao ar. Os valores na tabela são referentes as amostras tratadas termicamente a 1000 °C.

Amostra	Fração de SrCrO_4 (%)	Fração de NiO (%)
LaCrO_3	-	-
$\text{La}(\text{Cr}_{0,95}\text{Ni}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$	-	-
$\text{La}(\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$	-	-
$\text{La}(\text{Cr}_{0,85}\text{Ni}_{0,15})\text{O}_{3-\delta}$	-	-
$(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})\text{CrO}_{3-\delta}$	-	-
$(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})(\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$	2,61 (24)	-
$(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})(\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})\text{O}_{3-\delta}$	-	-
$(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})\text{CrO}_{3-\delta}$	2,83 (42)	-
$(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})(\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$	-	-
$(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})(\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})\text{O}_{3-\delta}$	5,69 (40)	-
$(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_{0,8}\text{CrO}_{3-\delta}$	5,00 (30)	-
$(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_{0,8}(\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$	4,90 (39)	-
$(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_{0,8}(\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})\text{O}_{3-\delta}$	-	4,36 (42)
$(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,8}\text{CrO}_{3-\delta}$	10,0 (11)	-
$(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,8}(\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$	7,81 (69)	1,88 (42)
$(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,8}(\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})\text{O}_{3-\delta}$	7,48 (74)	5,14 (36)

A formação de uma estrutura sub-estequiométrica não é favorável, tal que os átomos do sítio B em excesso podem se recombinar, formando uma segunda fase. Neste caso, existem dois tipos de átomos em excesso, o níquel e o cromo. O cromo em excesso se combina com o estrôncio e da origem ao SrCrO_4 e o níquel forma o NiO . Por esse motivo as amostras com o sítio A deficiente apresentaram maiores quantidades de segundas fases, se comparados com os outros materiais.

Na *figura 22* fica claro que a adição de estrôncio provocou uma diminuição do volume da célula unitária. O estrôncio substitui o lantânio no sítio A da perovskita (Sr'_{La}), sendo que o La^{3+} e o Sr^{2+} apresentam raios iônicos iguais a 1,17 Å e 1,32 Å, respectivamente. Apesar do estrôncio ser maior que o lantânio, sua adição gera uma diminuição da célula unitária. Isso porque o íon estrôncio é bivalente, promovendo a oxidação do Cr^{3+} , formando Cr^{4+} e Cr^{6+} .

Figura 22: Gráfico da variação do volume da célula unitária da matriz cerâmica de cromita de lantânio em função da dopagem com estrôncio, níquel e sub-estequiometria do sítio A. O gráfico menor representa a variação do volume em função da dopagem com níquel para as amostras sem Sr. As linhas que interligam os pontos são apenas ilustrativas para facilitar a interpretação dos dados.



Os íons Cr^{4+} e Cr^{6+} apresentam um raio iônico menor e por acomodação espacial provêm a diminuição da célula unitária. Outro efeito é que a oxidação do cromo causa uma contração dos octaedros de oxigênio, devido a criação de vacâncias de oxigênio (V_{O}^{**}). Essa contração, além de compensar o aumento que aconteceria devido ao maior raio iônico do Sr^{2+} , provoca uma diminuição do volume da célula unitária [23].

Pode-se também notar que a deficiência de íons no sítio A da perovskita também gera um contração do volume da célula unitária (*figura 22*), tal que isso é devido a dois principais efeitos. A própria ausência de um átomo na rede promove uma contração por uma acomodação atômica. Outro efeito que também contribui é a formação de vacâncias de íons lantânio (V_{La}'''), que pelo equilíbrio de carga promovem a oxidação do íon cromo, um efeito similar a dopagem com Sr.

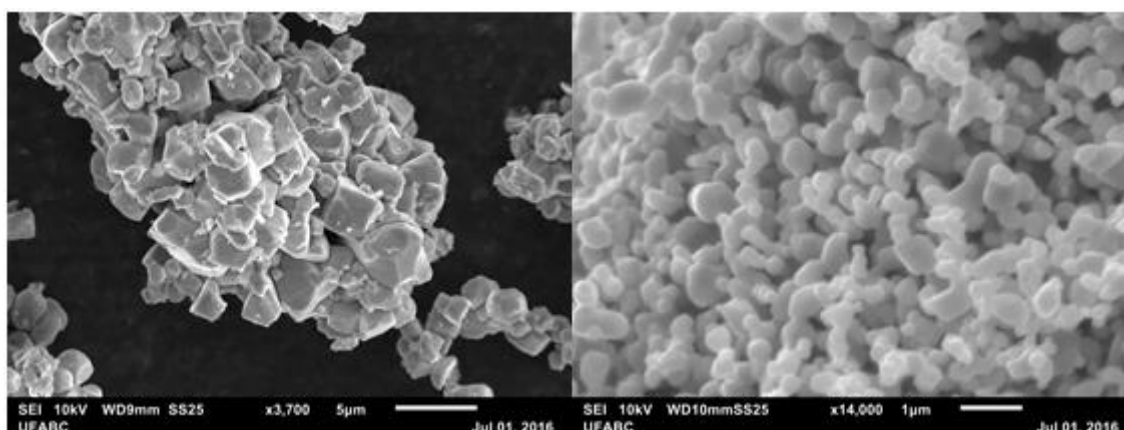
O íon Ni^{2+} tem um raio iônico igual a 0,83 Å, um valor maior se comparado ao Cr^{3+} que tem um raio iônico de apenas 0,76 Å. Como o níquel é maior, ele promove um aumento do volume da célula unitária, se comparado com as amostras sem níquel. Entretanto, se compararmos as amostras dopadas com 10 % e 20 % de níquel não ocorre o aumento de volume esperado (*figura 22*). Isso por que o íon bivalente está

substituindo o íon trivalente do cromo (Ni'_{Cr}), tal que essa mudança de carga promove a formação de vacâncias de oxigênio (V_O^{**}).

Como já mencionado, a cromita de lantânio é um material estável a altas temperaturas e refratário no entanto a adição de dopantes, como o estrôncio podem diminuir essas estabilidade. Na *figura 23* à esquerda podemos observar a morfologia de um pó de cromita de lantânio sem dopantes que foi tratado a 1500 °C. Por ser um material refratário, o pó da cromita de lantânio, mesmo tratado termicamente a altas temperaturas se mantém disperso, apenas com a formação de alguns aglomerados moles. A superfície tem uma característica facetada e partículas não apresentam ligações entre elas.

Se compararmos a morfologia com a amostra com estequiometria $(La_{0,8}Sr_{0,2})_{0,8}(Cr_{0,8}Ni_{0,2})O_{3-\delta}$ pode-se notar uma grande diferença (*figura 23* a direita). As partículas tem um formato esférico e estão interligadas, formando aglomerados duros. Esse material foi tratado somente a 1300 °C, uma temperatura inferior a cromita de lantânio pura e mesmo assim apresentou uma maior interdifusão de material entre as partículas. A partir das medidas de DRX foi possível verificar a presença de $SrCrO_4$, sendo que essa segunda fase é utilizada para sinterização por fase líquida. A presença de fase líquida a altas temperaturas explica a morfologia esférica das partículas. As duas imagens apresentadas na *figura 23* mostram as mudanças morfológicas que podem ocorrer na cromita de lantânio devido a adição de dopantes.

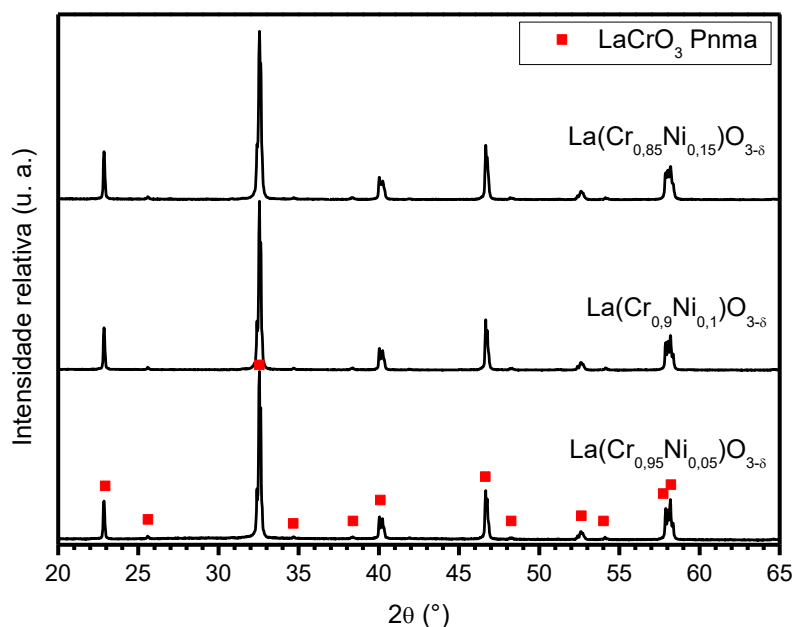
Figura 23: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), a esquerda da $LaCrO_3$ tratada termicamente a 1500 °C e a direita a $(La_{0,8}Sr_{0,2})_{0,8}(Cr_{0,8}Ni_{0,2})O_{3-\delta}$ tratada a 1300 °C.



Após o tratamento de redução a 900 °C, as amostras com estequiometria $\text{La}(\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{O}_{3-\delta}$ se mantiveram estáveis, ou seja, não ocorreu mudança de estrutura ou o aparecimento de novas fases cristalinas (*figura 24*). Não é possível observar qualquer máximo de difração referente ao níquel metálico. O mecanismo de exsolução de nanopartículas metálicas não é eficiente para a criação de grandes frações volumétricas de partículas, dificultando sua identificação por difração de raios-X.

As partículas formadas por exsolução são tipicamente nanométricas, resultando em sinais de difração de raios X largos e de baixa intensidade, dificultando mais ainda sua identificação. Para isso seria necessário realizar uma medida com maior tempo de exposição de forma a melhorar a estatística de contagem. Porém mesmo aumentando o tempo de exposição da medida é difícil quantificar frações mássicas menores que 0,5 % a partir dos difratogramas de raios X, utilizando refinamento Rietveld.

Figura 24: Difratograma de raios X dos materiais com composição $\text{La}(\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{O}_{3-\delta}$. Medida após o tratamento térmico de redução a 900 °C. O quadrado (vermelho) indica a posição e intensidade dos máximos de difração referentes a estrutura da LaCrO_3 ortorrômbica e o círculo (azul) é referente ao óxido de níquel.

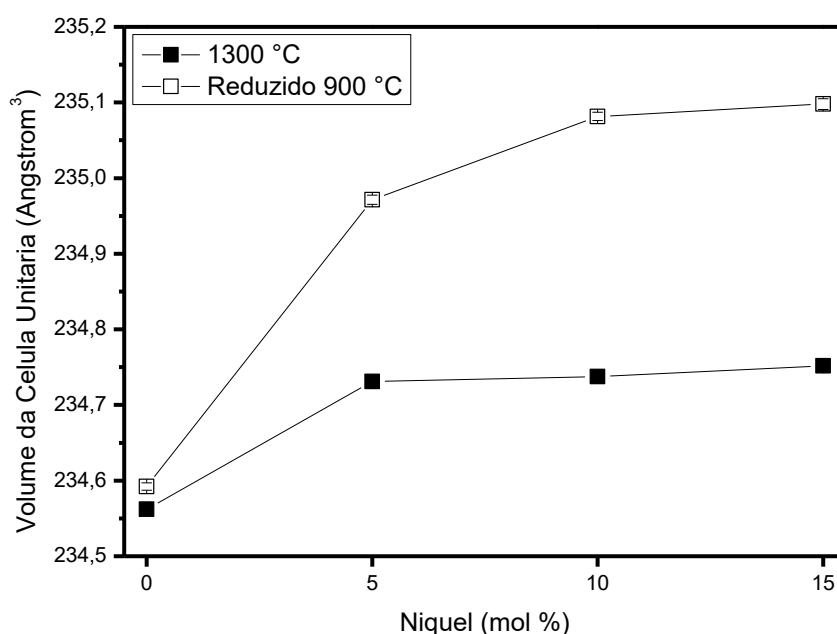


Ao realizar o refinamento Rietveld das estruturas cristalinas das amostras com estequiométrica $\text{La}(\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{O}_{3-\delta}$ após o tratamento de redução a 900 °C, nota-se um efeito inesperado (*figura 25*). Ao promover a redução e consequente exsolução do níquel metálico esperava-se uma diminuição de volume da célula unitária. Isso porque

a concentração de níquel em solução sólida diminuiria, causando um encolhimento da célula unitária, pois o Ni^{2+} apresenta um maior raio iônico se comparado ao Cr^{3+} .

Entretanto, a cromita de lantânio após a redução a 900 °C apresentou um aumento ($\sim 0,5 \text{ \AA}^3$) no volume da célula unitária, sendo que ao dopar o material com níquel esse efeito é potencializado (*figura 25*). Esse aumento pode ser associado a mudança de estequiometria de oxigênio promovida pela redução dos íons no sítio B, como o níquel ou o cromo. Ao reduzir os íons do sítio B, ocorre um aumento de tamanho do raio iônico e consequentemente um aumento dos octaedros de oxigênio. Na cromita de lantânio pura, a redução do Cr^{3+} promove pouco aumento, porém ao adicionar Ni^{2+} na estrutura, a redução é facilitada. O efeito de expansão de volume da célula unitária após a redução dificulta a identificação dos efeitos da exsolução na estrutura dos compostos.

Figura 25: Gráfico da variação do volume da célula unitária da matriz cerâmica de cromita de lantânio em função da dopagem com estrôncio, níquel e sub-estequiometria do sítio A. Os quadrados cheios são as amostras tratadas a 1300 °C e os quadrados vazios são as amostras após o tratamento de redução a 900 °C. As linhas que interligam os pontos são apenas ilustrativas para facilitar a interpretação dos dados.



Os materiais estequiométricos dopados com estrôncio (*figura 26 e figura 27*) apresentaram um comportamento diferente após o tratamento de redução se comparados com as composições sem estrôncio. A mudança mais aparente é o

aparecimento de uma fração de cromita de lantânio com estrutura cristalina romboédrica além da ortorrômbica nas amostras dopadas com 10 % de níquel.

Já foi relatado que a dopagem com estrôncio diminui a temperatura de transição da estrutura ortorrômbica para a romboédrica [6]. O tratamento de redução, em conjunto com a dopagem simultânea, induziram uma quantidade de defeitos crítica de forma a desestabilizar a estrutura ortorrômbica da cromita de lantânio e dar origem a fase romboédrica retida a temperatura ambiente. As amostras dopadas com 20 % em mol de estrôncio não são sensíveis ao efeito de decomposição da estrutura ortorrômbica (*figura 26 e figura 27*).

Com exceção do aparecimento da estrutura romboédrica nas amostras dopadas com 10 % em mol de níquel, não foi possível detectar qualquer máximos de difração referentes a outras fases. Já foi reportado [27] que o tratamento térmico em atmosferas redutoras pode promover a degradação da cromita de lantânio dopada com estrôncio, formando outros compostos como o óxido de cromo. Além da retenção da estrutura romboédrica, a temperatura ambiente não apareceram novas fases secundárias. Todas as amostras produzidas neste trabalho com estequiometria $(La_{1-x}Sr_x)(Cr_{1-y}Sr_y)O_{3-\delta}$ não apresentaram degradação química após o tratamento de redução.

Figura 26: Difração de raios-X dos materiais com composição $(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})(\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{O}_{3-\delta}$. Medida após o tratamento de redução a 800 °C. O quadrado (vermelho) indica a posição e intensidade dos máximos de difração referentes a estrutura da LaCrO_3 ortorrômbica.

