

"Planeta Água: a cultura oceânica para enfrentar as mudanças climáticas no meu território"



XII Semana de Ciência e Tecnologia
SECT ICE
20 a 23 de Outubro de 2025

Realização:



Análise combinada de difração de Raio X e caracterização óptica da perovskita de NdAlO_3 produzida via síntese verde.

Pedro Victor da Silva Braga^{1*}, Dayane Izabelita Santos Lacerda¹, Sérgio Michielon de Souza¹, Daniela Menegon Trichês¹

¹Universidade Federal do Amazonas, Departamento de Física de Materiais, Laboratório de Materiais

* victor.braga@ufam.edu.br

Palavras-Chave: mecanossíntese, perovskita, difração de raio-X.

Introdução

A síntese de perovskitas de terras raras (lantanídeos) têm sido amplamente estudadas para a aplicação em novas tecnologias, como células solares, fotocatalisadores e materiais eletrônicos. Os elementos terras raras em específico são utilizados devido sua abundância relativa na crosta terrestre. Essas aplicações derivam das propriedades do material, que variam conforme sua composição química e podem ser influenciadas pelo método de síntese. As perovskitas são uma classe de materiais com uma estrutura cristalina específica, geralmente descritas pela fórmula ABX_3 , onde A e B são cátions de diferentes tamanhos e X é um ânion, geralmente oxigênio ou halogênio. No caso deste trabalho, a mostra de NdAlO_3 , é formada pelos cátions de Neodímio (A) e Alumínio (B), e os ânions de oxigênio (X).^{1,3}

Dentre os diversos aluminatos de lantanídeos, o NdAlO_3 em particular é interessante devido suas propriedades luminescentes dos íons de Nd^{3+} , sendo promissor para o desenvolvimento de lasers. O aluminato de Neodímio também é caracterizado por sua baixa perda dielétrica e constante dielétrica moderada, sendo um material promissor para substrato de aplicações eletrônicas de micro-ondas. Além do estudo em aplicações em filmes de supercondutores de alta temperatura e propriedades magnéticas.^{2,3}

Convencionalmente, a reação em estado sólido a temperatura $\geq 1000^\circ\text{C}$ entre óxidos ou carbonatos e Nd e Al é empregada para sintetizar NdAlO_3 , como por exemplo na pesquisa de HARILAL *et al.* (2014), onde a síntese é feita através de combustão, porém o método de síntese destacado no artigo, apresenta características de pó ruins, como engrossamento das partículas, tempo de processamento longo, e menor pureza do pó devido à mistura inicial não homogênea e alta temperatura de processamento. Os nanocristais de NdAlO_3 já foram preparados por processos químicos úmidos usando métodos sol-gel e de combustão. Devido a estas características indesejadas da síntese de combustão dentre outras técnicas de síntese utilizada, surgem, desta forma, diversas oportunidades para utilizar processo de síntese mais sustentáveis, como a mecanossíntese.¹

O objetivo deste trabalho é obter um pó monofásico através de síntese mecânica de alta energia, caracterizar estruturalmente por difração de raio X (XRD) e caracterizar opticamente por espectroscopia no Ultravioleta e visível (UV-Vis). Após o tratamento térmico, as amostras serão novamente submetidas a ensaios de XRD.

Material e Métodos

Duas partes estequiométricas de óxido de Neodímio (Nd_2O_3) e alumínio metálico (Al) com pureza de 99,9%, da marca Acros, foram seladas em um jarro de aço inoxidável junto a 5 esferas de aço (numa relação bola pó de 4:1), sob atmosfera ambiente. O material foi submetido à moagem mecânica em um moinho vibracional SPEX 8000. Foram realizadas medidas de difração de raios-X (XRD) *ex situ*, alternadamente em um equipamento Empyrean Panalytical (Holanda) no modo de reflexão, utilizando radiação Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Essas medidas permitirão acompanhar a cinética de evolução estrutural da amostra até que seja atingido um equilíbrio dinâmico estável.

Todos os difratogramas obtidos foram refinados pelo Método de Rietveld para a extração das informações microestruturais, utilizando a função de perfil pseudo-Voigt modificada de Thompson-Cox-Hastings, implementada no software GSAS.

O material foi calcinado à 700°C durante 3 horas conforme o trabalho de pesquisa de REBELO *et al.* (2025).

Em seguida, a amostra foi submetida a um espectrômetro faixa UV/Visível 190~1100 nanômetros Bivolt, onde um feixe de luz monocromático é incidido na amostra, que anteriormente foi diluída em um solvente, no caso desta pesquisa, água destilada, e está contida em uma cubeta de quartzo. Ao absorver fótons de UV-Vis, os elétrons de valência das moléculas na amostra são promovidos de um estado de energia fundamental de energia para um estado de maior energia. O método de Tauc foi utilizado para estimar o Band Gap.

Resultados parciais e Discussão

A Figura 1 mostra a evolução estrutural da amostra em função do tempo de moagem. Observa-se que o Al é rapidamente consumido nas primeiras horas de moagem. A fase desejada, NdAlO_3 nucleia em 3h e cresce durante o decorrer da moagem. Em 10h de moagem, os picos alargados indicam um material nanocristalino com alta deformação estrutural. O tratamento térmico consolida a reação sólida e cristaliza qualquer fração amorfa remanescente, conduzindo a um pó monofásico de NdAlO_3 .

