O MÉTODO DE RIETVELD: ESTUDO TEÓRICO E ANÁLISE DOS PARÂMETROS DO REFINAMENTO ESTRUTURAL

RIETVELD METHOD: THEORETICAL STUDY AND ANALYSIS OF STRUCTURAL REFINING PARAMETERS

[1]PEREIRA, M. V.; [1,2,3]DOS - SANTOS, M. E.

[1,2] Departamento de Engenharias – Centro Universitário das Faculdades Integradas de Ourinhos – UNIFIO, [2]Universidade Estadual paulista "Júlio de Mesquita Filho" – UNESP e [3]Université de Rennes 1 - França

RESUMO

Propriedades físicas, tais como eletricidade e magnetismo são extremamente dependentes do processamento dos materiais. Nesse sentido, o método de síntese escolhido influencia diretamente no estudo do comportamento de certos compostos frente a campos elétricos e magnéticos. A caracterização estrutural pode fornecer dados importantes no que tange o comportamento de certos materiais, sobretudo quando se trata de magnetismo, pois é fato que o caráter magnético dos materiais está diretamente ligado ao seu arranjo de cátions. A técnica de Difração de Raios (DRX) constitui uma ferramenta poderosa e de larga utilização, provando a efetividade do método de síntese e dando informações sobre o arranjo das espécies e de parâmetros estruturais. O Método de Rietveld (MR), uma ferramenta de modelamento matemático para refinamento estrutural, destaca-se no refinamento de estruturas que possuem distribuição catiônica e cujas propriedades físicas dependem deste arranjo. MR baseia – se na obtenção de um modelo matemático construído a partir de informações estruturais oriundas de um banco de dados e das informações estruturais do perfil de DRX. Tal modelo teórico permite que o refinamento seja feito até que parâmetros de qualidade do método sejam satisfatórios. Este trabalho propõe – se a estudar o Método de Rietveld e utilizar – se do Programa *Fullprof Suite* para realizar o refinamento estrutural do composto óxido Co_3O_4, o qual tem os cátions Co^{2+}e Co^{3+}ocupando posições específicas de uma estrutura espinélio e cuja compreensão de seus parâmetros estruturais reflete diretamente nas suas propriedades magnéticas.

Palavras-chave: Método de Rietveld. Refinamento Estrutural. Programa Fullprof Suite.

ABSTRACT

Physical properties such as electricity and magnetism are extremely dependent on the processing of materials. In this sense, the chosen synthesis method directly influences the study of the behavior of certain compounds against electric and magnetic fields. Structural characterization can provide important data regarding the behavior of certain materials, especially when it comes to magnetism, since it is a fact that the magnetic character of the materials is directly linked to their cation arrangement. The Lightning Diffraction (XRD) technique is a powerful and widely used tool, proving the effectiveness of the synthesis method and providing information on the arrangement of species and structural parameters. The Rietveld Method (MR), a mathematical modeling tool for structural refinement, excels in the refinement of structures that have cationic distribution and whose physical properties depend on this arrangement. MR is based on obtaining a mathematical model constructed from structural information from a database and structural information from the XRD profile. Such a theoretical model allows refinement to be made until quality parameters of the method are satisfactory. This work aims to study the Rietveld Method and to use the Fullprof Suite Program to perform the structural refinement of the Co3O4 oxide compound, which has the Co2 + and Co3 + cations occupying specific positions of a spinel structure and whose comprehension of Its structural parameters reflect directly on its magnetic properties.

Keywords: Rietveld Method. Structural Refinement. Fullprof Suite Program.

INTRODUÇÃO

Já é bem discutido na literatura que as propriedades físicas, químicas, mecânicas e outras são diretamente dependentes da forma como os materiais são processados. O arranjo estrutural de tais materiais pode sofrer mudanças significativas dependendo da forma como são sintetizados. Nesse sentido, propriedades tais como eletricidade e magnetismo são muito sensíveis a tais mudanças, principalmente quando os materiais obtidos são de dimensões nanométricas. A grande maioria dos compostos que exibem magnetismo e eletricidade apresentam estruturas do tipo perovskitas ou espinélios, dentro das quais existem arranjos de cátions, de diferentes valências, os quais são responsáveis pela presença de tais propriedades (SPALDIN; CHEONG; RAMESH, 2010; (EERENSTEIN; MATHUR; SCOTT, 2006; BORDENEUVE, 2009).