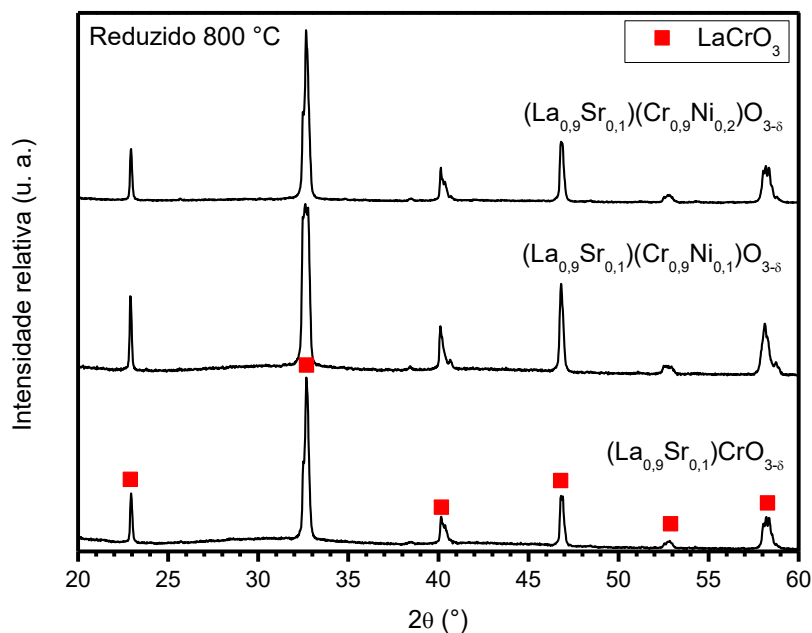
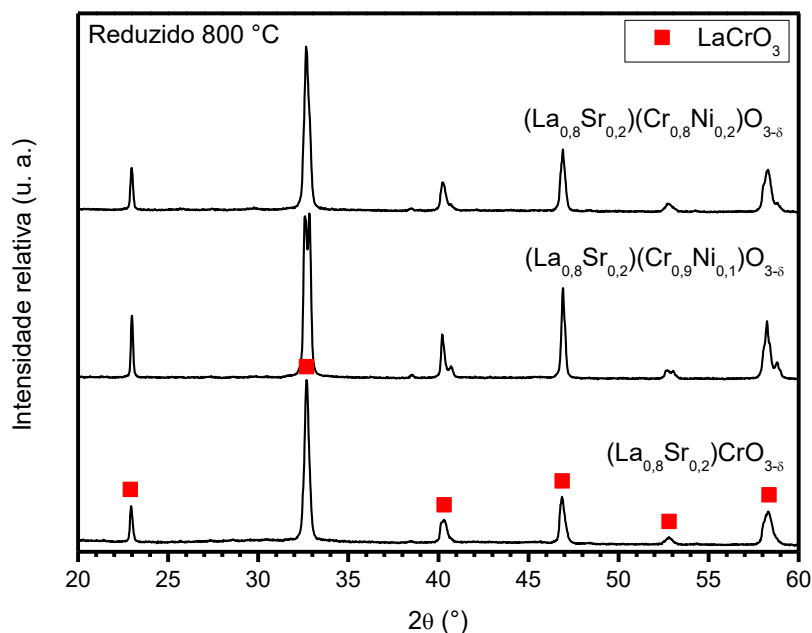


Figura 27: Difração de raios-X dos materiais com composição $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})(\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{O}_{3-\delta}$. Medida após o tratamento de redução a 800 °C. O quadrado (vermelho) indica a posição e intensidade dos máximos de difração referentes a estrutura da LaCrO_3 ortorrômbica.

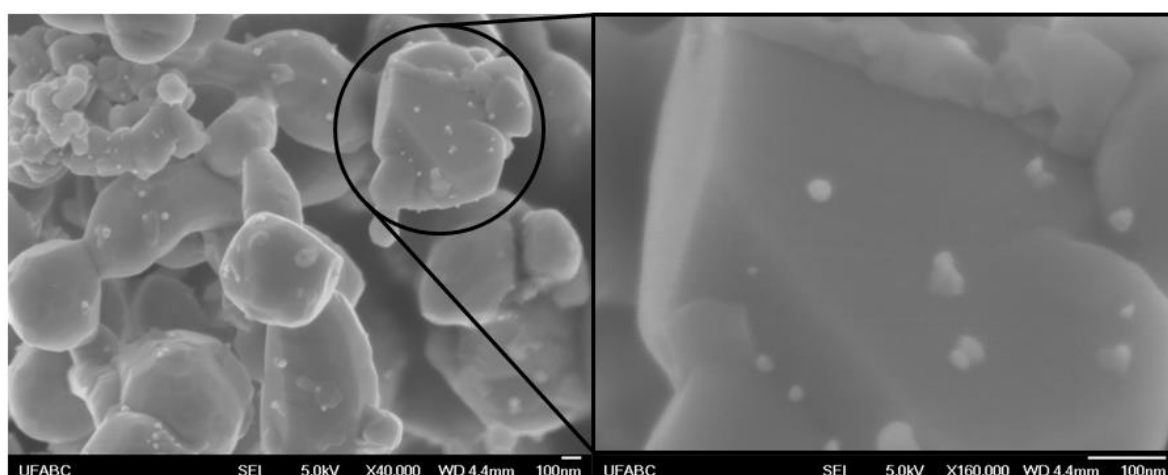


As amostras dopadas com estrôncio foram inicialmente reduzidas a 800 °C para verificar a presença de óxido de níquel não solubilizado e a estabilidade da matriz cerâmica ao tratamento de redução. Não é possível observar a presença de níquel

metálico utilizando difração de raios X nas amostras estequiométricas reduzidas a 800 °C (*figura 26 e figura 27*) e nem mesmo nas reduzidas a 900 °C.

Utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível verificar que as amostras reduzidas a 800 °C não apresentavam qualquer formação morfológica devido a exsolução de nanopartículas. Indicando que a temperatura e tempo de tratamento não foram eficientes em criar partículas metálicas por exsolução. Entretanto, ao analisar os materiais reduzidos a 900 °C, pode-se notar o aparecimento de nanopartículas com aproximadamente 20 nm dispersas por toda a superfície da matriz cerâmica (*figura 28*).

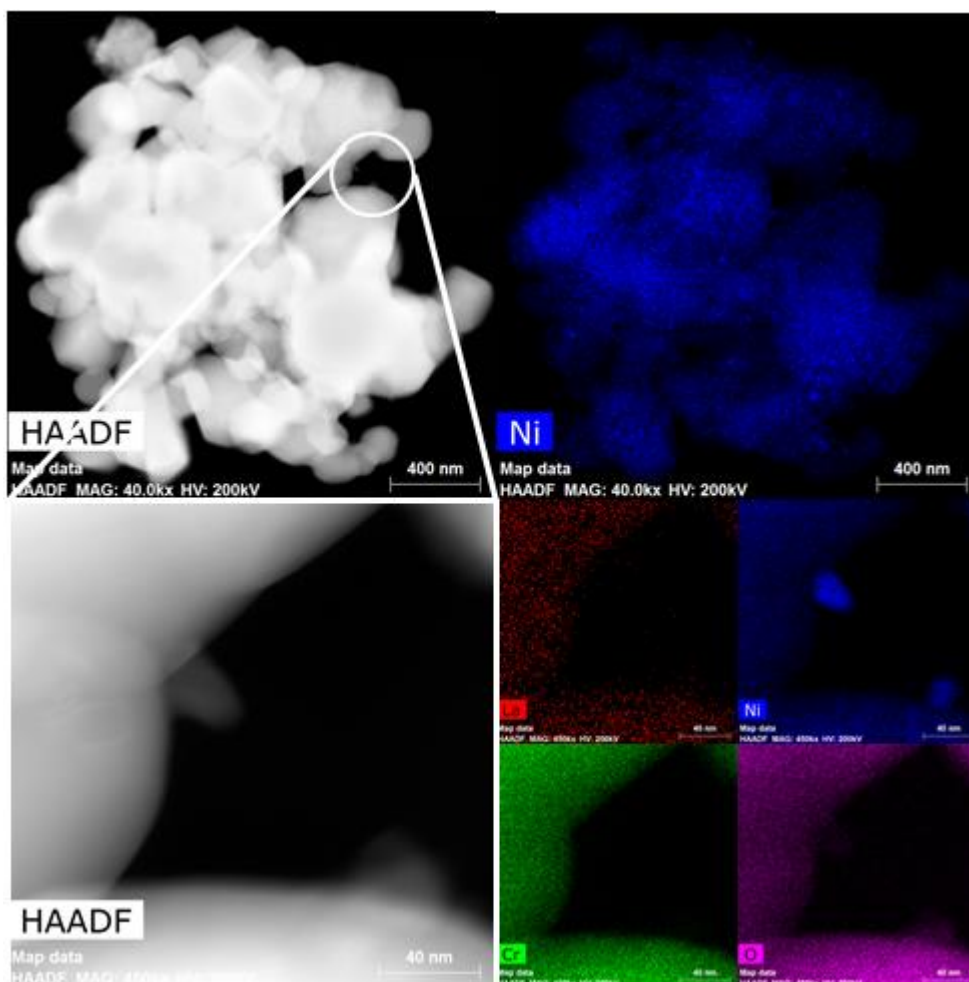
Figura 28: Imagem de FEG/MEV do material com composição $(La_{0,8}Sr_{0,2})(Cr_{0,8}Ni_{0,2})O_{3-\delta}$ após o tratamento térmico de redução a 900 °C.



Para verificar a composição química das partículas nucleadas na superfície do material cerâmico após o tratamento térmico de redução a 900 °C, foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão. Utilizando o detector de HAADF foi possível identificar um contraste de tonalidade entre a partícula e a matriz cerâmica, indicando uma diferença composicional e utilizando o detector de EDX foi possível montar um mapa composicional (*figura 29*).

No mapa composicional do níquel pode-se observar o níquel em solução sólida disperso por todo o material, porém também existem posições na partícula com uma maior concentração de níquel. Com uma maior magnificação é possível verificar que as concentrações de Ni no mapa são formadas por partículas de níquel na superfície da cerâmica. Ao comparar o mapa do níquel com o mapa do oxigênio fica claro que as partículas são feitas de níquel metálico (*figura 24*).

Figura 29: Mapa do níquel utilizando EDX, do material com composição $(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})(\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})\text{O}_{3-\delta}$ após o tratamento térmico de redução a 900 °C.



Ao observar os difratogramas de raios X das amostras sub-estequiométricas (*figura 30* e *figura 31*), não é possível observar separação de picos referente à presença da estrutura romboédrica, assim como nas amostras estequiométricas. Isso pode significar que a estrutura das amostras não estequiométricas se mantiveram estáveis após o tratamento de redução a 800 °C. Entretanto, os difratogramas de raios X destas amostras apresentaram máximos de difração largos, dificultando a identificação da fase romboédrica e ajuste durante o refinamento Rietveld.

Figura 30: Difratoograma de raios X dos materiais com composição $(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_{0,8}(\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{O}_{3-\delta}$. Medida feita após o tratamento de redução a 800 °C. O quadrado (vermelho) indica a posição e intensidade dos máximos de difração referentes a estrutura da LaCrO_3 ortorrômbica e o círculo (cinza) é referente ao níquel metálico.

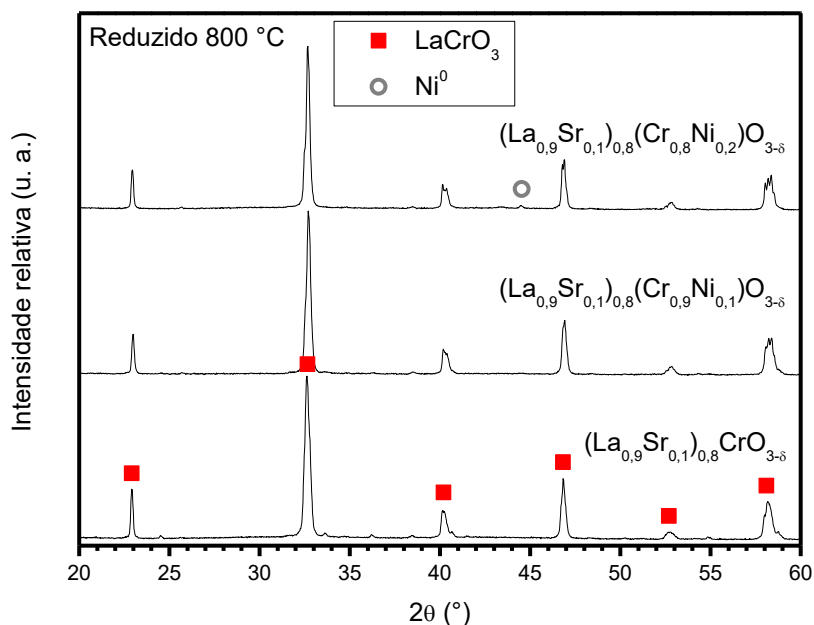
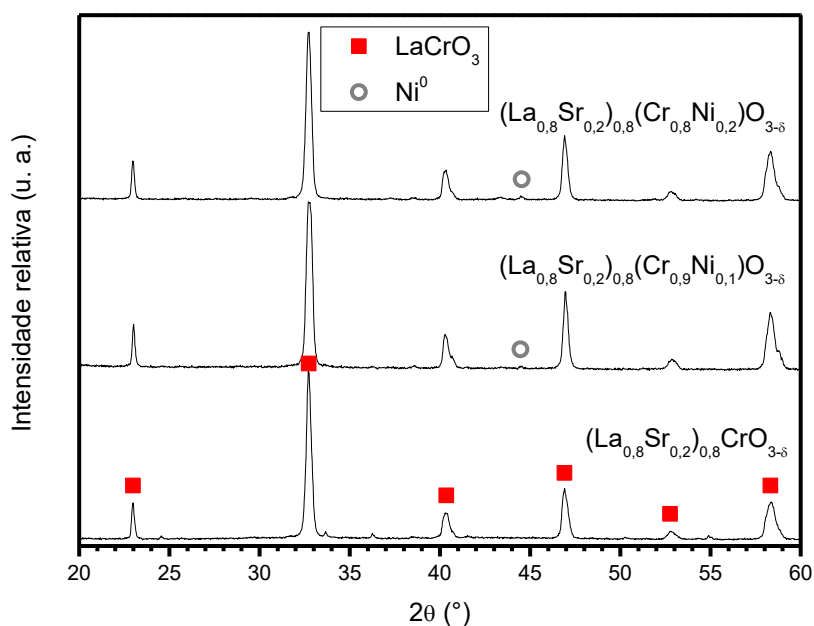


Figura 31: Difratoograma de raios X dos materiais com composição $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,8}(\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{O}_{3-\delta}$. Medida feita após o tratamento de redução a 800 °C. O quadrado (vermelho) indica a posição e intensidade dos máximos de difração referentes a estrutura da LaCrO_3 ortorrômbica e o círculo (cinza) é referente ao níquel metálico.



A maior diferença das amostras não estequiométricas antes do tratamento de redução era a presença de óxido de níquel não solubilizado na matriz cerâmica. Após

o tratamento de redução a 800 °C não se pode observar máximos de difração do óxido de níquel, porém tem-se o aparecimento de máximos de difração do níquel metálico com estrutura cúbica de face centrada (*figura 30 e figura 31*). Esse sinal referente ao Ni^0 é devido a redução do óxido previamente não solubilizado na matriz de cromita de lantânio. O óxido de níquel é reduzido em atmosferas contendo hidrogênio a temperaturas acima de 400 °C, portanto o tratamento de redução a 800 °C certamente promoveu a redução do NiO .

