

Microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X como técnicas de caracterización de sistemas TiO₂/NiO en película delgada.

U. Giles Sánchez¹, S. Tirado Guerra¹

¹Departamento de Física, ESFM-IPN, CDMX, México

Teléfono (55) 5729-6000 Ext. 55424 Fax (55) 5729-55015 E-mail: ulises.8.g@gmail.com

Resumen — El presente trabajo expone las técnicas de difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB) en el análisis de la composición y estructura de sistemas de película delgada de TiO₂/NiO. A su vez, se muestran los análisis por la técnica de DRX comprendidos desde la simulación de las celdas unitarias, hasta su refinamiento por el método de Rietveld. De forma análoga, se presentan los análisis EDAX y las micrografías obtenidas por la técnica de MEB.

Palabras Clave – TiO₂, NiO, DRX, MEB, Rietveld.

Abstract — This work shows the X ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) techniques used in the analysis of structure and composition of TiO₂/NiO thin film systems. At the same time, shows the XRD analysis comprehended from the simulations of the unit cell to their refinement method of Rietveld. In de same way, the EDS analysis and SEM images are presented.

Keywords — TiO₂, NiO, DRX, MEB, Rietveld.

I. INTRODUCCIÓN

La repetibilidad e innovación son rasgos importantes que siempre han sido impuestos sobre la tecnología para que su desarrollo siempre esté a la vanguardia y cumpla con las necesidades en constante evolución de la sociedad. La forma precisa y contundente de lograr esto en la ciencia de materiales, y más aún, en la tecnología de semiconductores, ha sido el estudio de las propiedades elementales a escalas atómicas. Es debido a ello que es de vital importancia precisar de las técnicas de caracterización adecuadas que satisfagan los principales requisitos impuestos sobre estas tecnologías con el fin de entregar los mejores resultados al desarrollo de la ciencia en nuestra sociedad.

Dentro de los óxidos metálicos más utilizados en tecnología de semiconductores se encuentra TiO₂, no solo por su bajo costo de producción, sino por su relación costo-respuesta como catalizador, por ejemplo, en la descontaminación de fluidos, como aguas residuales provocadas en los desechos industriales [1]. Una forma de mejorar las propiedades catalíticas de un semiconductor es impurificándolo con metales, por ejemplo, y para fines de este trabajo, con níquel. El TiO₂ se presenta como mineral en tres fases: Brookita, rutilo y anatasa. De las tres fases mencionadas con anterioridad, se escoge la anatasa como

materia de trabajo en tecnología de semiconductores como fotocatalizadores por su alta área superficial y alta densidad de sitios activos donde se pueden llevar a cabo reacciones de óxido-reducción [2,3].

Este trabajo está patrocinado en parte por la Secretaría de Investigación y Posgrado del IPN, proyecto SIP-2018-1555 y Proyecto Especial de Investigación 2019.

A. Técnicas de caracterización

Aún en el amplio rango de las técnicas de caracterización más empleadas en ciencia de materiales, las principales técnicas en el estudio estructural, orientacional y composicional en tecnología de semiconductores son la difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB) [4,5]. Si bien ambas técnicas entregan información de la composición de un material y su estructura, éstas se complementan mutuamente en el procedimiento de la caracterización.

i. Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción es el fenómeno de la interacción de radiaciones coherentes con una distribución periódica de centros dispersores, donde las dimensiones características del sistema de dispersores son del orden de la longitud de onda de la señal incidente [4]. Esto quiere decir que en la difracción de rayos X las dimensiones de los dispersores rondan entre 1.5 nm, de acuerdo con la fuente de emisión de rayos X (Cu, Cr, Fe, etc.). Los espectros resultantes se leen a partir de difractogramas, en los cuales se estudian la posición de los máximos, las intensidades y la geometría de los perfiles (perfiles de los picos o máximos de difracción) con motivo de determinar parámetros reticulares, distribución de los átomos, grados de cristalinidad, etc.

Para que un haz incidente sea difractado debe cumplir con dos condiciones (condiciones de difracción). Considere la Fig.1 donde k_0 es el vector del haz incidente, k el vector de propagación del haz difractado y r_{hkl} el vector de la red recíproca.

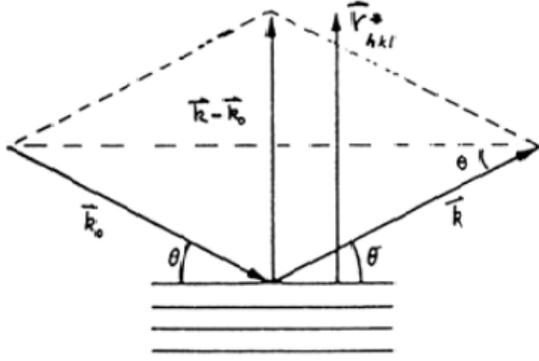


Fig. 1. Disposiciones de los vectores incidente, k_0 , difractado k y de la red recíproca r_{hkl} de los planos en un cristal.