Os compostos de interesse, cujas propriedades magnéticas são de relevância, na maioria das vezes possuem os elementos químicos Fe, Ni, Co e Mn ou terras – raras, pois, como já é bem retratado na literatura, são estes os elementos que mais contribuem com uma resposta magnética (MOUSAVAND et al., 2009) (CHEN; WU e SELLONI, 2011).

Deste modo, é de grande interesse buscar compreensão, de forma mais aprofundada, das interações entre espécies quando estas se distribuem ao longo da estrutura dos materiais (SPALDIN; CHEONG; RAMESH, 2010; BUFAIÇAL, 2006).

Assim, é fundamental compreender, do ponto de vista estrutural, quais posições ocupadas pelos cátions podem acentuar o caráter magnético dos compostos estudados.

Atualmente, a caracterização estrutural da matéria conta com um método de refinamento estrutural, o Método de Rietveld, o qual vem dando grande contribuição na definição de parâmetros estruturais e assim, trazendo melhor compreensão das propriedades destes materiais (RIETVELD, 1967; RIETVELD, 1969).

A teoria que envolve o MR não é de fácil compreensão e necessita de um conhecimento mais aprofundado sobre os parâmetros estruturais dos materiais a serem refinados, de modo a ter sucesso no processo de refinamento. O Método de Rietveld (MR) consiste em ajustar um difratogramas teórico a partir de um perfil de DRX conhecido, partindo de informações conhecidas a respeito da estrutura

atômica do material de estudo (PAIVA-SANTOS, 2004; MCCUSKER et al., 1999; TOBY, 2006; YOUNG, LARSON; PAIVA-SANTOS,1998).

Em outras palavras, o refinamento se dá pela minimização do somatório do quadrado da diferença entre a intensidade calculada e a intensidade observada, a partir de um modelamento matemático (PAIVA-SANTOS, 2004).

Este trabalho se propõe a estudar teoricamente o Método de Rietveld, buscando conhecer todos os parâmetros que levam a otimização do Método para, futuramente, com base em um perfil cristalográfico, contendo informações estruturais do material, e seu perfil experimental, obtido a partir da técnica de Difração de Raios X (DRX), aplicar o Método de Rietveld, via Programa Fullprof e refinar a estrutura de um composto óxido de excelentes propriedades magnéticas, a cobaltita Co_3O_4. Aqui, será realizado um estudo sobre o perfil experimental obtido a partir de um equipamento de DRX do referido composto, identificando quais parâmetros são relevantes para o refinamento estrutural. Também serão detalhadas partes importantes do *Programa Fullprof*, todos os que forem necessários para explicar teoricamente o princípio de funcionamento do método MR. Como o MR consiste de um modelamento matemático (RIETVELD, 1967; RIETVELD, 1969), o qual deverá se assemelhar o melhor possível ao perfil experimental do composto sob estudo, parâmetros ditos “valores de medida de qualidade do ajuste durante o refinamento” serão analisados minuciosamente, no sentido de detalhar como o método MR funciona. Tais parâmetros são o fator de estrutura, fator de Bragg, o fator padrão, o fator esperado e o padrão ponderado (PAIVA-SANTOS, 2004).

Seguramente, este estudo será de fundamental importância, científica e tecnológica, uma vez que a investigação das propriedades estruturais é um passo muito importante a ser realizado no estudo de quaisquer materiais cujas propriedades dependem do arranjo estrutural das espécies que o compõem.

MATERIAL E MÉTODOS

Por ser um modelo matemático, o Método de Rietveld conta com uma descrição matemática detalhada de todos os parâmetros envolvidos no refinamento estrutural, sendo que existe uma equação capaz de refinar cada um dos parâmetros da estrutura de um composto a ser estudado. O método de estudo, primeiramente consistirá em um estudo para embasamento teórico de como o

método funciona. Na sequência, serão estudados e analisados parâmetros estruturais e experimentais do material escolhido, que para este trabalho baseará-se no perfil de DRX do composto Co_3O_4, um composto magnético, de estrutura espinélio e com distribuição dos cátions Co^{M+} em posições específicas da sua estrutura. Também se fará necessária uma compreensão do perfil cristalográfico armazenado em banco de dados (*ICDD – International Center of Diffraction Data*) de onde serão obtidas as informações estruturais do referido composto, a partir de um documento de extensão *"CIF".*

Perfil de DRX do composto CO_3O_4

O perfil de DRX experimental do composto Co_3O_4, já foi obtido a partir de um difratômetro *Rint Ultima Rigaku,* do departamento multiusuário da Universidade Estadual paulista - UNESP de Bauru – SP – Brasil, na configuração Bragg – Brentano, 40,0 kV e 40,0 mA, utilizando radiação monocromática do elemento Cobre ($\lambda_{k\alpha}$ = 1,5406Å), em temperatura ambiente e em modo contínuo, com intervalos de 2θ variando de 0 até 120º e passo de varredura de 0,02º/s (2θ). Este padrão de DRX será necessário para alimentar o programa Fullprof Suite (versão Fev./2019) para o refinamento estrutural do referido composto.