Não foi possível produzir partículas de níquel metálico por exsolução nas amostras estequiométricas utilizando o tratamento de redução a 800 °C. A presença de níquel metálico reduzido a partir do óxido de níquel previamente não solubilizado dificulta a identificação do efeito de exsolução pela técnica de difração de raios X. As grandes quantidades de níquel não solubilizado mascaram o valor real exsolvido, impossibilitando a caracterização destas partículas.

Apesar do níquel não previamente dissolvido impedir a caracterização das nanopartículas exsolvidas utilizando a técnica de difração de raios X, ainda é possível obter informações importantes dos difratogramas. Ocorre uma diminuição de aproximadamente 3 vezes em todas as amostras, ao comparar os valores de fração mássica de óxido de níquel com a fração de níquel metálico após o tratamento de redução (*tabela 2*). A redução de NiO para Ni^0 causa uma diminuição de apenas 20 % em massa pela perda do oxigênio, não explicando a queda de 3 vezes na fração mássica.

Tabela 2: Valores obtidos por refinamento Rietveld das estruturas cristalinas das amostra sub-estequiométricas de fração em massa de óxido de níquel nas tratadas termicamente a 1300 °C e de níquel metálico após o tratamento térmico de redução a 800 °C.

Amostra	Fração em massa (%)	
	NiO (1300 °C)	Ni^0 (Reduzido 800 °C)
$(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_{0,8}\text{CrO}_{3-\delta}$	-	-
$(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_{0,8}(\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$	-	-
$(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_{0,8}(\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})\text{O}_{3-\delta}$	5,12(42)	1,86(26)
$(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,8}\text{CrO}_{3-\delta}$	-	-
$(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,8}(\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$	3,76(70)	1,40(72)
$(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,8}(\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})\text{O}_{3-\delta}$	6,31(43)	2,19(43)

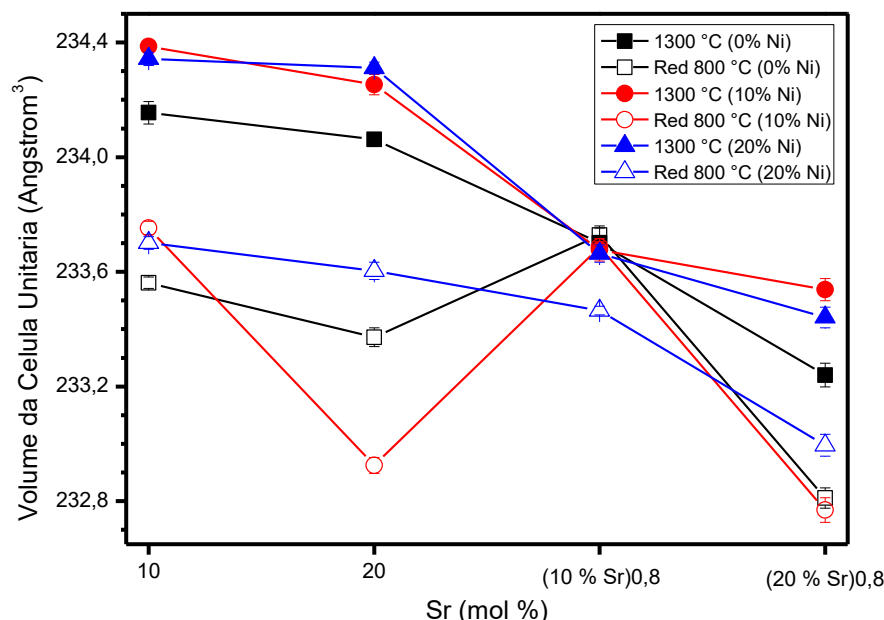
A fração mássica pode ter diminuído pela solubilização de níquel na estrutura durante o tratamento de redução. Essa é uma alternativa pouco provável, pois a solubilização do níquel causaria uma expansão da célula unitária, sendo que após o tratamento ocorreu uma diminuição de volume (*figura 32*). Outra alternativa, é que durante o tratamento de redução as partículas de NiO se dividiram em partículas menores de Ni⁰, dificultado a quantização exata pela técnica de difração de raios X.

Utilizado microscopia eletrônica de varredura, pode-se verificar o níquel reduzido a partir do NiO dá origem a partículas de níquel metálico com diâmetros de aproximadamente 100 nm. Apesar da quebra das partículas de NiO durante o tratamento de redução, as partículas metálicas resultantes deste processo ainda apresentam diâmetros superiores aquelas exsolvidas (~20 nm).

Ao realizar o refinamento Rietveld das estruturas cristalinas das amostras dopadas com estrôncio, pode-se notar uma diferença de comportamento se comparadas com as amostras dopadas apenas com níquel. Após o tratamento de redução ocorreu uma diminuição de volume para a maioria das amostras, com exceção das composições (La_{0,9}Sr_{0,1})_{0,8}CrO_{3-δ} e (La_{0,9}Sr_{0,1})_{0,8}(Cr_{0,9}Ni_{0,1})O_{3-δ} que se mantiveram constantes (*figura 32*).

A dopagem com estrôncio diminui a estabilidade térmica da cromita de lantânio a atmosferas redutoras [27]. Ao expor o material dopado a altas temperaturas e atmosferas redutoras são criadas novas vacâncias de oxigênio, sendo que para manter o equilíbrio de cargas na estrutura da cromita de lantânio os íons Cr³⁺ são oxidados para valência maiores, como Cr⁺⁴ ou Cr⁺⁶. Tanto a criação de vacâncias de oxigênio, quanto a oxidação do cromo promovem um encolhimento da célula unitária.

Figura 32: Gráfico da variação do volume da célula unitária da matriz cerâmica de cromita de lantânio em função da dopagem com estrôncio, níquel e sub-estequiometria do sítio A. As linhas que interligam os pontos são apenas ilustrativas para facilitar a interpretação dos dados.



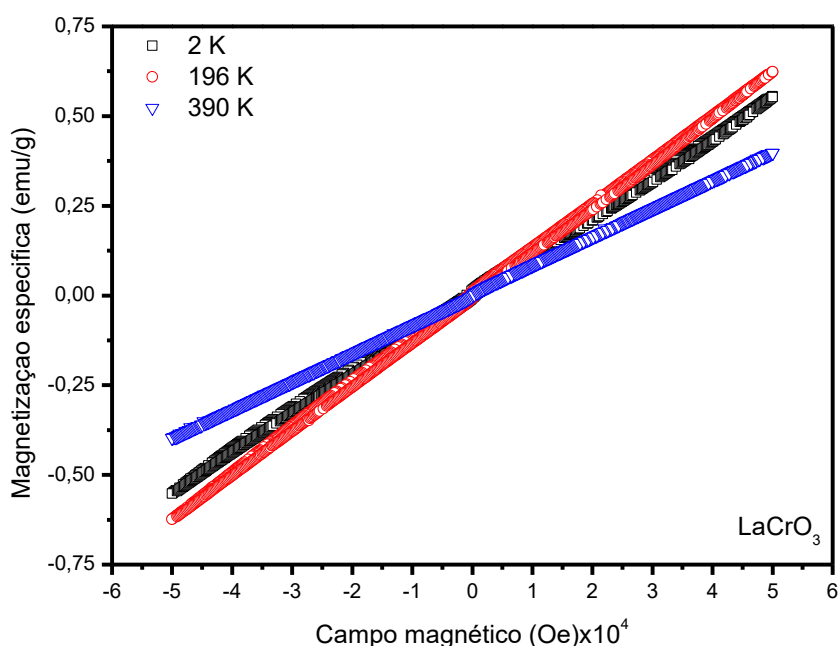
As variações originais da matriz de cromita de lantânio dificultam a identificação do encolhimento da célula unitária esperado após a exsolução. Isso porque o níquel na estrutura da cromita de lantânio promove um aumento de volume devido ao seu maior raio atômico se comparado com o cromo. Ao promover a exsolução, a concentração de níquel na estrutura diminuiria, causando um encolhimento de volume da célula unitária. Todavia, esse efeito é mascarado pela variação de volume devido a instabilidades da matriz cerâmica.

4.3 Caracterização Magnética

A cromita de lantânio é um material com comportamento magnético do tipo antiferromagnético, entretanto também apresenta uma fraca componente ferromagnética, devido ao efeito conhecido como “*canted spins*” [18]. Ao diminuir a temperatura em um material antiferromagnético, a magnetização também diminui (figura 33), efeito que pode ser observado nas curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado a uma temperatura fixa (MxH). Outro ponto importante a ser notado é que a cromita de lantânio não apresenta coercividade. Foi realizada uma

medida de $M \times H$ a 390 K para certificar que não haveria interferências da transição antiferromagnética-paramagnética.

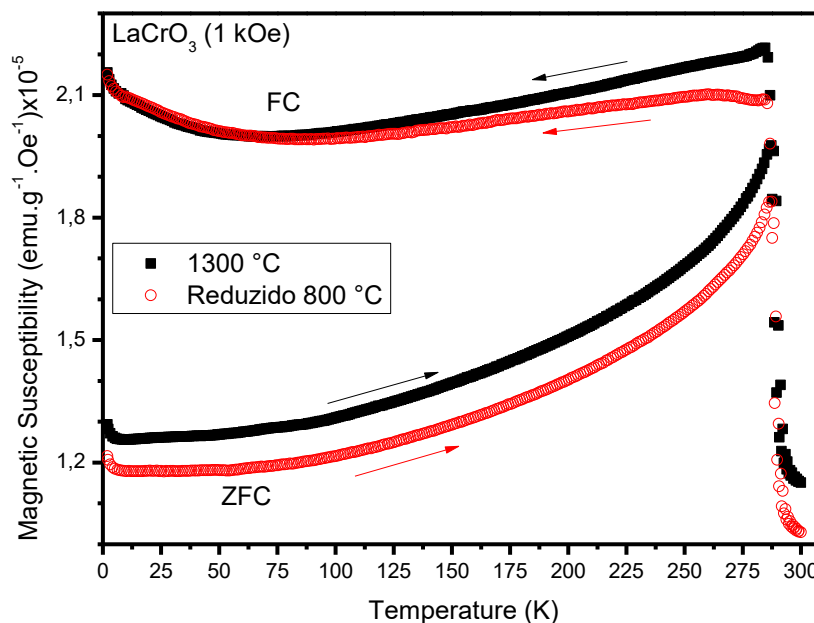
Figura 33: Magnetização em função do campo magnético aplicado ($M \times H$) da cromita de lantânio sem dopantes após o tratamento térmico a 1300 °C. A curva preta (quadrado) é referente a medida a 2 K, a vermelha a 196 K (círculo) e a azul a 390 K (triângulo).



Ao realizar uma medida de magnetização em função da temperatura com um campo magnético aplicado fixo ($M \times T$), pode-se observar a transição do estado antiferromagnético para paramagnético (*figura 34*). Ao derivar a curva de $M \times T$, obtém-se um valor mínimo, indicando a temperatura de transição de Néel. A LaCrO_3 após o tratamento térmico a 1300 °C apresentou uma temperatura de transição igual a 288 K (*figura 28*), um valor próximo ao encontrado na literatura [14].

Conforme o esperado da cromita de lantânio, o comportamento magnético não foi alterado pelo tratamento de redução a 800 °C (*figura 34*). Como já foi explicado, a cromita de lantânio é um material estável a tratamentos térmicos em atmosferas diversas. Qualquer pequena mudança no material, como uma mudança de oxidação dos metais, ou estequiometria dos oxigênios, iria alterar o comportamento magnético do material. O perfil da curva de magnetização continua sem mudanças significativas, assim como a temperatura de Néel, que permanece com o mesmo valor anterior, igual a 288 K.

Figura 34: Magnetização em função da temperatura (MxT) da LaCrO_3 tratada termicamente a 1300°C (quadrados cheios pretos) e após o tratamento térmico de redução a 800°C (círculos abertos vermelhos). A medida de magnetização em função da temperatura foi feita utilizando um campo magnético de 1000 Oe .

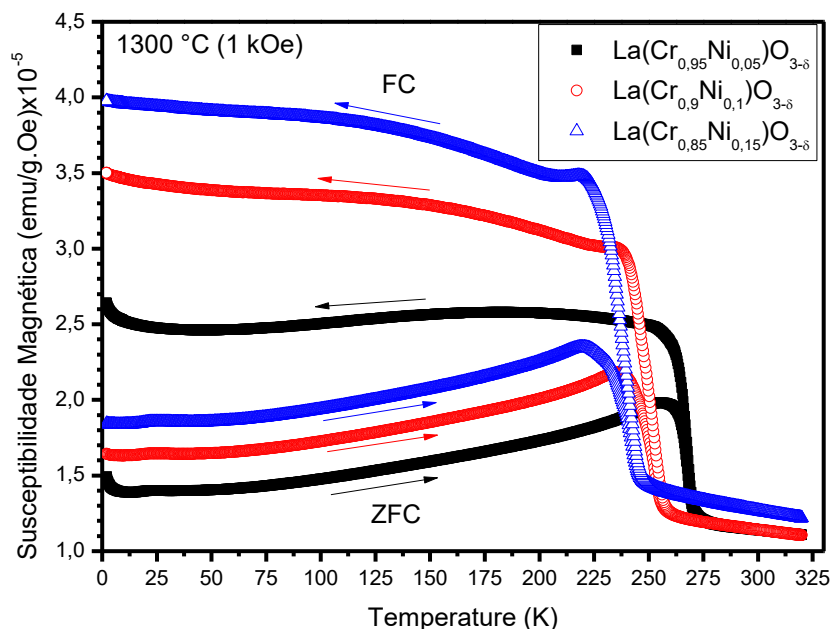


Ao adicionar níquel em solução sólida na cromita de lantânio ocorrem mudanças no comportamento magnético do material. Ao aumentar a concentração de níquel, ocorre um aumento da susceptibilidade magnética do material, sendo que para a composição com 15 % de níquel ocorre até mesmo um aumento do patamar paramagnético (*figura 35*).

O aumento de magnetização pode ser devido a distorções internas na rede magnética causadas pela adição de níquel na estrutura da cromita. O Ni^{2+} por ter um tamanho maior se comparado ao Cr^{3+} pode causar distorções nas ligações O–Cr–O, aumentando o efeito de “*canted-spins*” e induzindo uma componente ferromagnética na matriz cerâmica.

Outro efeito que pode ser claramente observado é a diminuição da temperatura de Néel ao aumentar a concentração de níquel (*figura 35*). A diminuição da temperatura de transição pode estar relacionada ao aumento da concentração de Cr^{4+} e Cr^{6+} , para compensar a carga devido à adição de Ni^{2+} , enfraquecendo a rede magnética principal [14]. Outro motivo mais direto para a diminuição da temperatura é a substituição dos Cr^{3+} por Ni^{2+} , gerando defeitos na rede magnética principal.

