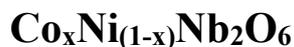




Análise por DRX da influência da substituição Ni-Co no sistema



XRD analysis of the influence of Ni-Co substitution on the system $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$

Guilherme Airam Henz Ferreira Dias*, Paulo Willian C. Sarvezuk†

RESUMO

Sólidos cristalinos constituem um universo de infinitas, mas previsíveis, opções. Com diferentes tipos de aplicações para cada tipo de rede e material que ela é composta, cristalografia é um ramo de investimento e evolução em quesitos do estudo de materiais para os mais diversos tipos de funções. Caracterizando essa possível mudança no sistema, a substituição dos átomos de Níquel por Cobalto na família de amostras influencia em diversos fatores nas redes, onde o estudo é focalizado em observar as mudanças estruturais da célula unitária e, conseqüentemente, seu impacto na rede cristalina da família de amostragem, tendo como objetivo principal a constatação da alteração do volume. As amostras sólidas possuem uma estrutura nas quais os parâmetros de rede estão diretamente relacionados com a substituição química realizada, segundo a Lei de Vegard. Tais alterações foram observadas a partir da Difração de raios X, refinados a partir do Método de Rietveld com o apoio de programas derivados do FullProf Suite.

Palavras-chave: Cobalto, Nióbio, Difração de raios X, Volume, Lei de Vegard

ABSTRACT

Crystalline solids constitute a universe of infinite but predictable options. With different types of applications for each type of network and material that it is composed of, the crystallography is a branch of investment and evolution in terms of the study of materials for the most diverse types of functions. Characterizing this possible change in the system, the replacement of Nickel atoms by Cobalt in the sample family influences several factors in the lattices, where the study is focused on observing the structural changes of the unit cell and, consequently, its impact on the crystal lattice of the family. of sampling, with the main objective of verifying the change in volume. Solid samples have a structure in which the network parameters are directly related to the chemical substitution performed, according to Vegard's Law. Such alterations were observed from the X-Rays Diffraction, refined from the Rietveld Method with the support of programs derived from FullProf Suite.

Keywords: Cobalt, Niobium, X-Rays Diffraction, Volume, Vegard's Law

1 INTRODUÇÃO

Sólidos podem ser classificados de duas maneiras: Cristalinos ou Amorfos. Diferentemente dos Amorfos, os Cristalinos são caracterizados pela sua organização espacial, sendo isso algo complexo, onde sua forma (tamanho dos átomos e geometria molecular), além das forças provenientes das ligações interatômicas impactam diretamente em suas características. Essa organização pode ser chamada de “Reticulado Cristalino” ou “Rede Cristalina”, onde um conjunto infinito de átomos podem ser descritos a partir de um pequeno conjunto que se repete em uma determinada periodicidade, sendo este então a “Célula Unitária” da Rede.

Uma célula unitária é representada por um paralelepípedo que é descrito por seis parâmetros, sendo estes denominados “Parâmetros de Rede”: a , b e c que determinam o comprimento das três arestas e α , β e γ , que determinam o ângulo dessas três arestas. Existem apenas sete possíveis combinações de parâmetros de rede, formando sete estruturas, mas existem catorze possibilidades dentro dessas estruturas que podem descrever uma rede cristalina.



Uma generalização possível que pode ser aplicada diretamente nos parâmetros de rede de uma célula unitária é a Lei de Vegard, que assume que a variação nos parâmetros de rede das células unitárias é governada puramente pelo tamanho desses mesmos átomos. (REY & MUCCILLO, 2002)

Uma das maneiras de avaliar as questões dos parâmetros de rede é através da difração dos raios x (DRX). Ao utilizar a DRX como ferramenta, uma precaução necessária é a utilização do feixe apropriado para cada tipo de amostra. Os Raios X são ondas eletromagnéticas que possuem comprimento de onda da ordem de ângstrom (Å), que é da mesma ordem de grandeza dos parâmetros de rede de uma estrutura cristalina e que também é a condição necessária para tal fenômeno. Porém, ao tratar-se uma gama tão aberta à valores tão pequenos, para resultados de alta precisão, é necessário utilizar, dentro da gama dos Raios X, o feixe do comprimento de onda mais próximo possível em relação à amostra.

A técnica de Rietveld, que foi desenvolvida por Hugo Rietveld no fim da década de 60 e que só começou a ser utilizada uma década mais tarde diante da constatação de que o método considera todos os conjuntos dos picos além de levar em conta os detalhes dos mesmos além de conseguir, de uma forma qualificada, separar as contribuições dos picos superpostos, é o modo mais indicado para o refinamento estrutural das substâncias cristalinas. (KINAST, 2000)

Como instrumentos de refinamentos, o programa base utilizado foi o FullProff Suite (FP_Suite), um programa criado a partir de um conglomerado de programas voltados para a área da cristalografia, desenvolvidos principalmente para as análises de Rietveld.