Banco de dados ICSD – *Inorganic Crystal Structure Database*

Na área de cristalografia existem alguns bancos de dados a partir dos quais se podem obter informações estruturais de certos materiais. A plataforma *ICSD – Inorganic Crystal Structure Database* constitui um banco de dados, de livre acesso, que contém informações sobre compostos inorgânicos de estrutura cristalina, nomenclatura, fórmula molecular, propriedades cristalográficas; condições de determinação das propriedades cristalográficas e referências bibliográficas de onde serão extraídas as informações sobre o Co_3O_4.

Um arquivo de extensão "CIF" (*Crystallographic Information Framework*) e contendo informações estruturais de suma importância para alimentar o programa *Fullprof Suite*, será extraído do banco de dados *ICSD*.

O uso do programa Fullprof suite (versão fev./2019)

Para o refinamento estrutural do composto Co_3O_4 será utilizado o programa *Fullprof Suite* (versão Fev./2019), fornecido gratuitamente pelos autores, via

internet. Para a execução deste programa será necessário, como já foi dito, dois arquivos de entrada; um contendo os dados experimentais, dados das contagens observadas em cada posição de ângulo 2θ e outro com informações necessárias para o cálculo e ajuste das contagens previstas.

O programa em questão visa refinar um conjunto de parâmetros globais referentes à parte experimental (padrão de DRX), à instrumentação e parâmetros estruturais das fases contidas na amostra, tais como elementos químicos, grupo de simetria espacial, parâmetros da rede cristalina, posições, fatores de ocupação, etc. Neste primeiro momento objetiva-se estudar todos os parâmetros envolvidos no modelamento, antes de aplicar o método de refinamento. Assim, serão estudados os parâmetros responsáveis pela convergência para um bom refinamento, tais como R-fator de estrutura (R_F), R-Bragg (R_B), R-padrão (R_P), R-esperado (R_E) e R-padrão ponderado (R_{WP}) esperando obter um valor de "χ" que evidencie a qualidade do refinamento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

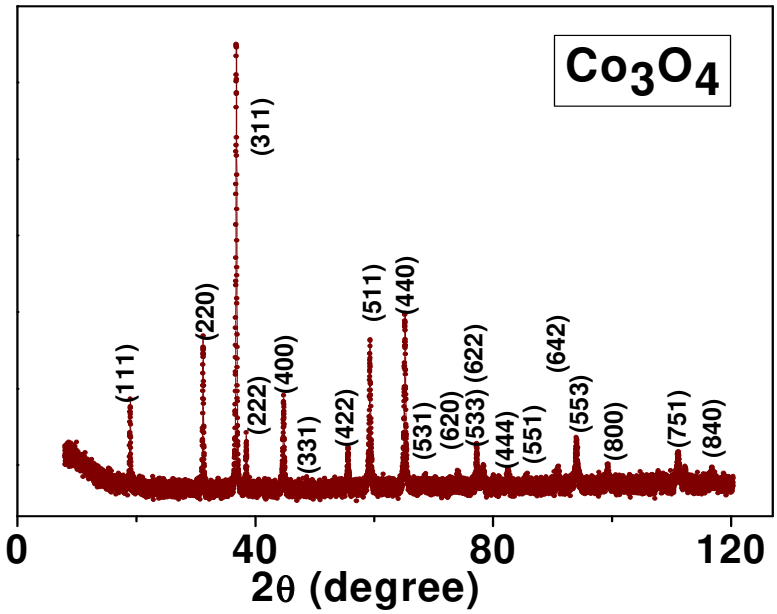
Os resultados apresentados aqui são referentes ao estudo teórico do Método de Rietveld, explicando detalhadamente a função de cada parâmetro no modelamento de estruturas, as quais utilizam-se de um perfil contendo parâmetros estruturais e também um perfil de DRX experimental. O perfil de DRX já foi obtido e seu processo de obtenção não fará parte do escopo deste trabalho, apenas o detalhamento dos dados que o padrão de DRX de Co_3O_4 apresenta.