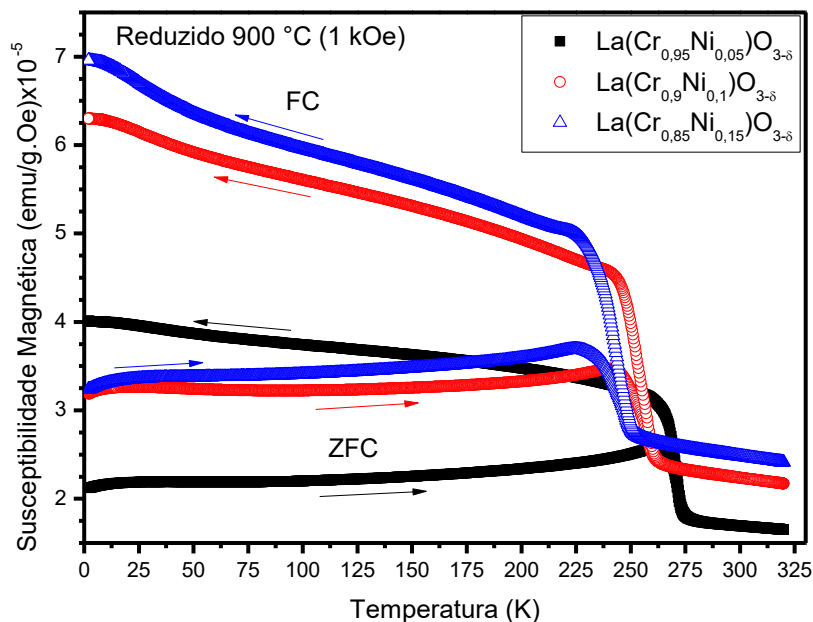
Figura 35: Magnetização em função da temperatura (MxT) da $\text{La}(\text{Cr}_{0,95}\text{Ni}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ (quadrado preto), $\text{La}(\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$ (círculo vermelho) e $\text{La}(\text{Cr}_{0,85}\text{Ni}_{0,15})\text{O}_{3-\delta}$ (triângulo azul), todas as amostras após o tratamento térmico a 1300 °C. As curvas foram medida em um campo de 1000 Oe.



Após o tratamento de redução, as amostras dopadas com níquel apresentaram mudanças em seu comportamento magnético. A mudança mais aparente nas curvas de MxT (figura 36) é o aumento da susceptibilidade magnética, atingido valores até duas vezes maiores se comparados com as amostras antes da redução a 900 °C.

O aumento de magnetização não afetou apenas a zona antiferromagnética, sendo que também ocorreu um aumento de magnetização acima da temperatura de Néel (figura 36). Ou seja, o aumento de magnetização ocorreu independente das transições já presentes na matriz cerâmica. Esse efeito pode ser explicado pela presença de níquel metálico na amostra após o tratamento de redução. As partículas de níquel metálico dão origem a uma componente ferromagnética, aumentando a magnetização efetiva da amostra.

Figura 36: Magnetização em função da temperatura (MxT) da $\text{La}(\text{Cr}_{0,95}\text{Ni}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ (quadrado preto), $\text{La}(\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$ (círculo vermelho) e $\text{La}(\text{Cr}_{0,85}\text{Ni}_{0,15})\text{O}_{3-\delta}$ (triângulo azul), todas as amostras após o tratamento térmico de redução a 900 °C. As curvas foram medida em um campo de 1000 Oe.



A partir das curvas de MxT (*figura 35 e figura 36*) pode-se obter os valores de temperatura de Néel da cromita de lantânio dopada com níquel. Ao comparar os valores da temperatura de transição (*tabela 3*) é possível observar que os materiais dopados apresentam um aumento da temperatura de transição de Néel após a redução.

Este efeito pode ser explicado pelo fenômeno de exsolução, isso porque a formação de partículas metálicas diminui a concentração de níquel solubilizado na matriz de cromita de lantânio. O níquel promove uma redução da temperatura de Néel, portanto um decréscimo na concentração de Ni^{2+} em solução sólida promove um aumento da temperatura de transição.

Tabela 3: Valores de temperatura de Néel dos materiais dopados com níquel tratados a 1300 °C e após o tratamento de redução. A cromita de lantânio passou por um tratamento de redução a 800 °C enquanto que os materiais dopados foram reduzido a 900 °C.

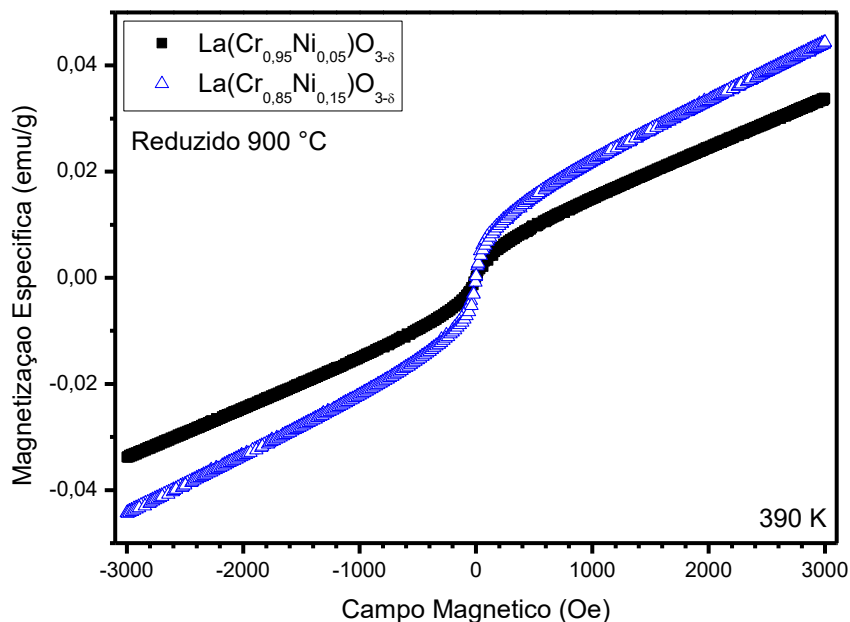
Amostra	Temperatura de Néel (K)	
	1300 °C	Reduzido
$\text{LaCrO}_{3-\delta}$	288,0	288,0
$\text{La}(\text{Cr}_{0,95}\text{Ni}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$	267,9	271,5
$\text{La}(\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$	253,0	257,4
$\text{La}(\text{Cr}_{0,85}\text{Ni}_{0,15})\text{O}_{3-\delta}$	242,1	245,1

Ao realizar análises de $M \times H$, pode-se observar a componente ferromagnética, mesmo com o material acima da temperatura de Néel (*figura 37*). Na temperatura de 390 K, a cromita de lantânio se comporta como um material paramagnético, portanto não deveria existir uma componente ferromagnética a essa temperatura. Esse efeito pode ser explicado pela presença de partícula de níquel metálico no material, gerando uma componente ferromagnética mesmo acima da temperatura de Néel da matriz cerâmica.

Na curva de $M \times H$ existem duas componentes (*figura 37*), uma ferromagnética que atinge saturação para pequenos valores de campo magnético aplicado (500 Oe) e outra paramagnética, proveniente da matriz cerâmica. A medida foi realizada a 390 K para minimizar os efeitos da matriz cerâmica na resposta magnética do material.

Utilizando a curva de $M \times H$ (*figura 37*) é possível perceber que o aumento da concentração molar de níquel é proporcional ao valor da componente ferromagnética. Ou seja, ao aumentar a quantidade de níquel também ocorre um incremento nos valores de magnetização do material. As maiores quantidades de níquel devem facilitar a nucleação e crescimento de partículas por exsolução. A maior quantidade de níquel disponível na cromita de lantânio diminui a distância difusional para a formação de partículas por exsolução, facilitando sua nucleação e crescimento.

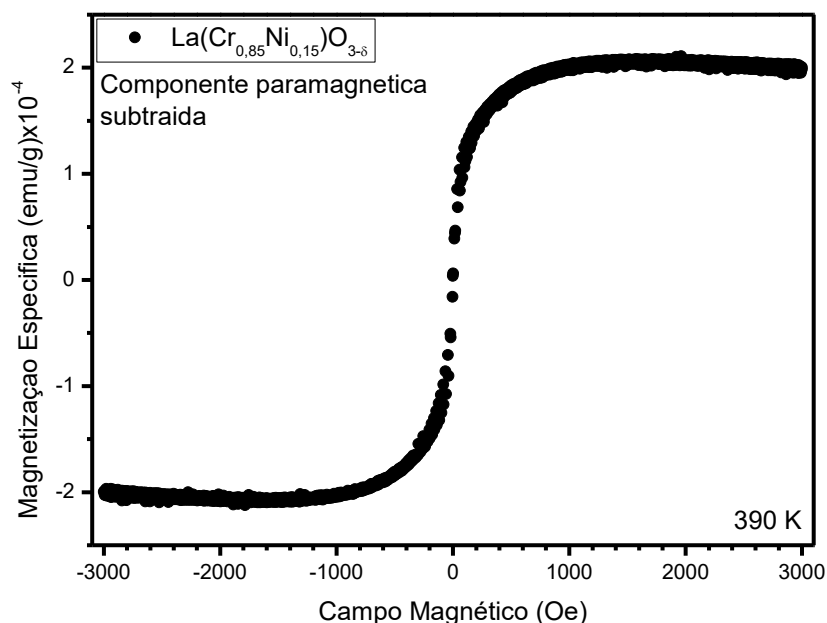
Figura 37: Magnetização em função do campo magnético aplicado ($M \times H$) da $\text{La}(\text{Cr}_{0,95}\text{Ni}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ (quadrado preto), $\text{La}(\text{Cr}_{0,85}\text{Ni}_{0,15})\text{O}_{3-\delta}$ (triângulo azul) após o tratamento térmico de redução a 900 °C. A medida foi realizada a 390 K.



Como o comportamento ferromagnético após a saturação apresenta pouca variação, pode-se aproximar a componente paramagnética utilizando uma função linear. Ao isolar a componente paramagnética, é possível subtrair o comportamento proveniente da matriz cerâmica, isolando o comportamento ferromagnético das partículas de níquel metálico. Realizando esse processo obtém-se uma curva de $M \times H$ com somente a componente ferromagnética (*figura 38*). Ao isolar a componente ferromagnética devido a presença das nanopartículas metálicas de níquel e comparar o valor de magnetização de saturação obtido com os valores presentes na literatura, é possível determinar a massa de níquel metálico presente na amostra.

Utilizando este procedimento foi possível determinar as frações mássicas de nanopartículas de níquel presentes nos materiais. A $\text{La}(\text{Cr}_{0,95}\text{Ni}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}(\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{La}(\text{Cr}_{0,85}\text{Ni}_{0,15})\text{O}_{3-\delta}$ apresentaram frações mássicas de níquel metálico iguais a 0,01 %, 0,25 % e 0,022 %, respectivamente. Como já mencionado, o processo de exsolução produz uma baixa fração mássica de partículas metálicas, se comparado com os processos tradicionais, como impregnação. Tanto a morfologia (*figura 28*) quanto as quantidades de Ni^0 são compatíveis com o processo de exsolução.

Figura 38: Valores de magnetização ($M \times H$) após a subtração da componente paramagnética da matriz cerâmica da $\text{La}(\text{Cr}_{0,85}\text{Ni}_{0,15})\text{O}_{3-\delta}$ (triângulo azul) após o tratamento térmico de redução a 900 °C.

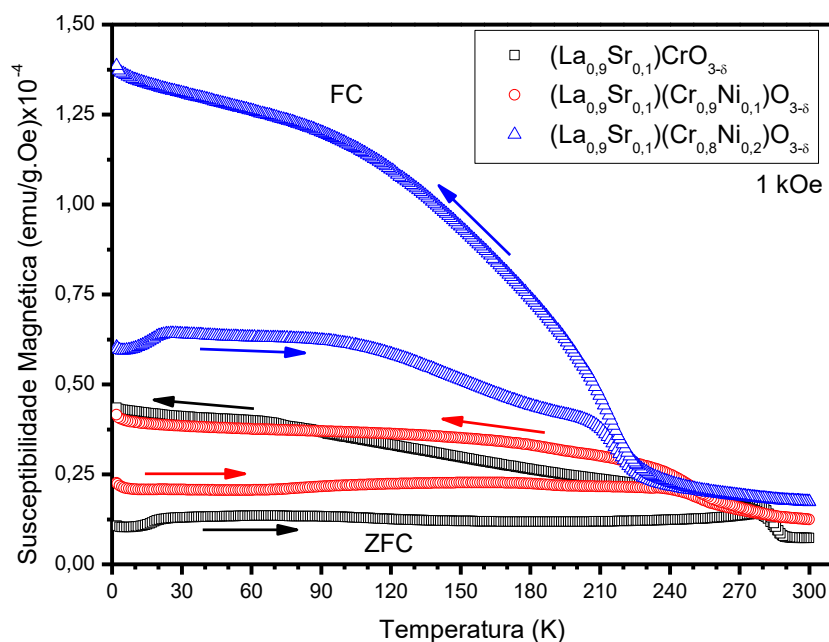


Ao dopar o material com estrôncio ocorrem mudanças drásticas no comportamento da cromita de lantânio. Inicialmente, pode-se notar um aumento geral da susceptibilidade magnética, se comparado com os materiais sem estrôncio. Isso porque a dopagem com estrôncio promove o aparecimento de uma componente ferromagnética mais intensa se comparada com a dopagem com níquel. No entanto a dopagem com estrôncio também promove o aparecimento de outras transições magnéticas a baixa (~ 30 K) e média temperatura (~ 120 K) (*figura 39*).

A adição de Sr torna o comportamento magnético da matriz cerâmica complexo e de difícil interpretação devido a criação de novas componentes magnéticas e transições. No entanto, ainda é possível extrair informações que podem auxiliar no entendimento da matriz e o processo de exsolução.

A adição de estrôncio gera um decréscimo da temperatura de Néel (*figura 34*), sendo que ao realizar uma dopagem simultânea com o níquel ocorre uma queda da temperatura de transição ainda mais acentuada. Esse efeito é causado pelo enfraquecimento da sub rede magnética principal, pois a adição de Sr^{2+} na estrutura induz à oxidação do Cr^{3+} para valências maiores, como Cr^{4+} e Cr^{6+} [14]. Esse efeito é amplificado pela dopagem com níquel.

Figura 39: Magnetização em função da temperatura (MxT) da $(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})\text{CrO}_{3-\delta}$ (preta), $(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})(\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$ (vermelho) e $(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})(\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})\text{O}_{3-\delta}$ (azul), todas as amostras após o tratamento térmico a 1300 °C. A medida foi feita em um campo magnético igual a 1 kOe.

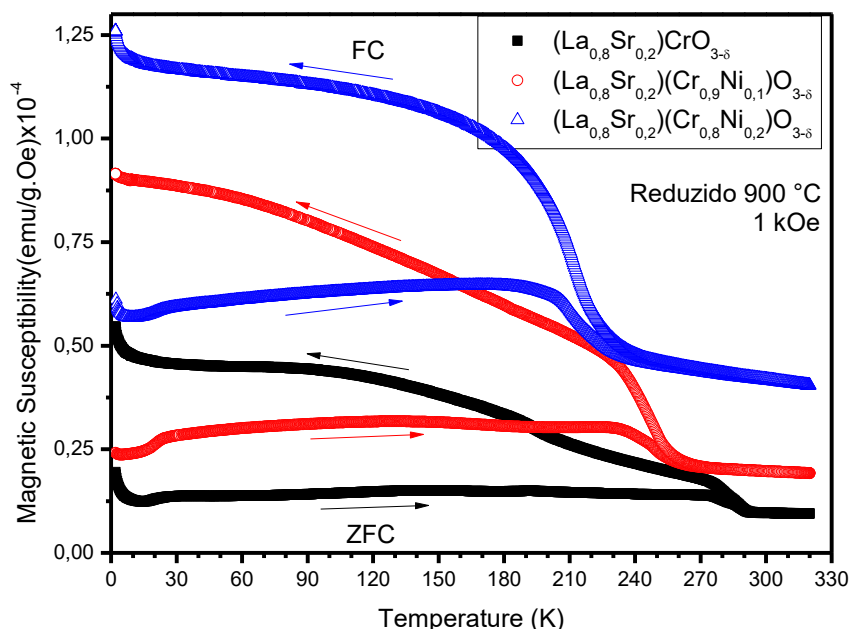


As amostras com composição $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CrO}_{3-\delta}$ não sofreram alterações significativas após o tratamento de redução a 900 °C, indicando que a dopagem com estrôncio não comprometeu a estabilidade térmica do material em atmosferas redutoras (*figura 40*).