Ao fim do processo, ocorre então a coleta dos dados resultantes e a comparação dos valores apresentados dentre as amostras com os valores iniciais e também a tabulação dos erros individuais e seus resultados, onde seria possível constatar a aplicação da Lei de Vegard.

2 MÉTODO

Amostras de CoNb_2O_6 , NiNb_2O_6 e membros da família provenientes da substituição no sistema $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ foram preparadas para a análise e seus parâmetros confirmados pela base de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). Para o refinamento, teve-se como programas utilitários o FP_Suite e seus derivados, como WinPlotr, Fullprof e EdPcr. Com os dados da base aplicados no programa, teve-se então o início do processo de refinamento via método de Rietveld, com os parâmetros puros, a seguinte ordem é utilizada como base para o refinamento.

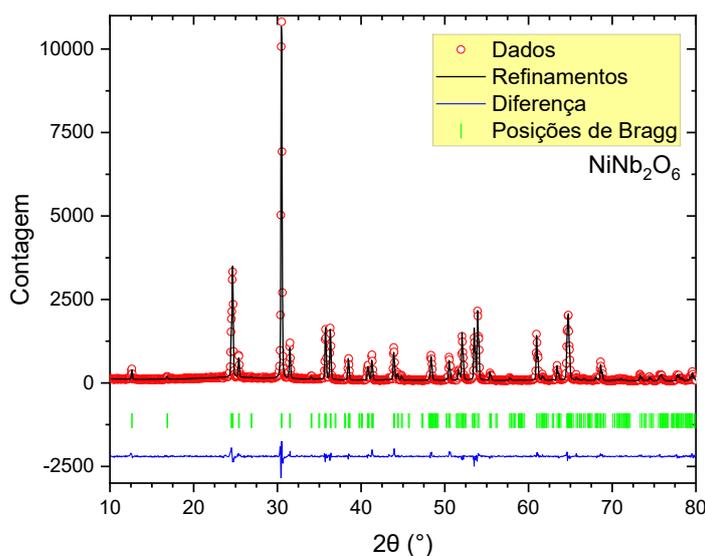
Zero [zero da escala 2θ]; **Scale**; **Parâmetros de Rede** [codificados como a, b e c]; **Formato dos Picos** [codificados como U, V e W - parâmetros de largura de linha à meia altura para o comprimento de onda $K\alpha$]; **Shape** [código guia para o formato dos picos]; **Box** [que é o dado que quantifica a média das vibrações do sistema]; **Biso** [fator de vibração individual de cada átomo]; **Pontos de Background** [pontos que, inseridos manualmente, definiram uma linha de base a ser seguida pelo programa]; **Asy1 & Asy2** [parâmetros de assimetria]; **X**; **Posições atômicas de cada átomo individual**; **Posições atômicas de cada parte substituído no sistema**;

Onde cada refinamento era avaliado ou não como “apropriado” de acordo com seus valores apresentados e comparados com “ideias teóricas”, onde o chamado χ^2 foi declarado como base. Conforme o refinamento vai prosseguindo e as análises sendo feitas, é tendência desse fator ir diminuindo e com isso têm-se certeza de que os parâmetros vão sendo refinados corretamente. Cada amostra é então refinada desta tal maneira e então, há a tabulação e comparação destes dados diretamente do arquivo. sum emitido pelo programa.

3 RESULTADOS

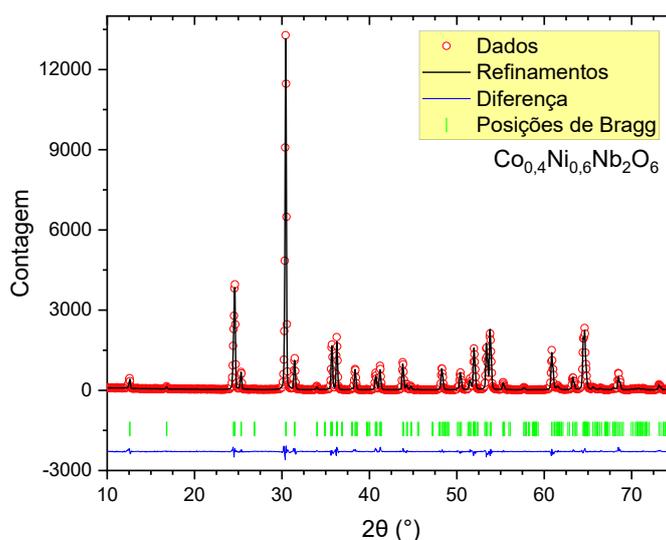
Ao fim de cada refinamento, os gráficos dados pelo WinPlotr são então importados e interpretados pelo Origin, um programa para interpretação e formulação de gráficos de níveis apropriados para o refinamento, onde o resultado de cada um encontra-se abaixo:

Figura 1 – Refinamento do NiNb_2O_6



Fonte: Autoria própria (2021).