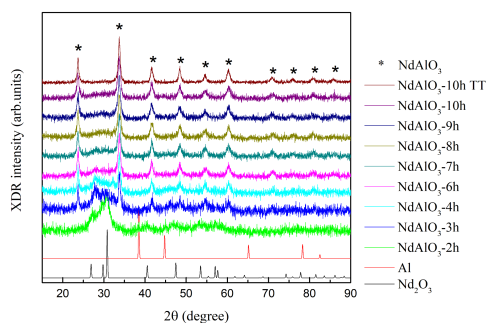


Figura 1. Evolução da amostra

A Figura 2 mostra a identificação da fase formada em 10h de moagem tratada termicamente. A indexação dos picos dos correspondem a perovskita NdAlO_3 presente no banco de dados ICSD #10333.

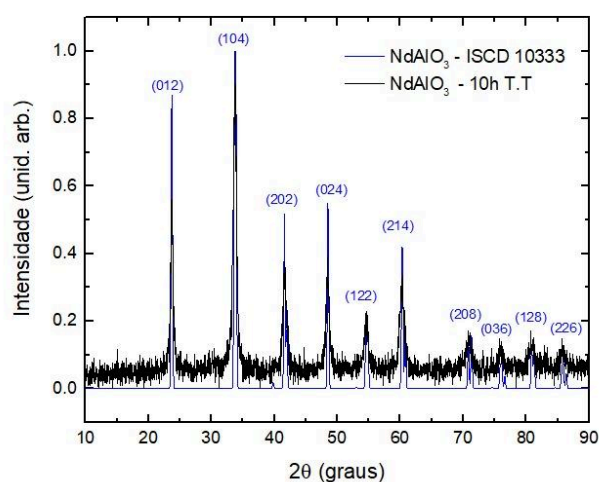


Figura 2. Índices de Miller da fase final calcinado a 700°C .

Os índices de Miller foram importante para localizar os parâmetros de rede da amostra e comparar com a literatura já existente, contribuindo para a identificação da célula unitária que o constitui, além de permitirem analisar quantitativamente e facilitar a compreensão da estrutura, juntando-se posteriormente com o refinamento de Rietveld.

A espectroscopia de Uv-Vis, para a obtenção das características ópticas é mostrado na Figura 3.

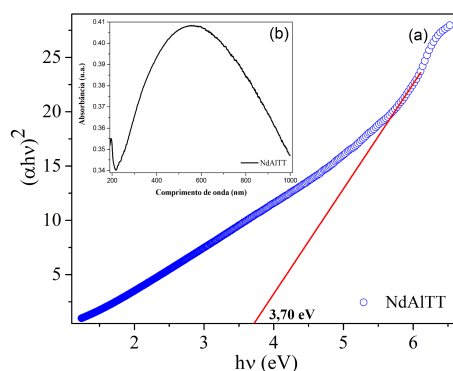


Figura 3. (a) O gráfico de Tauc usado para calcular o band gap e (b) Espectros de absorvância UV-Vis da amostra NdAlO_3TT

A Figura 3 mostra o gráfico de Tauc usado para estimar o band gap, com inserção mostrando espectro de absorção UV-Vis do NdAlO_3TT . Esses resultados fornecem insights cruciais sobre o potencial optoeletrônico e fotocatalítico dos materiais.

O gráfico de Tauc da amostra $\text{NdAlO}_3\text{T.T}$. indica transição direta permitida. Os dados experimentais exibem um trecho linear de absorção cuja extrapolação ao eixo de energia fornece $E_g \approx 3,70$ eV. O espectro UV-Vis na Figura 3(b) mostra uma absorção ampla no visível ($\sim 400\text{--}800$ nm), atribuída às características do Nd^{3+} — transições intra-4f e, possivelmente, bandas de transferência de carga típicas de aluminatos. Na região do infravermelho, observa-se um decaimento gradual da absorção, compatível com transições f-f do Nd^{3+} . Assim, o valor $E_g \approx 3,7$ eV é consistente, embora possa diferir dos valores reportados por Marezio et al. (2002).

Conclusões

O material foi formado após 10h de moagem mecânica de alta energia.

A calcinação foi importante para o relaxamento da amostra e definição dos picos.

A espectroscopia ultravioleta-visível nos permitiu a análise das características ópticas do aluminato de Neodímio, e na amostra estudada foi encontrado um Band Gap de 3,7 eV, configurando um material isolante.

Agradecimentos

CNPQ pelo suporte financeiro e, ao LabMat pelo desenvolvimento e o LAMESP pela ajuda com uma das caracterizações

Referências

- [1] HARILAL, Midhun *et al.* Electrical and optical properties of NdAlO_3 synthesized by an optimized combustion process. *Materials characterization*, v. 90, p. 7–12, 2014.
- [2] ALSOBHI, B. O. First-principles calculations to investigate structural, electronic, magnetic, optical, mechanical and thermoelectric properties of rare-earth aluminate perovskite XAlO_3 (X = Ce, Nd, Gd) compounds. *Materials chemistry and physics*, v. 301, n. 127691, p. 127691, 2023.
- [3] MACIEL, Glauco S. *et al.* Red photoluminescence in NdAlO_3 crystalline ceramic powders prepared by combustion synthesis. *Chemical physics letters*, v. 465, n. 4–6, p. 258–260, 2008.
- [4] REBELO, Querem Hapuke Felix *et al.* The role of mechanochemistry and heat treatments in shaping the magnetic and optical behavior of NdFeO_3 . *Ceramics international*, 2025.
- [5] Marezio, M.; Dernier, P.D.; Remeika, J.P. The crystal structures of orthorhombic SmAlO_3 and of trigonal NdAlO_3 . *Journal of Solid State Chemistry*, v4, p. 11-19, 2002.