No entanto, as amostras $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{O}_{3-\delta}$ apresentaram maiores valores de susceptibilidade magnética após o tratamento de redução (*figura 40*). Esse aumento pode ser explicado pela formação de nanopartículas de níquel metálico pelo mecanismo de exsolução, assim como nas amostras dopadas somente com níquel. Mesmo com o aumento dos valores de magnetização, as amostras mantiveram o comportamento antiferromagnético da matriz cerâmica.

Em baixas temperaturas é possível observar outra componente ferromagnética (*figura 40*), que desaparece acima da temperatura de Néel, indicando que o material cerâmico, além do comportamento antiferromagnético, também apresenta uma componente ferromagnética devido ao efeito de “*canted spins*”.

Figura 40: Magnetização em função da temperatura (MxT) da $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})\text{CrO}_{3-\delta}$ (preta), $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})(\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$ (vermelho) e $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})(\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})\text{O}_{3-\delta}$ (azul), todas as amostras após o tratamento térmico de redução. A medida foi feita em um campo magnético igual a 1 kOe.



A utilização de temperaturas diferentes no tratamento de redução fornece informações importantes sobre a composição da amostra e o mecanismo de exsolução. Não ocorreu mudanças significativas no comportamento magnético após o tratamento de redução a 800 °C (*figura 41*). Primeiramente, isso significa que a temperatura de 800 °C não consegue ativar o processo de exsolução.

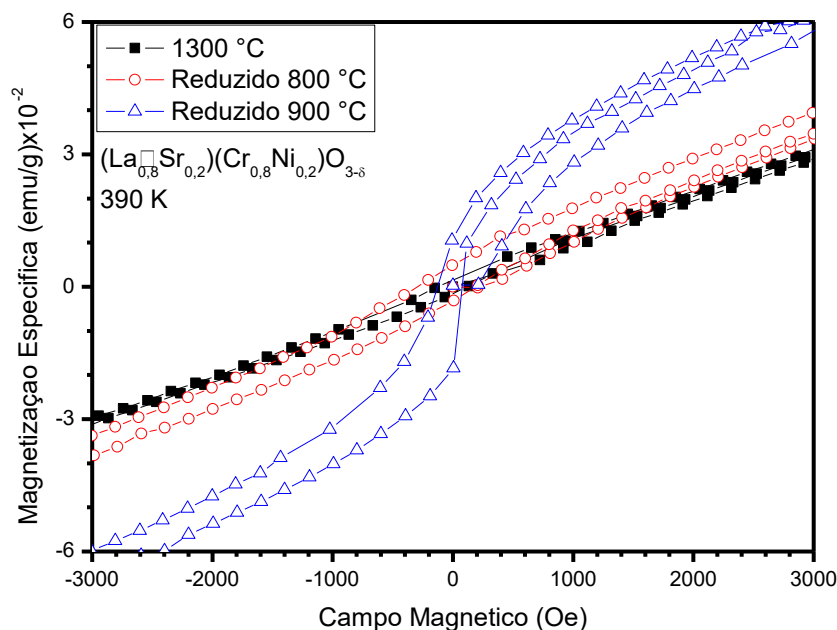
Como não é possível observar uma componente ferromagnética, a amostra não contém níquel metálico (*figura 41*). Ou seja, a matriz cerâmica solubilizou completamente o níquel em sua estrutura. Caso houvesse óxido de níquel residual, após o tratamento de redução a 800 °C seria possível observar uma componente ferromagnética, pois o NiO é facilmente reduzido em atmosferas redutoras a temperatura acima de 500 °C.

Todavia, a amostra reduzida a 900 °C apresenta uma componente ferromagnética, mesmo acima da temperatura de Néel da cromita de lantânio (*figura 36*). O tratamento de redução a temperatura inferior confirmou a ausência de óxido de níquel residual na amostra. Portanto, essa componente ferromagnética é proveniente de nanopartículas de níquel metálico formada pelo mecanismo de exsolução.

As medidas de MxH (*figura 41*) demonstram que o mecanismo de exsolução necessita de maiores temperaturas para promover a redução do níquel em solução sólida. Isso porque o processo de exsolução depende de transporte de massa, logo é

necessário atingir maiores temperaturas para fornecer mobilidade aos átomos de níquel que formarão as partículas metálicas.

Figura 41: Magnetização em função do campo magnético aplicado ($M \times H$) da $(La_{0,9}Sr_{0,1})_{0,8}(Cr_{0,8}Ni_{0,2})O_{3-\delta}$ a 390 K. O no gráfico estão dispostos os dados das amostras tratadas termicamente ao ar a 1300 °C (quadrado preto) e das reduzidas a 800 °C (círculo vermelho) e 900 °C (triângulo azul). As linhas que interligam os pontos são apenas ilustrativas para facilitar a interpretação dos dados.



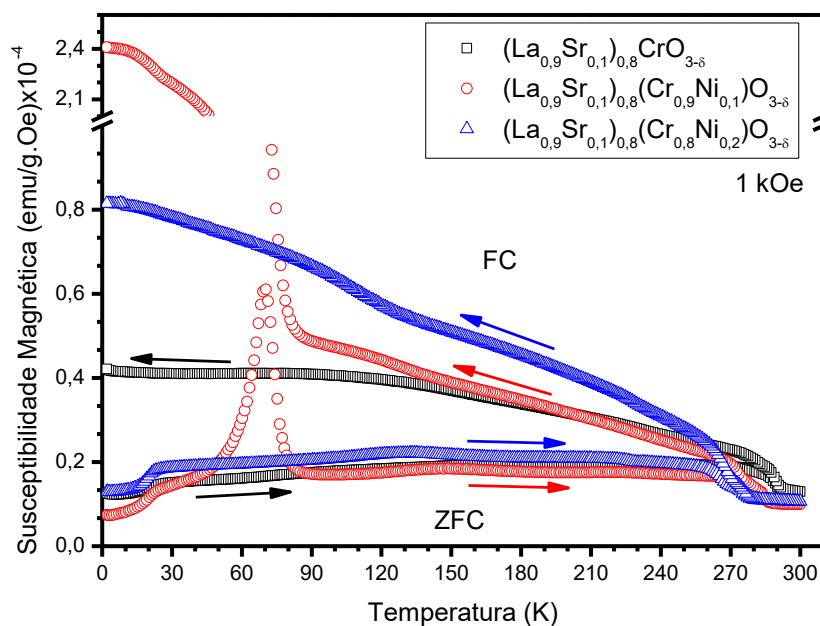
A sub-estequiometria do sítio A em conjunto com os dopantes induzem grandes mudanças estruturais e no comportamento magnético do material. Isso porque tanto os dopantes quanto a estequiometria influenciam as vacâncias de oxigênio e valência dos metais na estrutura. Assim como nas outras amostras, ocorreu uma redução na temperatura de Néel (*figura 42*), porém esse não foi a única diferença.

Os materiais com composição não estequiométrica apresentaram quatro transições magnéticas diferentes. Três delas já tinham sido detectadas em outras composições, como a transição antiferromagnética-paramagnética a temperaturas entre 250 K até 300 K. Os materiais dopados com Sr também apresentaram mudanças de inclinação na curva $M \times T$ (*figura 39*) a baixas temperaturas (~ 30 K) e temperaturas médias (~ 120 K).

Somente os materiais não estequiométricos apresentaram uma mudança no comportamento magnético a aproximadamente 70 K (*figura 42*). Essa transição apresenta a maior irreversibilidade dentre todas as outras e apresenta um comportamento antiferromagnético, aumentando a susceptibilidade uma ordem de grandeza. Essa transição também apresenta um forte caráter ferromagnético. A

grande quantidade de defeitos induzidos nestas amostras deformou a estrutura significativamente, amplificando o comportamento ferromagnético criado por *canted spins*.

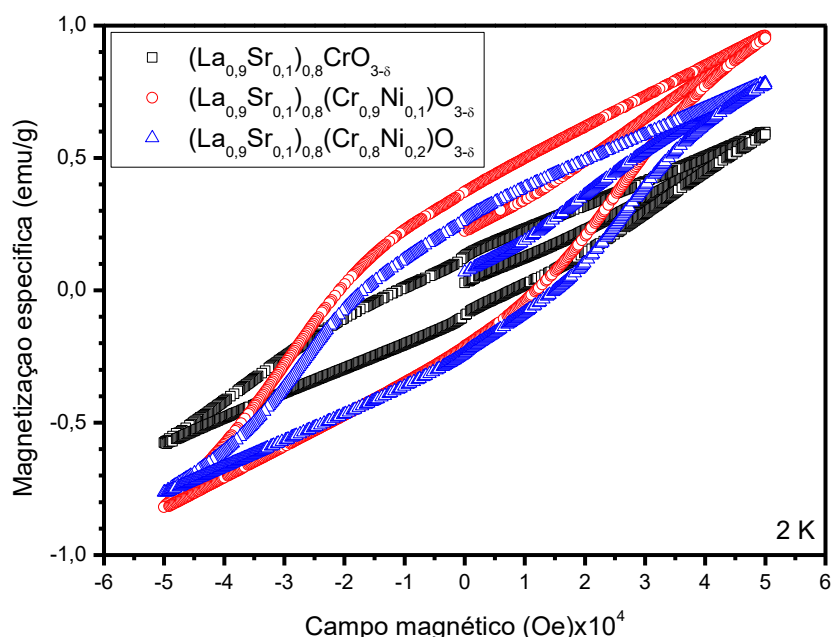
Figura 42: Magnetização em função da temperatura (MxT) da $(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_{0,8}\text{CrO}_{3-\delta}$ (preta), $(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_{0,8}(\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$ (vermelho) e $(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_{0,8}(\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})\text{O}_{3-\delta}$ (azul), todas as amostras após o tratamento térmico a 1300 °C. A medida foi feita em um campo magnético igual a 1 kOe.



Outra peculiaridade destas amostras pode ser observada utilizando medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado (*figura 43*). As amostras sub-estequiométricas apresentaram um elevado campo coercivo. A coercividade está relacionada a irreversibilidades que ocorrem durante o processo de magnetização.

Como o material apresenta uma componente ferromagnética pode-se supor a existência de domínio magnéticos, sendo que a coercividade pode ser criada por impedimentos ao movimento das paredes de Bloch. Já foi apresentado que a sub-estequiometria em perovskitas pode induzir a criação de grandes quantidades de defeitos na estrutura cristalina do material, sendo que esses defeitos podem até mesmo ser periódicos [44]. Os defeitos induzidos no material podem dificultar o movimento dos domínios magnéticos, aumentando a coercividade significativamente. Os altos valores de coercividade podem dificultar a identificação a baixas temperaturas da componente ferromagnética criada pela presença de níquel metálico.

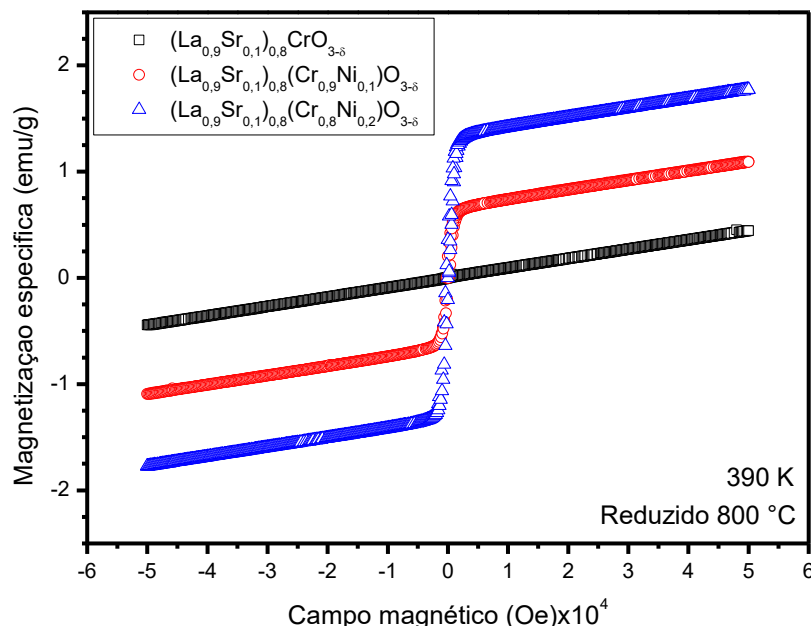
Figura 43: Magnetização em função do campo magnético aplicado ($M \times H$) da $(La_{0,9}Sr_{0,1})_{0,8}CrO_{3-\delta}$ (preta), $(La_{0,9}Sr_{0,1})_{0,8}(Cr_{0,9}Ni_{0,1})O_{3-\delta}$ (vermelho) e $(La_{0,9}Sr_{0,1})_{0,8}(Cr_{0,8}Ni_{0,2})O_{3-\delta}$ (azul), todas as amostras após o tratamento térmico a 1300 °C. A medida foi feita na temperatura 2 K.



Ao reduzir a 800 °C as amostras não estequiométricas, nota-se uma elevação dos valores de magnetização nos materiais dopados com níquel (*figura 44*). Esse efeito já era esperado, pois essas amostras apresentaram quantidades significativas de óxido de níquel não solubilizado. O óxido de níquel é reduzido para níquel metálico a temperaturas inferiores a 800 °C em atmosferas contendo oxigênio, por tanto nestas amostras existe níquel metálico proveniente do níquel que não foi completamente solubilizado na matriz cerâmica.

A presença de Ni^0 a partir da redução do NiO inviabiliza a identificação de partículas formadas por exsolução utilizando medidas de magnetismo. Isso porque o níquel metálico reduzido a partir do NiO oculta completamente qualquer sinal proveniente de partículas por exsolução. Por esse motivo é necessário obter materiais monofásicos, pois qualquer impureza pode comprometer os resultados de magnetização.

Figura 44: Magnetização em função do campo magnético aplicado ($M \times H$) da $(La_{0,9}Sr_{0,1})_{0,8}CrO_{3-\delta}$ (preta), $(La_{0,9}Sr_{0,1})_{0,8}(Cr_{0,9}Ni_{0,1})O_{3-\delta}$ (vermelho) e $(La_{0,9}Sr_{0,1})_{0,8}(Cr_{0,8}Ni_{0,2})O_{3-\delta}$ (azul), todas as amostras após o tratamento térmico de redução a 800 °C. A medida foi feita em uma temperatura igual a 390 K.



Utilizando o mesmo procedimento anterior (*figura 38*) para determinar a fração mássica de Ni^0 presente nas amostras a partir das medidas de magnetização, pode-se obter as frações para as outras amostras (*tabela 4*). Nota-se que para todas as amostras estequiométricas, não foi possível obter nanopartículas de níquel por exsolução utilizando o a temperatura de 800 °C para o tratamento de redução.

As únicas amostras que apresentam níquel metálico após o tratamento de redução a 800 °C são as amostras não estequiométricas. Isso por que essas amostras continham óxido de níquel previamente não solubilizado. Após o tratamento de redução, o NiO foi reduzido para Ni^0 , formando grandes frações de níquel metálico se comparado com as outras amostras. Como essas amostras apresentaram grandes frações de Ni^0 , foi possível detectar a presença do mesmo por meio de difração de raios X. Os valores de fração mássica de Ni^0 obtidos pelo refinamento Rietveld e a partir da magnetização são próximos. Isso indica que o refinamento Rietveld foi feito de maneira correta e que a técnica utilizada para tratar os dados de magnetização gera resultados condizentes.

Outro ponto que pode ser observado é que maiores dopagens com níquel proporcionaram uma maior densidade de partículas formadas por exsolução. Nota-se também que os materiais dopados com estrôncio apresentaram maiores quantidades

de Ni^0 após o tratamento de redução a 900 °C. Esse é indicativo de que o Sr auxilia no processo de exsolução, um resultado oposto ao encontrado na literatura [27].