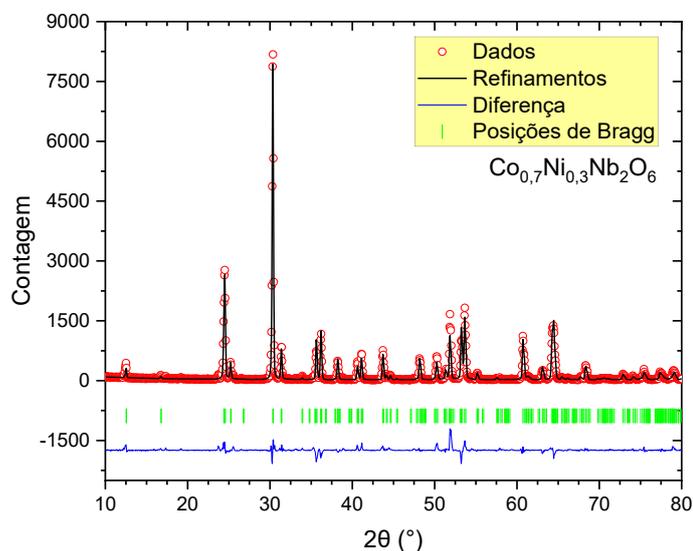
Figura 2 – Refinamento do $\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{Nb}_2\text{O}_6$





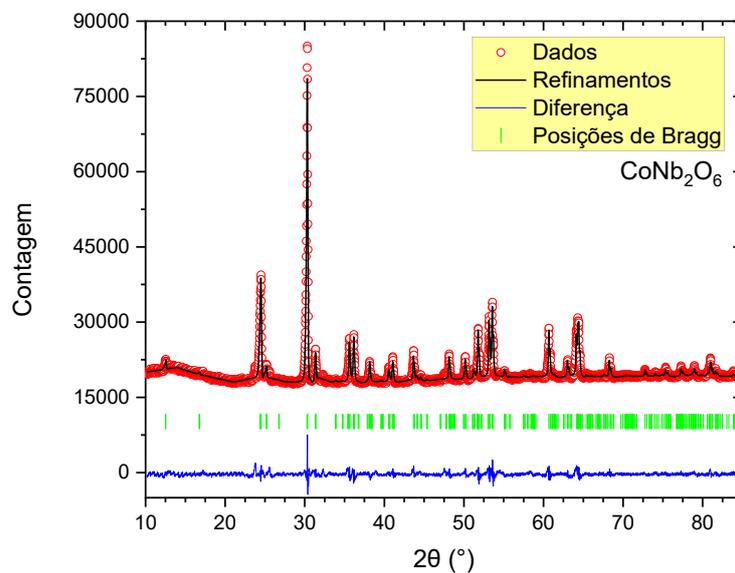
Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 3 – Refinamento do $\text{Co}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{Nb}_2\text{O}_6$



Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 4 – Refinamento do CoNb_2O_6



Fonte: Autoria própria (2021).

Com os parâmetros avaliativos do refinamento, como o χ^2 final, o Bragg *R-factor*, o *RF-factor* e o volume de cada “célula” que é o dado principal utilizado para a conclusão. Há então a tabelação dos



valores de volume celular de cada amostra e é feita a relação de acordo com cada parte de presença de Cobalto da mesma e então a comparação dos valores obtidos de cada.

Tabela 1 – Sumário dos erros de cada amostra

Erros\Amostras	Ni ₁	Co _{0,4} Ni _{0,6}	Co _{0,7} Ni _{0,3}	Co ₁
ChiQuadrado	2,14	2,25	4,85	6,50
Bragg R-Factor	5,24	3,55	9,58	6,76
RF-Factor	5,05	3,50	7,09	9,45

Fonte: Autoria própria (2021).