Así, las condiciones de difracción son

1. El vector diferencia entre k_0 y k debe ser paralelo a r_{hkl} , esto es

$$(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \parallel \mathbf{r}_{hkl} \quad (1)$$

2. Los módulos entre dichos vectores deben ser iguales (Ley de Bragg) esto es

$$|\mathbf{k} - \mathbf{k}_0| = |\mathbf{r}_{hkl}| \quad (2)$$

Las condiciones anteriores se pueden condensar en una condición general de difracción (Ecuación de von Laue)

$$(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) = \mathbf{r}_{hkl} \quad (3)$$

Más aún, de la segunda condición (aspecto modular) se deriva la ecuación matemática de la ley de Bragg, considerando que

$$|\mathbf{k} - \mathbf{k}_0| = \frac{2}{\lambda} \sin \theta \quad \text{y} \quad |\mathbf{r}_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}} \quad (4)$$

Y, por lo tanto

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \quad (5)$$

La lectura de un punto y_i en un difractograma, se encuentra intrínsecamente relacionada a propiedades específicas del material analizado en cuestión, mismas que no podrían ser obtenidas directamente de la lectura del difractograma.

A continuación, se enuncian las propiedades de importancia en el análisis de los resultados presentados en este trabajo.

a. Factor de escala (s_j)

Éste está íntimamente relacionado con la concentración en volumen de cada fase j [4], que compone a un material, y su expresión matemática está dada como sigue

$$s_j = K \left(\frac{I_0 e^4}{m_e^2 c^4} \right) \left(\frac{\lambda A_0}{8^3 \pi^3 \epsilon_0^2 R} \right) \frac{1}{V_{cd,j}} c_j \quad (6)$$

Para nuestro propósito, los términos importantes de la ecuación anterior son el volumen de la celda unitaria de la fase j , $V_{cd,j}$ y la concentración en volumen de la fase j , c_j y por la forma de la ecuación, se tiene que, a mayor cantidad de una fase, mayores serán los máximos de difracción de esa fase, en relación con el conjunto de los otros máximos [4].

b. Factor de estructura (F_{hkl})

Este factor está estrechamente ligado al acomodamiento de los átomos y a la capacidad de cada uno de dispersar la radiación [4,5,6]. Matemáticamente se expresa como

$$F_{hkl} = \sum_n g_n M_n f_n^T \exp [2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n)] \quad (7)$$

En donde g_n es el factor de ocupación del átomo en el volumen de la celda, varía de entre 0 a 1 y es la probabilidad de ocupación del sitio, M_n la multiplicidad de sitio, f_n el factor de dispersión atómica, (x_n, y_n, z_n) las coordenadas atómicas y hkl los índices de Miller [4].

La técnica de caracterización DRX tiene como objetivo principal el identificar las fases cristalinas que se puedan presentar en un material y la respectiva concentración de cada una. Según la teoría cinemática para una muestra policristalina, la intensidad de la señal difractada en un punto \mathbf{i} del patrón de difracción o difractograma (que es la distribución de intensidades en función del ángulo de difracción 2θ) es la combinación de las intensidades producidas por cada fase \mathbf{i} (sus propios difractogramas) y de la señal de fondo [4]. La expresión para la intensidad en un punto \mathbf{i} se escribe como:

$$y_i = \sum_j y_{i,j} = \sum_j s_j \sum_k L_{k,j} F_{k,j}^2 \phi_{k,j}(2\theta_i - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A + y_{b,i} \dots \quad (8)$$

En donde y_i es la intensidad en el punto \mathbf{i} del difractograma global, $y_{i,j}$ la intensidad en el punto \mathbf{i} del difractograma debido a la fase \mathbf{j} , k el índice de la reflexión de Bragg de la fase \mathbf{j} , s_j el factor de escala correspondiente a la fase \mathbf{j} , $L_{k,j}$ el factor de Lorentz-polarización y multiplicidad, $F_{k,j}$ el factor de estructura del máximo k de la fase \mathbf{j} , incluyendo los efectos térmicos, $\phi_{k,j}(2\theta_i - 2\theta_{k,j})$ la función que describe el perfil del pico de difracción, $2\theta_i$ es el ángulo que describe el punto \mathbf{i} y $2\theta_{k,j}$ la posición del máximo de Bragg k de la fase \mathbf{j} , $P_{k,j}$ la función que describe la orientación preferencial (densidad de polos en la figura inversa de polos), A el factor de absorción y $y_{b,i}$ la señal de fondo en el punto \mathbf{i} del difractograma.

En la práctica se usa el método de Rietveld para obtener toda la información que se pueda extraer de un difractograma

experimental ya que, éste se puede aplicar para hacer un análisis cualitativo de fases, de parámetros reticulares, afinar las coordenadas de los átomos y los factores de ocupación, entre otras. Básicamente este método compara un difractograma calculado a partir de un modelo, con su equivalente experimental, mediante el método de mínimos cuadrados, buscando minimizar la diferencia S_y dada por

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (9)$$

En donde y_i es la intensidad en el punto i del difractograma experimental y y_{ci} es la intensidad en el punto i del difractograma calculado, cuya expresión es la ec. (8).