Tabela 4: Frações mássicas de níquel metálico após os tratamentos de redução. A primeira coluna de dados é referente as quantidades obtidas por meio das medidas de DRX. As duas últimas colunas são os valores de fração mássica de níquel metálico obtido pelas medidas de magnetização, tal que a incerteza associada a esses valores é de 0,005 %.

Amostra	Fração em massa de Ni^0 (%)		
	DRX (Red 800 °C)	Red 800 °C	Red 900 °C
LaCrO_3	-	-	-
$\text{La}(\text{Cr}_{0,95}\text{Ni}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$	-	-	0,011
$\text{La}(\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$	-	-	0,025
$\text{La}(\text{Cr}_{0,85}\text{Ni}_{0,15})\text{O}_{3-\delta}$	-	-	0,022
$(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})\text{CrO}_{3-\delta}$	-	-	-
$(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})(\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$	-	-	0,025
$(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})(\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})\text{O}_{3-\delta}$	-	-	0,093
$(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})\text{CrO}_{3-\delta}$	-	-	-
$(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})(\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$	-	-	0,024
$(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})(\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})\text{O}_{3-\delta}$	-	-	0,075
$(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_{0,8}\text{CrO}_{3-\delta}$	-	-	-
$(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_{0,8}(\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$	-	1,291	-
$(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_{0,8}(\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})\text{O}_{3-\delta}$	1,86(26)	2,619	-
$(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,8}\text{CrO}_{3-\delta}$	-	-	-
$(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,8}(\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$	1,40(72)	1,124	-
$(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,8}(\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})\text{O}_{3-\delta}$	2,19(43)	1,869	-

Ao comparar as temperaturas de Néel das amostras, após o tratamento térmico a 1300 °C, dopadas com níquel é possível observar padrões de variação de temperatura (*tabela 5*). Para todas as amostras a adição de níquel provocou uma diminuição da temperatura de transição, sendo que esse efeito foi potencializado pela dopagem simultânea, diminuindo a temperatura de transição até 80 K, se comparado com a cromita de lantânio pura.

As composições sub-estequiométricas mostraram maiores temperatura de transição, se comparadas as amostras estequiométricas (*tabela 4*). Isso porque as amostras não estequiométricas demonstraram dificuldade em formar solução sólida completa com os dopantes, minimizando os efeitos do níquel e estrôncio que formaram fases secundárias no material.

Após o tratamento de redução a 800 °C, as amostras apresentaram uma diminuição da temperatura de Néel, indicando que a dopagem prejudicou a estabilidade térmica da cromita de lantânio em atmosferas redutoras. O tratamento de redução a 900 °C provocou um efeito oposto, uma vez que não houve mudança ou até mesmo aumento da temperatura de Néel. Esse efeito pode ser explicado pelo mecanismo de exsolução que diminui a concentração de níquel na estrutura do material.

Tabela 5: Valores de temperatura de Néel das amostras dopadas com estrôncio após os tratamentos térmicos ao ar e de redução.

Amostra	Temperatura de Néel (K)		
	1300 °C	Reduzido 800 °C	Reduzido 900 °C
$(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})\text{CrO}_{3-\delta}$	285,4	276,5	276,8
$(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})(\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$	250,2	251,4	249,1
$(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})(\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})\text{O}_{3-\delta}$	215,4	207,3	215,8
$(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})\text{CrO}_{3-\delta}$	286,7	280,3	288,4
$(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})(\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$	248,0	236,2	249,7
$(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})(\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})\text{O}_{3-\delta}$	208,3	211,5	211,9
$(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_{0,8}\text{CrO}_{3-\delta}$	289,5	276,3	-
$(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_{0,8}(\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$	284,6	271,8	-
$(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_{0,8}(\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})\text{O}_{3-\delta}$	266,7	267,5	-
$(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,8}\text{CrO}_{3-\delta}$	284,8	284,8	-
$(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,8}(\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$	281,5	275,2	-
$(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,8}(\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})\text{O}_{3-\delta}$	274,2	272,6	-

Todas as amostras dopadas com estrôncio exibiram coercividade a temperaturas inferiores a de Néel, diferentemente dos materiais com estequiometria $\text{La}(\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{O}_{3-\delta}$ que apresentaram valores de coercividade desprezíveis. A dopagem com estrôncio distorce as ligações O–Cr–O, induzindo uma maior componente ferromagnética devido ao efeito de *canted spins*.

A adição de estrôncio também gera defeitos na estrutura, dificultando a movimentação das paredes de Bloch, dando origem a um valor não nulo de coercividade. Como já mencionado, a sub-estequiometria cria uma grande quantidade de defeitos na estrutura do material, elevando os valores de campo coercivo. A presença de altos valores de coercividade impossibilita a caracterização do comportamento das partículas metálica a temperaturas menores que a transição de Néel.

Tabela 6: Valores de coercividade das amostras dopadas com estrôncio após o tratamento térmico ao ar a 1300 °C e de redução a 800 °C.

Amostra	Coercividade (kOe)					
	1300 °C			Reduzido 800 °C		
	2 K	196 K	390 K	2 K	196 K	390 K
$(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})\text{CrO}_{3-\delta}$	10,9	2,2	-	6,4	2,3	-
$(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})(\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$	0,6	1,2	-	4,1	1,7	-
$(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})(\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})\text{O}_{3-\delta}$	1,4	0,7	-	2,1	0,8	-
$(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})\text{CrO}_{3-\delta}$	7,7	2,5	-	3,1	2,8	-
$(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})(\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$	1,7	1,9	-	7,4	2,9	-
$(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})(\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})\text{O}_{3-\delta}$	1,0	0,8	-	3,4	1,0	-
$(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_{0,8}\text{CrO}_{3-\delta}$	9,5	2,8	-	10,6	-	-
$(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_{0,8}(\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$	16,3	2,8	-	-	-	-
$(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_{0,8}(\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})\text{O}_{3-\delta}$	16,1	2,3	-	-	-	-
$(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,8}\text{CrO}_{3-\delta}$	8,3	2,9	-	7,6	-	-
$(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,8}(\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$	15,2	3,0	-	-	-	-
$(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,8}(\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})\text{O}_{3-\delta}$	11,0	3,2	-	-	-	-

5 CONCLUSÕES

Foi possível sintetizar amostras com composição $(La_{1-x}Sr_x)_z(Cr_{1-y}Ni_y)O_{3-\delta}$ utilizando o método dos precursores poliméricos. Utilizando termogravimetria foi possível determinar que a temperatura de calcinação da resina obtida no processo de síntese sendo 900 °C. Utilizando a medida de DSC e DRX em conjunto foi possível verificar que os materiais apenas cristalizavam completamente a temperaturas acima de 1100 °C.

As amostras não estequiométricas apresentaram dificuldade em solubilizar os dopantes. Utilizando tratamento térmico a 1300 °C foi possível eliminar grandes frações de $SrCrO_4$, entretanto não foi possível solubilizar completamente o níquel, dando origem a óxido de níquel residual. Isso pode ser explicado pelo excesso de íon do sítio B que dificulta a solubilização total dos dopantes, tal que o Cr em excesso se combina com o estrôncio e o níquel da origem ao NiO.

A dopagem com estrôncio gerou um encolhimento da célula unitária, apesar do Sr^{2+} ter um maior raio iônico do que o La^{3+} . A dopagem com Sr provoca a oxidação do cromo e conseqüentemente, dá origem vacâncias de oxigênio que provocam uma diminuição de volume. A adição de Ni gerou um aumento de volume da célula unitária, pois o íon Ni^{2+} apresenta um maior raio iônico que o Cr^{3+} . A adição de níquel não provoca uma diminuição assim como o estrôncio, pois não ocorre a oxidação do íon cromo na estrutura da cromita de lantânio.

A deficiência no sítio A também deu origem a uma redução da célula unitária. O encolhimento pode ser associado a oxidação do cromo e criação de vacâncias de oxigênio, um efeito similar a dopagem com estrôncio. Como a deficiência de íons lantânio cria vacâncias de lantânio (V_{La}'''), também ocorre uma diminuição de volume devido a acomodação espacial dos átomos na rede.

A introdução de estrôncio como dopante na cromita de lantânio também afeta a microestrutura do material. Utilizando a técnica de MEV é possível observar que as amostras dopadas apresentavam partículas com superfície difusa, grãos aproximadamente esféricos e princípios de densificação, mesmo sendo tratadas apenas 1300 °C, uma temperatura inferior a de sinterização deste material.

A adição de estrôncio provoca uma diminuição da temperatura de Néel devido a oxidação do cromo que é responsável pela rede magnética principal do material. A introdução de Ni na estrutura provoca uma diminuição ainda mais expressiva que a dopagem com Sr, uma vez que o Ni^{2+} substitui o Cr^{3+} , comprometendo a rede antiferromagnética. A dopagem simultânea provoca um decréscimo mais acentuado, pois os efeitos de cada dopante são combinados.

Após o tratamento de redução, a cromita de lantânio não apresentou nenhuma mudança estrutural, ou no comportamento magnético. Todavia, nas amostras com composição $\text{La}(\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{O}_{3-\delta}$ ocorreu um aumento da temperatura de Néel após o tratamento de redução a 900 °C. Esse efeito é condizente com o mecanismo de exsolução de partículas de níquel metálico. Visto que o mecanismo de exsolução forma partículas metálicas a partir de íons em solução, diminuindo a concentração de Ni^{2+} na matriz cerâmica.

As amostras dopadas com estrôncio apresentaram uma diminuição da temperatura de Néel após o tratamento de redução a 800 °C. Portanto, a adição de estrôncio diminui a estabilidade térmica em atmosferas redutoras da cromita de lantânio. Um ponto importante a ser notado é que o tratamento de redução a 800 °C não deu origem a uma componente ferromagnética, nas amostras estequiométricas, acima da temperatura de Néel da matriz cerâmica.

Já as amostras não estequiométricas apresentaram uma forte componente ferromagnética após o tratamento de redução a 800 °C. Isso já era esperado, pois foi identificado nas análises de DRX óxido de níquel residual. O óxido de níquel é reduzido em atmosferas redutoras a temperaturas acima de 500 °C, portanto foi reduzido pelo tratamento aqui utilizado. A presença de níquel metálico reduzido a partir do NiO impossibilita a caracterização magnética das partículas exsolvidas.

As amostras estequiométricas dopadas com níquel reduzidas a 900 °C apresentaram uma componente ferromagnética e um aumento da temperatura de Néel, se comparadas as outras reduzidas a 800 °C. Como a redução a temperatura inferior não revelou qualquer ferromagnetismo, a componente ferromagnética induzida pelo tratamento de redução a 900 °C pode somente ter sido criada pela presença de nanopartículas exsolvidas. A exsolução de partículas também explica o aumento na temperatura de Néel. As medidas também mostram que é necessária a

utilização de maiores temperaturas para promover a exsolução de partículas metálicas. Visto que esse mecanismo depende de transporte de massa por difusão para ativar a nucleação e crescimento das partículas.

Maiores dopagens com níquel geraram maiores quantidades de partículas de níquel metálico por exsolução. Isso porque as maiores concentrações molares diminuem a distância difusional necessária para nuclear e crescer partículas por exsolução. Por consequência, o mecanismo de exsolução é facilitado. Outro ponto a ser observado é que os materiais dopados com Sr apresentaram maiores quantidades de níquel metálico, indicando que o estrôncio auxilia no processo de exsolução.

Utilizando microscopia eletrônica de varredura é possível observar uma dispersão de nanopartículas por toda a matriz cerâmica nos materiais reduzidos a 900 °C. As partículas apresentam um diâmetro de aproximadamente 20 nm e não é possível observar aglomeração entre elas. Utilizando a técnica de MET para a criação de mapas composicionais foi possível verificar que as partículas eram formadas por níquel metálico, majoritariamente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D.G.R. William D. Callister Jr., *Materials Science and Engineering: An Introduction*, Eighth Edition, 8th ed., Wiley & Sons, 2010.
- [2] S.M. Lindsay, *Introduction to Nanoscience, Nano Today*. 3 (2008) 47. doi:10.1016/S1748-0132(08)70046-X.
- [3] M.A.S. Rodriguez, *Nanoscience Nanotechnology*, 2013. doi:10.1109/MNANO.2009.932416.
- [4] Z.L. Wang, *Nanomaterials for Nanoscience and Nanotechnology, Charact. Nanophase Mater.* 1 (2001) 1–12. doi:10.1002/3527600094.ch1.
- [5] D. Neagu, T.S. Oh, D.N. Miller, H. Menard, S.M. Bukhari, S.R. Gamble, R.J. Gorte, J.M. Vohs, J.T. Irvine, Nano-socketed nickel particles with enhanced coking resistance grown in situ by redox exsolution, *Nat Commun.* 6 (2015) 8120. doi:10.1038/ncomms9120.
- [6] D. Neagu, G. Tsekouras, D.N. Miller, H. Menard, J.T. Irvine, In situ growth of nanoparticles through control of non-stoichiometry, *Nat Chem.* 5 (2013) 916–923. doi:10.1038/nchem.1773.
- [7] T.S. Oh, E.K. Rahani, D. Neagu, J.T.S. Irvine, V.B. Shenoy, R.J. Gorte, J.M. Vohs, Evidence and Model for Strain-Driven Release of Metal Nanocatalysts from Perovskites during Exsolution, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 5106–5110. doi:10.1021/acs.jpcllett.5b02292.
- [8] L.C. Klein, *Advanced Ceramics Processing*, in: *Handb. Mater. Sel.*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2007: pp. 1113–1128. doi:10.1002/9780470172551.ch35.
- [9] W.D. Kingery, *Introduction to Ceramics*, *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 152C. doi:10.1149/1.2133296.
- [10] Ryan J. Moore, *Lanthanum: Compounds, Production and Applications*, Nova Science Pub Inc, 2011.