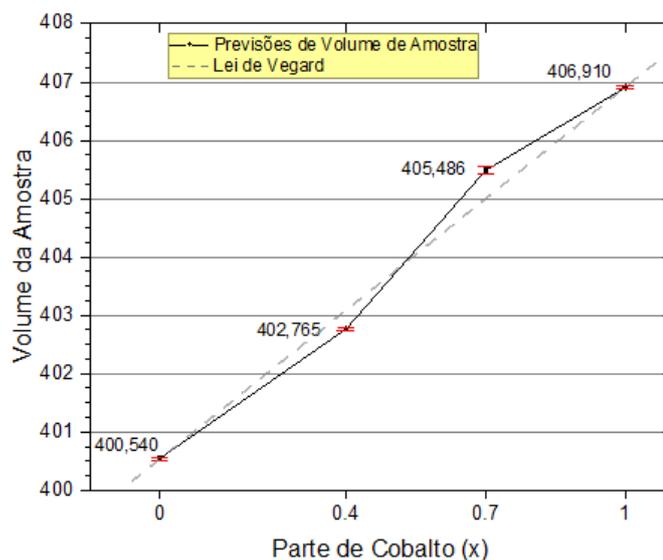
E também o valor utilizado como referência do impacto da substituição Ni-Co no sistema: O volume de cada célula.

Tabela 2 – Comparação do Volume relacionado a % de Cobalto na Amostra

Parte de Cobalto	Volume	Erro Associado
0	400,540	0,029
0,4	402,765	0,030
0,7	405,486	0,054
1	406,910	0,027

Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 6 – Lei de Vegard



Fonte: Autoria própria (2021).

4 CONCLUSÃO

A lei de Vegard assume que a variação nos parâmetros de rede da célula unitária de acordo com a composição é governada apenas pelos tamanhos dos átomos ativos, situação esta que o programa,



através do refinamento de Rietveld com o comando do FullProf, têm-se então a constatação da alteração do volume de acordo com a substituição do níquel por cobalto no sistema.

5 AGRADECIMENTOS

Agradeço à Fundação Araucária pela disponibilização da bolsa à pesquisa, juntamente com a instituição de ensino UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná e ao meu Professor Orientador Paulo Willian C. Sarvezuk pela oportunidade e apoio neste estudo.

6 REFERÊNCIAS

- Estrutura dos Sólidos Cristalinos. **eDisciplinas USP**, São Paulo. 2014. Disponível em: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/214452/mod_resource/content/1/PMT3100_Aula02_2014_2.pdf. Acesso em: 14 de set. de 2021.
- KHATTAK, C. P.; COX, D. E. **Profile analysis of X-ray powder diffractometer data: structural refinement of La_{0.75}Sr_{0.25}CrO₃**. Journal of Applied Crystallography, vol. 10, pp. 405-411, 1977.
- KINAST, Éder Julio. **Refinamento Estrutural com o Método Rietveld: Implementação e Ensaios com o programa fullprof**. Tese (Mestrado em Física) - Faculdade de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2000.
- LOUZADA, Mauro Zampieri; BIGANSOLLI, Antonio Renato. **Uso da Técnica de Difração de Raios X: Caracterização Microestrutural de Bauxita por Difração de Raios X**. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 8. 2017
- MALMROS, G.; THOMAS, J.O. **Least-squares structure refinement based on profile analysis of powder film intensity data measured on an automatic microdensitometer**. Journal of Applied Crystallography, vol. 10, pp. 7-11, 1977.
- MUNSIE, T. J. S. et al. **Neutron diffraction and μ SR studies of two polymorphs of nickel niobate NiNb₂O₆**. Departamento de Física e Astronomia, McMaster University, Hamilton. 2017
- OLIVEIRA, Odair Gonçalves. **Estudo das propriedades estruturais eletrônicas e magnéticas de compostos Bi(1-x)Nd_xFeO₃**. Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá. 131. 2020.
- REY, José Fernando Queiruga; MUCCILLO, Eliana Navarro dos Santos. **Parâmetros de rede em condutores de íons oxigênio com estrutura fluorita: estudo da solução sólida céria-ítria**. Centro Multidisciplinar para o desenvolvimento de materiais cerâmicos, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, Brasil. 2002
- RIETVELD, Hugo M. (1963), PhD Thesis, University of Western Australia
- RIETVELD, Hugo M. (1966), Acta Crystallographica, 21, A228
- RIETVELD, Hugo M. (1967), Acta Crystallographica, 22, 151-2
- RIETVELD, Hugo M. **A profile refinement method for nuclear and magnetic structures**. Journal of Applied Crystallography, vol. 2, no. 2, pp. 65–71, 1969.
- SASAKI, José Marcos. **O Método de Rietveld**. Laboratório de Raios X. Disponível em: <http://www.raiosx.ufc.br/site/?p=797>. Acesso em: 14 de set. de 2021.
- YOUNG, R.A.; MACKIE, P.E.; Von Dreele, R.B. **Application of the pattern-fitting structure-refinement method of X-ray powder diffractometer patterns**. Journal of Applied Crystallography, vol. 10, pp. 262-269, 1977.