O perfil de DRX do composto Co_3O_4

O material de estudo, o composto Co_3O_4, foi obtido via Método Poliol e tratada termicamente sob a temperatura de 450 ºC, sob o intervalo de tempo de 4,0 h. O perfil de DRX referente a este material é mostrado na Figura 01. Este foi comparado com um padrão de DRX do composto Co_3O_4, de ficha cristalográfica número 84-0482, armazenada no banco de dados ICDD (*International Center os Difraction Data*). Todos os picos presentes nos difratogramas experimentais foram indexados com os planos cristalográficos correspondentes e são mostrados na Figura 01. De forma geral verificou – se que todos os picos presentes no difratograma estão contidos no perfil do material tido como padrão, que é o

composto Co_3O_4. Este fato comprova que a obtenção do material pretendido foi efetiva e fases espúrias não estão presentes nestes materiais, uma vez que nenhum outro pico que não aqueles referentes ao Co_3O_4 estão presentes.

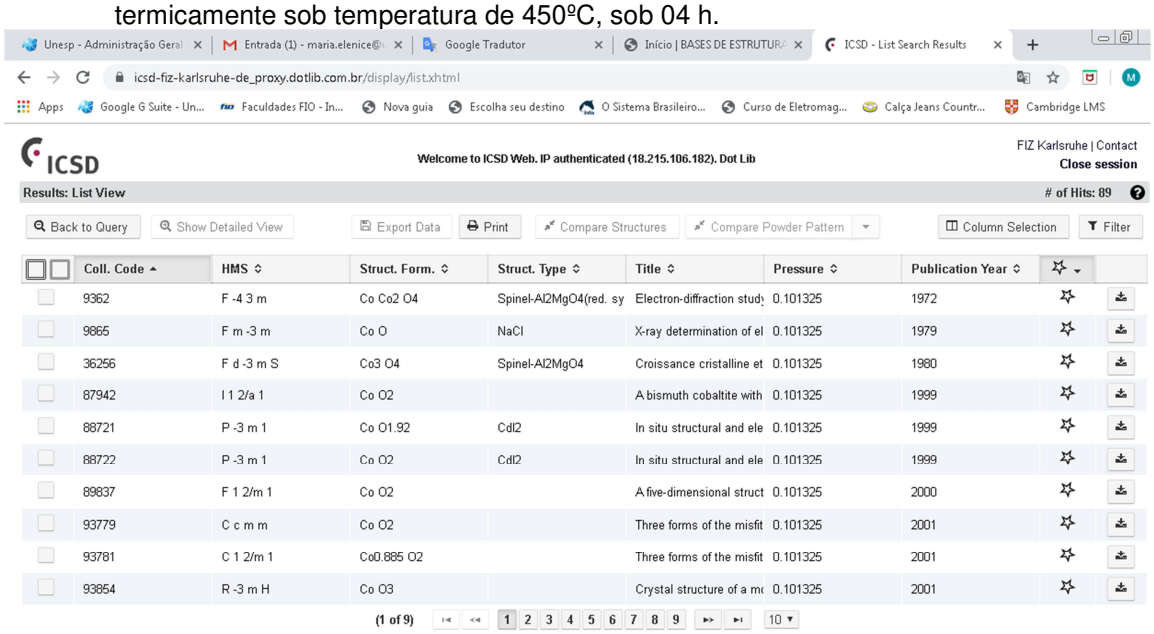
Figura 01. perfil de Difração de Raios X do composto Co3O4, obtido via Método Poliol e tratado termicamente sob temperatura de 450ºC, sob 04 h.



ICSD: Banco de dados – *Inorganic Crystal Structure Database*

Um padrão contendo as informações estruturais, mais especificamente as posições atômicas para o composto Co_3O_4 foi extraído da plataforma *ICSD – Inorganic Crystal Structure Database.* A Figura 02 exibe a relação dos compostos que é possível encontrar contendo os elementos químicos Co e O.

Figura 02. Perfil de Difração de Raios X do composto Co3O4, obtido via Método Poliol e tratado termicamente sob temperatura de 450ºC, sob 04 h.