- [11] P.C. de Sousa Filho, O.A. Serra, RARE EARTHS IN BRAZIL: HISTORICAL ASPECTS, PRODUCTION, AND PERSPECTIVES, *Quim. Nova.* 37 (2014) 1401–1406. doi:10.5935/0100-4042.20140121.
- [12] L.F.G. Setz, M.R. Morelli, C. De Engenharia, B. Bangu, S. Paulo, S. Carlos, Cromito de lantânio : material para interconectores de células a combustível de óxido sólido - uma revisão (Lanthanum chromite : material for Solid Oxide Fuel Cell interconnects - a review), 61 (2015) 60–70. doi:10.1590/0366-69132015613571885.
- [13] Chemical Structure: Perovskite, (n.d.). <https://chemicalstructure.net/portfolio/perovskite/>.
- [14] K. Tezuka, Y. Hinatsu, A. Nakamura, T. Inami, Y. Shimojo, Y. Morii, Magnetic and Neutron Diffraction Study on Perovskites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$, *J. Solid State Chem.* 141 (1998) 404–410. doi:10.1006/jssc.1998.7961.
- [15] T. Hashimoto, N. Matsushita, Y. Murakami, N. Kojima, K. Yoshida, H. Tagawa, M. Dokiya, T. Kikegawa, Pressure-induced structural phase transition of LaCrO_3 , *Solid State Commun.* 108 (1998) 691–694. doi:10.1016/S0038-1098(98)00446-3.
- [16] N.Q. Minh, Ceramic Fuel Cells, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 563–588. doi:10.1111/j.1151-2916.1993.tb03645.x.
- [17] E.F. Bertaut, Some Neutron-Diffraction Investigations at the Nuclear Center of Grenoble, *J. Appl. Phys.* 37 (1966) 1038. doi:10.1063/1.1708325.
- [18] J.S. Zhou, J.A. Alonso, A. Muñoz, M.T. Fernández-Díaz, J.B. Goodenough, Magnetic structure of LaCrO_3 perovskite under high pressure from in situ neutron diffraction, *Phys. Rev. Lett.* 106 (2011) 1–4. doi:10.1103/PhysRevLett.106.057201.
- [19] T. Bora, S. Ravi, Effect of Ce doping on the magnetic properties of LaCrO_3 , *Phys. B Condens. Matter.* 448 (2014) 233–236. doi:10.1016/j.physb.2014.03.044.
- [20] J.-S. Chai, H. Tian, A.-J. Mao, L.-J. Deng, X.-Y. Kuang, Pressure effect on the

- properties of magnetic moments and phase transitions in YMnO_3 from first principles, *RSC Adv.* 6 (2016) 54041–54048. doi:10.1039/C6RA08539C.
- [21] D.Z. De Florio, F.C. Fonseca, E.N.S. Muccillo, R. Muccillo, R. Travessa, C. Universitária, S. Paulo, *Materiais cerâmicos para células a combustível (Ceramic materials for fuel cells)*, 50 (2004) 275–290.
- [22] L. GROUPE, H.U. ANDERSON, Densification of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$, *J. Am. Ceram. Soc.* 59 (1976) 449–450. doi:10.1111/j.1151-2916.1976.tb09517.x.
- [23] X. Liu, W. Su, Z. Lu, J. Liu, L. Pei, W. Liu, L. He, Mixed valence state and electrical conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$, *J. Alloys Compd.* 305 (2000) 21–23. doi:10.1016/S0925-8388(00)00735-0.
- [24] E. Thomas, D.H. Lee, M.Y. Yoon, S.H. Ehrman, H.J. Hwang, Synthesis and sintering behavior of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ by a glycine nitrate process, *Ceram. Int.* 37 (2011) 2269–2274. doi:10.1016/j.ceramint.2011.03.025.
- [25] M. Mori, Dense sintered conditions and sintering mechanisms for alkaline earth metal (Mg, Ca and Sr)-doped LaCrO_3 perovskites under reducing atmosphere, *Solid State Ionics.* 148 (2002) 93–101. doi:10.1016/S0167-2738(02)00109-1.
- [26] M. Mori, Sintering behavior of Ca- or Sr-doped LaCrO_3 perovskites including second phase of AECrO_4 (AE=Sr, Ca) in air, *Solid State Ionics.* 135 (2000) 743–748. doi:10.1016/S0167-2738(00)00372-6.
- [27] V.B. Vert, F. V. Melo, L. Navarrete, J.M. Serra, Redox stability and electrochemical study of nickel doped chromites as anodes for H_2/CH_4 -fueled solid oxide fuel cells, *Appl. Catal. B Environ.* 115–116 (2012) 346–356. doi:10.1016/j.apcatb.2011.12.033.
- [28] C. Solís, L. Navarrete, M. Balaguer, J.M. Serra, Development and understanding of $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ anodes for $\text{La}_{5.6}\text{WO}_{11.4-\delta}$ -based Proton Conducting Solid Oxide Fuel Cells, *J. Power Sources.* 258 (2014) 98–107. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.02.015.
- [29] N.K. Monteiro, F.B. Noronha, L.O.O. da Costa, M. Linardi, F.C. Fonseca, A direct ethanol anode for solid oxide fuel cell based on a chromite-manganite with

- catalytic ruthenium nanoparticles, *Int. J. Hydrogen Energy*. 37 (2012) 9816–9829. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.03.157.
- [30] S. Miyoshi, S. Onuma, A. Kaimai, H. Matsumoto, K. Yashiro, T. Kawada, J. Mizusaki, H. Yokokawa, Chemical stability of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ in oxidizing atmospheres, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 4112–4118. doi:10.1016/j.jssc.2004.04.054.
- [31] T. Odedairo, W. Zhou, J. Chen, Z. Zhu, Flower-like perovskite $\text{LaCr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ -NiO nanostructures: a new candidate for CO_2 reforming of methane, *RSC Adv.* 4 (2014) 21306. doi:10.1039/c4ra00398e.
- [32] A. Sauvet, Catalytic activity for steam methane reforming and physical characterisation of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$, *Solid State Ionics*. 167 (2004) 1–8. doi:10.1016/j.ssi.2003.11.021.
- [33] G.Y. Lee, R.H. Song, J.H. Kim, D.H. Peck, T.H. Lim, Y.G. Shul, D.R. Shin, Properties of Cu, Ni, and V doped- LaCrO_3 interconnect materials prepared by pechini, ultrasonic spray pyrolysis and glycine nitrate processes for SOFC, *J. Electroceramics*. 17 (2006) 723–727. doi:10.1007/s10832-006-0473-1.
- [34] Y.-P. Fu, H.-C. Wang, Preparation and characterization of ceramic interconnect $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Cr}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}$) for IT-SOFCs, *Int. J. Hydrogen Energy*. 36 (2011) 747–754. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.10.057.
- [35] V. Nithya, R. Jacob Immanuel, S. Senthilkumar, C. Sanjeeviraja, I. Perelshtein, D. Zitoun, R. Kalai, Studies on the structural, electrical and magnetic properties of LaCrO_3 , $\text{LaCr}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$ and $\text{LaCr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ by sol–gel method, *Mater. Res. Bull.* 47 (2012) 1861–1868. doi:10.1016/j.materresbull.2012.04.068.
- [36] D. Papargyriou, J.T.S. Irvine, Nickel nanocatalyst exsolution from $(\text{La},\text{Sr})(\text{Cr},\text{M},\text{Ni})\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Mn},\text{Fe}$) perovskites for the fuel oxidation layer of Oxygen Transport Membranes, *Solid State Ionics*. 288 (2016) 120–123. doi:10.1016/j.ssi.2015.11.007.
- [37] F.C. Fonseca, E.N.S. Muccillo, R. Muccillo, D.Z. de Florio, Synthesis and Electrical Characterization of the Ceramic Anode $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) B483. doi:10.1149/1.2885099.

- [38] L.F.G. Setz, I. Santacruz, L. León-Reina, A.G. De La Torre, M.A.G. Aranda, S.R.H. Mello-Castanho, R. Moreno, M.T. Colomer, Strontium and cobalt doped-lanthanum chromite: Characterisation of synthesised powders and sintered materials, *Ceram. Int.* 41 (2015) 1177–1187. doi:10.1016/j.ceramint.2014.09.046.
- [39] A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Föhling, Roland Felix, Magnetic fluid hyperthermia (MFH): Cancer treatment with AC magnetic field induced excitation of biocompatible superparamagnetic nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.* 201 (1999) 413–419. doi:10.1016/S0304-8853(99)00088-8.
- [40] T. Neuberger, B. Schöpf, H. Hofmann, M. Hofmann, B. von Rechenberg, Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications: Possibilities and limitations of a new drug delivery system, *J. Magn. Magn. Mater.* 293 (2005) 483–496. doi:10.1016/j.jmmm.2005.01.064.
- [41] L. Thommy, O. Joubert, J. Hamon, M.T. Caldes, Impregnation versus exsolution: Using metal catalysts to improve electrocatalytic properties of LSCM-based anodes operating at 600 °C, *Int. J. Hydrogen Energy*. 1 (2016) 2–11. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.06.088.
- [42] M.R. Kosi, *Nanomaterials for Solid Oxide Fuel Cell Electrolytes and Reforming Catalysts*, University of St. Andrews, 2011.
- [43] J.T. White, I.E. Reimanis, J. Tong, J.R. O'Brien, A. Morrissey, Internal reduction of Ni²⁺ in ZrO₂ stabilized with 10 mol% Y₂O₃ examined with VSM and SQUID magnetometry, *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012) 4008–4014. doi:10.1111/j.1551-2916.2012.05441.x.
- [44] D. Neagu, J.T.S. Irvine, Perovskite Defect Chemistry as Exemplified by Strontium Titanate, in: *Compr. Inorg. Chem. II*, Elsevier, 2013: pp. 397–415. doi:10.1016/B978-0-08-097774-4.00421-6.
- [45] Y. Sun, J. Li, Y. Zeng, B.S. Amirkhiz, M. Wang, Y. Behnamian, J. Luo, A-site deficient perovskite: the parent for in situ exsolution of highly active, regenerable nano-particles as SOFC anodes, *J. Mater. Chem. A*. 3 (2015) 11048–11056. doi:10.1039/C5TA01733E.

- [46] W. Kobsiriphat, B.D. Madsen, Y. Wang, L.D. Marks, S.A. Barnett, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_{3-\delta}-\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ solid oxide fuel cell anodes: Ru precipitation and electrochemical performance, *Solid State Ionics*. 180 (2009) 257–264. doi:10.1016/j.ssi.2008.12.022.
- [47] R. Shiozaki, A.G. Andersen, T. Hayakawa, S. Hamakawa, K. Suzuki, M. Shimizu, K. Takehira, Partial oxidation of methane over a Ni/BaTiO_3 catalyst prepared by solid phase crystallization, *J. Chem. Soc. Trans.* 93 (1997) 3235–3242. doi:10.1039/a701383c.
- [48] B.D. Cullity, C.D. Graham, Introduction to magnetic materials, *Mater. Today*. 12 (2009) 45. doi:10.1016/S1369-7021(09)70091-4.
- [49] G.F. Goya, F.C. Fonseca, R.F. Jardim, R. Muccillo, N.L. V Carreño, E. Longo, E.R. Leite, Magnetic dynamics of single-domain Ni nanoparticles, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 6531–6533. doi:10.1063/1.1540032.
- [50] F.C. Fonseca, G.F. Goya, R.F. Jardim, R. Muccillo, N.L. V. Carreño, E. Longo, E.R. Leite, Superparamagnetism and magnetic properties of Ni nanoparticles embedded in SiO_2 , *Phys. Rev. B*. 66 (2002) 104406. doi:10.1103/PhysRevB.66.104406.
- [51] A.-H. Lu, E.L. Salabas, F. Schüth, Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application, *Angew. Chemie Int. Ed.* 46 (2007) 1222–1244. doi:10.1002/anie.200602866.
- [52] F.E. Luborsky, Development of Elongated Particle Magnets, *J. Appl. Phys.* 32 (1961) S171. doi:10.1063/1.2000392.
- [53] M.A. Martins, T. Trindade, Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico, *Quim. Nova*. 35 (2012) 1434–1446. doi:10.1590/S0100-40422012000700026.
- [54] M. Respaud, J.M. Broto, H. Rakoto, a R. Fert, L. Thomas, B. Barbara, M. Verelst, E. Snoeck, P. Lecante, A. Mosset, J. Osuna, T. Ould Ely, C. Amiens, B. Chaudret, Surface effects on the magnetic properties of ultrafine cobalt particles, *Phys. Rev. B*. 57 (1998) 2925–2935. doi:10.1103/PhysRevB.57.2925.

- [55] S. Chikazumi, S. Taketomi, M. Ukita, M. Mizukami, H. Miyajima, M. Setogawa, Y. Kurihara, Physics of magnetic fluids, *J. Magn. Magn. Mater.* 65 (1987) 245–251. doi:10.1016/0304-8853(87)90043-6.
- [56] A.K. Gupta, M. Gupta, Cytotoxicity suppression and cellular uptake enhancement of surface modified magnetic nanoparticles, *Biomaterials*. 26 (2005) 1565–1573. doi:10.1016/j.biomaterials.2004.05.022.
- [57] H. Bin Na, I.C. Song, T. Hyeon, Inorganic Nanoparticles for MRI Contrast Agents, *Adv. Mater.* 21 (2009) 2133–2148. doi:10.1002/adma.200802366.
- [58] D. Segal, Chemical synthesis of ceramic materials, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 1297–1305. doi:10.1039/a700881c.
- [59] A.N.S. Braga, R.R. Menezes, H.L. Lira, G.A. Neves, Síntese de mulita pelo processo sol-gel : Uma revisão da literatura, 2 (2014) 60–73.
- [60] M.. P. Pechini, Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same To Form a Capacitor, U.S. Pat. No. 3330697, 1967.
- [61] L.-W. Tai, P.A. Lessing, Modified resin–intermediate processing of perovskite powders: Part II. Processing for fine, nonagglomerated Sr-doped lanthanum chromite powders, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 511–519. doi:10.1557/JMR.1992.0511.
- [62] L. Tai, P.A. Lessing, Modified resin–intermediate processing of perovskite powders: Part I. Optimization of polymeric precursors, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 502–510. doi:10.1557/JMR.1992.0502.
- [63] A. Hernández-Jiménez, A.L. Ortiz, F. Sánchez-Bajo, C.A. Galán, Effects of composition and crystallite size on the accuracy of the Rietveld method in determining lattice parameters of polytypes in multiphase SiC ceramics, *Ceram. Int.* 38 (2012) 4285–4293. doi:10.1016/j.ceramint.2012.02.009.
- [64] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65–71. doi:10.1107/S0021889869006558.
- [65] B.D. Cullity, S.R. Stock, Elements of X-Ray Diffraction, Third Edit, Pearson

Education Limited, 2014.

- [66] Y. Zhong, D. Ping, X. Song, F. Yin, Determination of grain size by XRD profile analysis and TEM counting in nano-structured Cu, *J. Alloys Compd.* 476 (2009) 113–117. doi:10.1016/j.jallcom.2008.08.075.
- [67] R.F. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM*, Second Edi, Springer International Publishing, 2016.
- [68] R.F. Egerton, Physical principles of electron microscopy, *Mater. Today.* 8 (2005) 60. doi:10.1016/S1369-7021(05)71232-3.
- [69] S. Foner, Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer, *Rev. Sci. Instrum.* 30 (1959) 548. doi:10.1063/1.1716679.
- [70] R.W. Simmonds, Thermal physics: Quantum interference heats up, *Nature.* 492 (2012) 358–359. doi:10.1038/492358a.

APENDICE I

Tabela 7: Dados do refinamento Rietveld da amostra com composição LaCrO_3 após o tratamento térmico a 1300 °C.

LaCrO_3	Parâmetros de rede		
$R_{wp} = 7,25$; GOF = 2,1	a (Å)	b (Å)	c (Å)
LaCrO_3 (Pnma)	5,4801(51)	7,7594(76)	5,5163(47)
100% - R-Bragg = 5,797			

Tabela 8: Dados do refinamento Rietveld da amostra com composição $\text{La}(\text{Cr}_{0,95}\text{Ni}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ após tratamento térmico a 1300 °C.

$\text{La}(\text{Cr}_{0,95}\text{Ni}_{0,05})\text{O}_3$	Parâmetros de rede		
$R_{wp} = 6,37$; GOF = 1,98	a (Å)	b (Å)	c (Å)
LaCrO_3 (Pnma)	5,4816(62)	7,7622(87)	5,5166(54)
100 % - R-Bragg = 3,683			

Tabela 9: Dados do refinamento Rietveld da amostra com composição $\text{La}(\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$ após o tratamento térmico a 1300 °C.

$\text{La}(\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{O}_3$	Parâmetros de rede		
$R_{wp} = 6,12$; GOF = 1,93	a (Å)	b (Å)	c (Å)
LaCrO_3 (Pnma)	5,4816(57)	7,7629(80)	5,5162(53)
1000 % - R-Bragg = 3,485			

Tabela 10: Dados do refinamento Rietveld da amostra com composição $\text{La}(\text{Cr}_{0,85}\text{Ni}_{0,15})\text{O}_{3-\delta}$ após o tratamento térmico a 1300 °C.

$\text{La}(\text{Cr}_{0,85}\text{Ni}_{0,15})\text{O}_3$	Parâmetros de rede		
$R_{wp} = 5,9$; GOF = 1,9	a (Å)	b (Å)	c (Å)
LaCrO_3 (Pnma)	5,4816(68)	7,7637(95)	5,5159(66)
100 % - R-Bragg = 3,9			

Tabela 11: Dados do refinamento Rietveld da amostra com composição $(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})\text{CrO}_{3-\delta}$ após o tratamento térmico a 1000 °C.

$(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})\text{CrO}_3$	Parâmetros de rede		
$R_{\text{wp}} = 8,38$; $\text{GOF} = 3,26$	a (Å)	b (Å)	c (Å)
LaCrO_3 (Pnma)	5,474(54)	7,756(77)	5,51481(80)
100 % - R-Bragg = 5,39			

Tabela 12: Dados do refinamento Rietveld da amostra com composição $(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})(\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$ após o tratamento térmico a 1000 °C.

$(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})(\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{O}_3$	Parâmetros de rede		
$R_{\text{wp}} = 5,3$; $\text{GOF} = 1,76$	a (Å)	b (Å)	c (Å)
LaCrO_3 (Pnma)	5,4774(13)	7,7586(19)	5,5153(12)
97,39(24) % - R-Bragg = 2,597			
SrCrO_4 (P121n1)	7,104(28)	7,390(21)	6,781(20)
2,61(24) % - R-Bragg = 1,944		$\beta=103.48(4)^\circ$	

Tabela 13: Dados do refinamento Rietveld da amostra com composição $(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})(\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})\text{O}_{3-\delta}$ após o tratamento térmico a 1000 °C.

$(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})(\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})\text{O}_3$	Parâmetros de rede		
$R_{\text{wp}} = 6,89$; $\text{GOF} = 2,49$	a (Å)	b (Å)	c (Å)
LaCrO_3 (Pnma)	5,4760(32)	7,7591(45)	5,5153(28)
100 % - R-Bragg = 3,255			

Tabela 14: Dados do refinamento Rietveld da amostra com composição $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})\text{CrO}_{3-\delta}$ após o tratamento térmico a 1000 °C.

$(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})\text{CrO}_3$	Parâmetros de rede		
$R_{\text{wp}} = 7,82$; $\text{GOF} = 2,64$	a (Å)	b (Å)	c (Å)
LaCrO_3 (Pnma)	5,4731(30)	7,7557(43)	5,5140(28)
97,17(42) % - R-Bragg = 3,527			
SrCrO_4 (P121n1)	7,091(25)	7,391(21)	6,772(22)
2,83(42) % - R-Bragg = 4,039		$\beta=103.34(4)^\circ$	

Tabela 15: Dados do refinamento Rietveld da amostra com composição $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})(\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$ após o tratamento térmico a 1000 °C.

$(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})(\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{O}_3$ $R_{\text{wp}} = 8,01$; $\text{GOF} = 3,06$	Parâmetros de rede		
	a (Å)	b (Å)	c (Å)
LaCrO ₃ (Pnma) 100 % - R-Bragg = 2,807	5,4749(47)	7,7577(72)	5,5153(44)

Tabela 16: Dados do refinamento Rietveld da amostra com composição $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})(\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})\text{O}_{3-\delta}$ após o tratamento térmico a 1000 °C.

$(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})(\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})\text{O}_3$ $R_{\text{wp}} = 6,35$; $\text{GOF} = 2,31$	Parâmetros de rede		
	a (Å)	b (Å)	c (Å)
LaCrO ₃ (Pnma) 94,31(40) % - R-Bragg = 2,08	5,4765(26)	7,7585(39)	5,5145(25)
SrCrO ₄ (P121n1) 5,69(40) % - R-Bragg = 2,834	7,094(17)	7,393(14) $\beta = 103.24(2)^\circ$	6,769(14)

Tabela 17: Dados do refinamento Rietveld da amostra com composição $(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_{0,8}\text{CrO}_{3-\delta}$ após o tratamento térmico a 1300 °C.

$(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_{0,8}\text{CrO}_3$ $R_{\text{wp}} = 6,44$; $\text{GOF} = 2,03$	Parâmetros de rede		
	a (Å)	b (Å)	c (Å)
LaCrO ₃ (Pnma) 100 % - R-Bragg = 2,069	5,4643(69)	7,770(10)	5,5042(67)

Tabela 18: Dados do refinamento Rietveld da amostra com composição $(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_{0,8}(\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$ após o tratamento térmico a 1300 °C.

$(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_{0,8}(\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{O}_3$ $R_{\text{wp}} = 6,01$; $\text{GOF} = 1,8$	Parâmetros de rede		
	a (Å)	b (Å)	c (Å)
LaCrO ₃ (Pnma) 100 % - R-Bragg = 2,589	5,4650(53)	7,7655(81)	5,5061(49)

Tabela 19: Dados do refinamento Rietveld da amostra com composição $(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_{0,8}(\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})\text{O}_{3-\delta}$ após o tratamento térmico a 1300 °C.

$(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_{0,8}(\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})\text{O}_3$ $R_{\text{wp}} = 6,82$; $\text{GOF} = 1,81$	Parâmetros de rede		
	a (Å)	b (Å)	c (Å)
LaCrO ₃ (Pnma) 94,88(42) % - R-Bragg = 3,243	5,4688(41)	7,7524(59)	5,5113(38)
NiO (Fm-3m) 5,12(42) % - R-Bragg = 2,957	4,1789(75)	-	-

Tabela 20: Dados do refinamento Rietveld da amostra com composição $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,8}\text{CrO}_{3-\delta}$ após o tratamento térmico a 1300 °C.

$(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,8}\text{CrO}_3$ $R_{\text{wp}} = 7,37$; $\text{GOF} = 1,7$	Parâmetros de rede		
	a (Å)	b (Å)	c (Å)
LaCrO ₃ (Pnma) 100 % - R-Bragg = 5,024	5,4598(57)	7,7671(81)	5,500(55)

Tabela 21: Dados do refinamento Rietveld da amostra com composição $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,8}(\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$ após o tratamento térmico a 1300 °C.

$(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,8}(\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{O}_3$ $R_{\text{wp}} = 7,63$; $\text{GOF} = 1,82$	Parâmetros de rede		
	a (Å)	b (Å)	c (Å)
LaCrO ₃ (Pnma) 96,24(70) % - R-Bragg = 4,742	5,4686(54)	7,7534(78)	5,5079(50)
NiO (Fm-3m) 3,76(70) % - R-Bragg = 3,083	4,179(34)	-	-

Tabela 22: Dados do refinamento Rietveld da amostra com composição $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,8}(\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})\text{O}_{3-\delta}$ após o tratamento térmico a 1300 °C.

$(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,8}(\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})\text{O}_3$ $R_{\text{wp}} = 7,16$; $\text{GOF} = 1,81$	Parâmetros de rede		
	a (Å)	b (Å)	c (Å)
LaCrO ₃ (Pnma) 93,69(43) % - R-Bragg = 3,666	5,4685(47)	7,7509(74)	5,5075(47)
NiO (Fm-3m) 6,31(43) % - R-Bragg = 2,827	4,1797(70)	-	-

Tabela 23: Dados do refinamento Rietveld da amostra com composição LaCrO_3 após o tratamento térmico de redução a 800 °C.

LaCrO_3 reduzido	Parâmetros de rede		
$R_{wp} = 5,9$; GOF = 2,5	a (Å)	b (Å)	c (Å)
LaCrO_3 (Pnma)	5,4815(65)	7,7597(92)	5,5165(59)
100% - R-Bragg = 5,159			

Tabela 24: Dados do refinamento Rietveld da amostra com composição $\text{La}(\text{Cr}_{0,95}\text{Ni}_{0,05})\text{O}_{3-\delta}$ após o tratamento térmico de redução a 900 °C.

$\text{La}(\text{Cr}_{0,95}\text{Ni}_{0,05})\text{O}_3$	Parâmetros de rede		
$R_{wp} = 7,37$; GOF = 1,95	a (Å)	b (Å)	c (Å)
LaCrO_3 (Pnma)	5,4812(81)	7,7658(12)	5,5200(78)
100 % - R-Bragg = 4,28			

Tabela 25: Dados do refinamento Rietveld da amostra com composição $\text{La}(\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$ após o tratamento térmico de redução a 900 °C.

$\text{La}(\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{O}_3$	Parâmetros de rede		
$R_{wp} = 8,81$; GOF = 2,23	a (Å)	b (Å)	c (Å)
LaCrO_3 (Pnma)	5,4809(75)	7,7675(11)	5,5218(69)
100 % - R-Bragg = 4,834			

Tabela 26: Dados do refinamento Rietveld da amostra com composição $\text{La}(\text{Cr}_{0,85}\text{Ni}_{0,15})\text{O}_{3-\delta}$ após o tratamento térmico de redução a 900 °C.

$\text{La}(\text{Cr}_{0,85}\text{Ni}_{0,15})\text{O}_3$	Parâmetros de rede		
$R_{wp} = 8,69$; GOF = 2,25	a (Å)	b (Å)	c (Å)
LaCrO_3 (Pnma)	5,4800(99)	7,7689(14)	5,5221(91)
1000 % - R-Bragg = 4,428			

Tabela 27: Dados do refinamento Rietveld da amostra com composição $(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})\text{CrO}_{3-\delta}$ após o tratamento térmico de redução a 800 °C.

$(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})\text{CrO}_3$ reduzido	Parâmetros de rede		
$R_{\text{wp}} = 6,13$; GOF = 2,59	a (Å)	b (Å)	c (Å)
LaCrO ₃ (Pnma)	5,4670(28)	7,7502(41)	5,5122(26)
100 % - R-Bragg = 3,424			

Tabela 28: Dados do refinamento Rietveld da amostra com composição $(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})(\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$ após o tratamento térmico de redução a 800 °C.

$(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})(\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{O}_3$ reduzido	Parâmetros de rede		
$R_{\text{wp}} = 4,88$; GOF = 1,89	a (Å)	b (Å)	c (Å)
LaCrO ₃ (Pnma)	5,4714(31)	7,7523(44)	5,5108(33)
45,7(14) % - R-Bragg = 2,255			
LaCrO ₃ (R-3cR)	5,4601(15)	-	-
54,3(14) % - R-Bragg = 1,675	$\alpha=60,6(2)$		

Tabela 29: Dados do refinamento Rietveld da amostra com composição $(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})(\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})\text{O}_{3-\delta}$ após o tratamento térmico de redução a 800 °C.

$(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})(\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})\text{O}_3$ reduzido	Parâmetros de rede		
$R_{\text{wp}} = 8,9$; GOF = 3,2	a (Å)	b (Å)	c (Å)
LaCrO ₃ (Pnma)	5,4661(30)	7,7536(45)	5,5140(29)
100 % - R-Bragg = 4,11			

Tabela 30: Dados do refinamento Rietveld da amostra com composição $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})\text{CrO}_{3-\delta}$ após o tratamento térmico de redução a 800 °C.

$(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})\text{CrO}_3$ reduzido	Parâmetros de rede		
$R_{\text{wp}} = 8,56$; GOF = 3,04	a (Å)	b (Å)	c (Å)
LaCrO ₃ (Pnma)	5,4656(45)	7,7515(67)	5,5083(43)
100 % - R-Bragg = 2,343			

Tabela 31: Dados do refinamento Rietveld da amostra com composição $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})(\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$ após o tratamento térmico de redução a 800 °C.

$(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})(\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{O}_3$ reduzido	Parâmetros de rede		
$R_{\text{wp}} = 5,31$; GOF = 1,74	a (Å)	b (Å)	c (Å)
LaCrO ₃ (Pnma) 26,8(11) % - R-Bragg = 1,37	5,4626(37)	7,7576(50)	5,4964(40)
LaCrO ₃ (R-3cR) 73,2(11) % - R-Bragg = 0,726	5,4559(10) $\alpha=60,5(2)$	-	-

Tabela 32: Dados do refinamento Rietveld da amostra com composição $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})(\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})\text{O}_{3-\delta}$ após o tratamento térmico de redução a 800 °C.

$(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})(\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})\text{O}_3$ reduzido	Parâmetros de rede		
$R_{\text{wp}} = 7,98$; GOF = 2,67	a (Å)	b (Å)	c (Å)
LaCrO ₃ (Pnma) 100 % - R-Bragg = 2,93	5,4624(40)	7,7672(59)	5,5058(40)

Tabela 33: Dados do refinamento Rietveld da amostra com composição $(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_{0,8}\text{CrO}_{3-\delta}$ após o tratamento térmico de redução a 800 °C.

$(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_{0,8}\text{CrO}_3$ reduzido	Parâmetros de rede		
$R_{\text{wp}} = 9,63$; GOF = 3,22	a (Å)	b (Å)	c (Å)
LaCrO ₃ (Pnma) 100 % - R-Bragg = 5,364	5,4634(43)	7,7677(62)	5,5074(42)

Tabela 34: Dados do refinamento Rietveld da amostra com composição $(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_{0,8}(\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$ após o tratamento térmico de redução a 800 °C.

$(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_{0,8}(\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{O}_3$ reduzido	Parâmetros de rede		
$R_{\text{wp}} = 7,91$; GOF = 2,45	a (Å)	b (Å)	c (Å)
LaCrO ₃ (Pnma) 100 % - R-Bragg = 4,974	5,4686(25)	7,7515(37)	5,5126(24)

Tabela 35: Dados do refinamento Rietveld da amostra com composição $(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_{0,8}(\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})\text{O}_{3-\delta}$ após o tratamento térmico de redução a 800 °C.

$(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_{0,8}(\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})\text{O}_3$ reduzido	Parâmetros de rede		
$R_{\text{wp}} = 6,98$; GOF = 2,49	a (Å)	b (Å)	c (Å)
LaCrO ₃ (Pnma)	5,4678(21)	7,7471(30)	5,5114(19)
98,14(26) % - R-Bragg = 4,296			
Ni (Fm-3m)	3,5268(10)	-	-
1,86(26) % - R-Bragg = 2,116			

Tabela 36: Dados do refinamento Rietveld da amostra com composição $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,8}\text{CrO}_{3-\delta}$ após o tratamento térmico de redução a 800 °C.

$(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,8}\text{CrO}_3$ reduzido	Parâmetros de rede		
$R_{\text{wp}} = 8,44$; GOF = 2,49	a (Å)	b (Å)	c (Å)
LaCrO ₃ (Pnma)	5,4553(48)	7,7592(69)	5,4999(46)
100 % - R-Bragg = 3,609			

Tabela 37: Dados do refinamento Rietveld da amostra com composição $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,8}(\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$ após o tratamento térmico de redução a 800 °C.

$(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,8}(\text{Cr}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})\text{O}_3$ reduzido	Parâmetros de rede		
$R_{\text{wp}} = 9,85$; GOF = 2,69	a (Å)	b (Å)	c (Å)
LaCrO ₃ (Pnma)	5,5015(59)	7,7545(87)	5,4560(56)
98,60(72) % - R-Bragg = 6,504			
Ni (Fm-3m)	3,523(15)	-	-
1,40(72) % - R-Bragg = 1,168			

Tabela 38: Dados do refinamento Rietveld da amostra com composição $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,8}(\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})\text{O}_{3-\delta}$ após o tratamento térmico de redução a 800 °C.

$(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,8}(\text{Cr}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})\text{O}_3$ reduzido	Parâmetros de rede		
$R_{\text{wp}} = 9,23$; $\text{GOF} = 2.66$	a (Å)	b (Å)	c (Å)
LaCrO ₃ (Pnma)			
97,81(43) % - R-Bragg = 6,445	5,4611(49)	7,7493(80)	5,5054(50)
Ni (Fm-3m)			
2,19(43) % - R-Bragg = 1,603	3,533(13)	-	-