Ao clicar sobre o composto de interesse, todas as informações estruturais correspondentes ao material são mostradas, tais como fórmula estrutural, parâmetros de cela unitária, volume da cela, tipo de estrutura, grupo espacial, etc., todas as informações estruturais necessárias, além da posição detalhada de cada átomo que compõe a cela unitária do referido composto.

O Método de Rietveld

O Método de Rietveld baseia – se no princípio de minimização do termo S_y, definido na Equação 01 como segue:

$$S_y = \sum_i w_i \left(y_i - y_{ic}\right)^2 \qquad (01)$$

com: $w_i = \frac{1}{y_i}$

Na Equação 01, y_i a contagem bruta devido às sobreposições de reflexões e ao ruído de fundo, para uma dada posição $2\theta_i$ associada ao passo i. Aplica – se nestes casos a estatística de Poisson, a qual associa uma incerteza igual ao inverso da raiz quadrada da contagem (PAIVA-SANTOS, 2004) (MCCUSKER et al., 1999).

Para o cálculo da intensidade bruta calculada (y_{ic}) deve – se considerar os parâmetros de rede e a simetria do cristal em análise, a partir dos quais podem ser gerados os índices (hkl). Para cada reflexão pode ser ajustada uma distribuição, denominada função de perfil. Assim, y_{ic} é calculado conforme a Equação 02.

$$y_{ic} = \sum_k m_k L_k I_k \Phi_k \left(2\theta_i - 2\theta_k\right) P_k A_k \left(2\theta_i - 2\theta_k\right) + y_{ib} \qquad (02)$$

Onde:

Φ_k $(2\theta_i - 2\theta_k)$: é a função de perfil
I_k : é a intensidade integrada da reflexão k (relativa ao fator de estrutura)
M_k : é a multiplicidade da reflexão
L= : é o fator de Lorentz e de polarização
P_k : é o fator de correção para orientação preferencial
A_k : é o fator de simetria

Y_{ib} : é a contagem de fundo (ruído)

Geralmente o refinamento se encerra quando todos os parâmetros envolvidos estiverem ajustados, de modo que, no conjunto da obra, o valor final obtido seja o melhor que se possa obter. Após um número variável de ciclos quando todos os parâmetros de interesse apresentam uma convergência (de modo que tais valores tenham um significado físico), supõe – se que, neste momento, tenha sido atingido um valor mínimo para o mínimo ajuste (PAIVA-SANTOS, 2004) (MCCUSKER et al., 1999).

Existem alguns parâmetros que são considerados valores de medida de qualidade do ajuste durante o refinamento. Tais parâmetros são todos descritos pela letra R maiúscula e com a nomenclatura como se segue: R-fator de estrutura (R_F), R-Bragg (R_B), R-padrão (R_P), R-esperado (R_E) e R-padrão ponderado (R_{WP}) (PAIVA-SANTOS, 2004).

- R-fator de estrutura (R_f) é dado pela Equação 03:

$$R_f = \frac{\sum \left| I_K(ded.)^{\frac{1}{2}} - I_K(calc.)^{\frac{1}{2}} \right|}{\sum I_K(ded.)^{\frac{1}{2}}} \quad (03)$$

Sendo:

I_K (ded.): a intensidade integrada, deduzida para a reflexão K a partir das medidas com sobreposição de outras reflexões.

I_K (calc.): a intensidade calculada para a reflexão K.

- R-Bragg (R_b) é dado pela Equação 04, como segue:

$$R_b = \frac{\sum \left| I_K(ded.) - I_K(calc.) \right|}{\sum I_K(ded.)} \quad (04)$$

- R-padrão (R_p) pode ser calculado com base na Equação 05:

$$R_p = \frac{\sum |y_{i.} - y_{ic}|}{\sum y_i} \quad (05)$$

- R-esperado (R_e) é calculado a partir da Equação 06:

$$R_e = \left[\frac{(N - P)}{\sum w_i y_i^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (06)$$

Sendo:

N: número de pontos

P: número de parâmetros independentes ajustados

- R-padrão ponderado (R_{wp}) á ajustado a partir da Equação 07:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (y_i - y_{ic})^2}{\sum w_i y_i^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (07)$$

A intensidade integrada deduzida para a reflexão K a partir das medidas com sobreposição de outras reflexões depende diretamente dos parâmetros R_f e R_b. Devido a esta dependência, estes parâmetros tendem a indicar um bom ajuste, favorável ao modelo (PAIVA-SANTOS, 2004). Já R_p e R_e servem como valores de referência para o parâmetro R_{wp}, o qual está ligado diretamente ao processo de minimização. O fator que indica que o ajuste alcançou um valor satisfatório é denominado "fator χ", que é dado pela relação mostrada na Equação 08. Valores de "χ" abaixo de 1,5 podem indicar que o modelo utilizado no refinamento foi bastante adequado (PAIVA-SANTOS, 2004).

CONCLUSÃO

O Método de Rietveld constitui uma ferramenta poderosa para o refinamento estrutural, principalmente em casos onde existe a distribuição de cátions de diferentes valências nas posições específicas da cela unitária. No caso do material escolhido para este trabalho, o Co_3O_4, sua estrutura espinélio normal permite que os cátions Co^{2+} e Co^{3+} distribuam-se nos sítios octaedrais e tetraedrais da referida cela, o que confere a este material excelentes propriedades magnéticas. O estudo teórico do MR foi fundamental para uma compreensão de quais parâmetros são fundamentais no refinamento de estrutura como a do Co_3O_4, assim, quando for aplicado, espera-se que o modelamento convirja para parâmetros de qualidade evidenciando que a teoria sobre o MR foi compreendida e aplicada com sucesso.

A partir do perfil experimental de DRX para o composto de estudo verificou-se que este continha todas as informações estruturais referentes ao material puro Co_3O_4, uma vez que todos os picos presentes no perfil de DRX foram indexados como sendo deste material. Este padrão foi comparado com um padrão depositado em banco de dados, provando que não existem impurezas no material e que este perfil experimental será fundamental para o refinamento estrutural futuramente. Com base no arquivo de extensão CIF, que foi retirado de um banco de dados cristalográfico, verificou-se neste todas as informações com respeito às posições atômicas, uma informação de suma importância para a etapa de refinamento.

Assim, com base no estudo teórico do MR e a compreensão dos perfis de DRX de uma amostra experimental e dos dados cristalográficos e posições atômicas da referida amostra, pôde-se compreender quais parâmetros são importantes ao utilizar o programa de refinamento estrutural *Fullprof Suite*, tendo em mente que este estudo será de grande contribuição no sentido de relacionar o arranjo atômico do material com as suas propriedades físicas, como o magnetismo.

REFERÊNCIAS

BORDENEUVE, H. **Etude du systéme Co3-xMnxO4 (0≤x≤3) sous forme de poudres et de céramiques. Structure, microstructure, propriétés magnétiques et eléctriques. Application aux thermistances à coefficient de Température Négatif (C.T.N).** Sciences et Génie des Matériaux. Université Toulouse III, Paul Sabatier, 2009.

BUFAIÇAL, L. F. S. **Investigação das propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas dos óxidos com estrutura perovskita dupla Ca2-xLaxFeIrO6**. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Campinas, 2006.

CHEN, J., WU, X., SELLONI, A. Electronic structure and bonding properties of cobalt oxide in the spinel structure. **Physical Review B**, p. 83, p. 2452041 - 2452047, 2011.

EERENSTEIN, W., MATHUR, N. D., SCOTT, J. F. Multiferroic and magnetoelectric materials, **Nature**, v. 442, p. 759 - 765, 2006.

MCCUSKER, L. B. et al. Rietveld refinements Guideline. Journal of Applied Crystallography, 32, 36 - 50, 1999.

MOUSAVAND, T. et al. Crystal size and magnetic field effects in Co3O4 antiferromagnetic nanocrystals, **Physical Review B**, 79, 1444111 - 1444115, 2009.

PAIVA-SANTOS, C. O. **Aplicações do Método de Rietveld e Potencialidades do Método de Scarlett – Madsen.** Universidade Estadual paulista, Instituto de Química – LabCACC, Araraquara, 2004.

PAIVA-SANTOS, C. O. **Estudos de Cerâmicas Piezoelétricas Pelo Método de Rietveld,** Tese de Doutorado, Instituto de Química - USP São Carlos. 1990.

RIETVELD, H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography,** v. 2, p. 65-71,1969.

RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallographica**, v. 22, n. 1,1967.

SPALDIN, N. A., CHEONG, S-W., RAMESH, R. Multiferroics: Past, present and future. **Physics Today**, v. 63, p. 38-43, 2010.

YOUNG, R.A, LARSON, A. C., PAIVA-SANTOS, C. O. **User’s Guide to Program DBWS-9807,** 1998.