Para conseguir dicha minimización se escoge el programa adecuado y se van variando los parámetros de la ec. (8), para lograr que el difractograma calculado coincida con el experimental.

ii. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Por otra parte, la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB), trata de un complemento a la suficiencia de la técnica de DRX en la veracidad de la composición y estructura de un sistema. El principio básico de ésta se halla en la emisión de un haz energético de electrones (0.1-30 Kev) [6] dirigido hacia la muestra. El resultado del suceso anterior es la lectura de electrones emitidos desde la muestra, ya sean electrones retro dispersados o electrones secundarios. Más aún, la interacción del haz de electrones con la muestra tiene como resultado la producción de dos tipos de rayos X: característicos y continuos.

En la Fig. 2 se muestra una simulación Monte Carlo de las trayectorias de los electrones del haz incidente una vez que interactúan con la muestra. A medida que los electrones se sumergen más en el espécimen pierden su energía y son absorbidos por el mismo. No obstante, se aprecian electrones que emergen del espécimen (trayectorias en rojo), siendo estos los electrones retro-dispersados, y producidos por efectos elásticos como consecuencia de la interacción con los campos eléctricos de los átomos del espécimen. Estos electrones difieren poco de la energía del haz incidente y son detectados por el microscopio para formar la imagen de la región enfocada.

Por otra parte, la producción de electrones secundarios tiene como consecuencia directa la producción de los dos tipos de rayos X antes mencionados. El espectro de RX en ambos casos se mide con el espectrómetro semiconductor de energía de dispersión de rayos X o EDS [6].

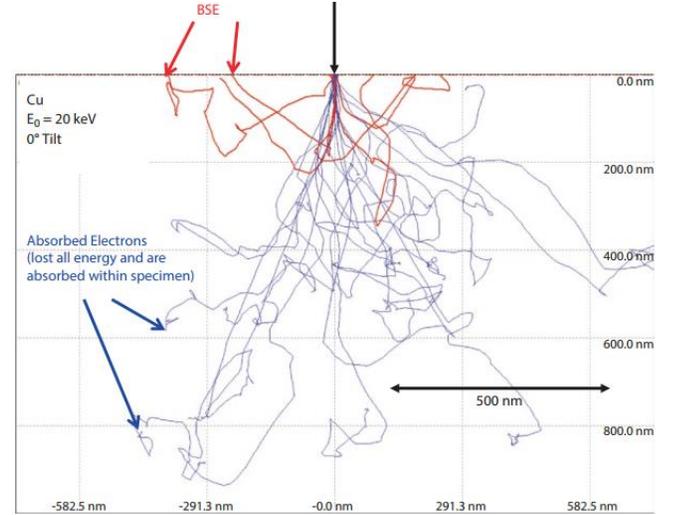


Fig. 2. Simulación Monte Carlo de las trayectorias recorridas de los electrones en una muestra. Se aprecia el efecto de salida de los electrones retro-dispersados [7].

II. METODOLOGÍA

A. Preparación y síntesis.

En la obtención y síntesis de las películas delgadas de TiO_2 , se ha preparado una solución al 0.2 M de la sal oxiacetilacetato de titanio en 2-metoxietanol y en monoetanolamina para estabilizar la solución, con una relación 1:1 de la sal con esta última. Bajo agitación constante y temperatura ambiente se agita la solución alrededor de dos horas hasta obtener una solución transparente y con un pH de 7. Se han preparado películas delgadas de TiO_2 a un espesor equivalente a cinco inmersiones de acuerdo con el procedimiento que se emplea en este trabajo, sobre sustratos económicos sodo-cálcicos. Posteriormente, una serie de películas se modifica superficialmente con una sal de nitrato de níquel a seis aguas en etanol y a baja concentración, logrando un pH de 5. Se depositan varias capas sobre la película base, para crecer películas de níquel y así formar la serie TiO_2/NiO . Se hace uso del proceso químico sol-gel y el procedimiento de inmersión repetida.

Una vez que al sol preparado se le ha dado el envejecimiento, el mismo se usa para crecer la serie de películas requeridas. El crecimiento de las películas sobre sustratos de vidrio previamente preparados se lleva a cabo por inmersión repetida de forma automatizada y a temperatura ambiente. Después de cada inmersión del sustrato en el sol, se somete a secado por 10 min a una temperatura de 250 °C. El proceso de inmersión está ligado directamente al número de capas de níquel que son agregadas a las películas de TiO_2 . Al final del proceso se da un tratamiento térmico de 400 °C por una hora para estabilizar las películas y mejorar sus propiedades. El tratamiento térmico final se realiza en un horno Thermoline modelo Furnace 6000. Se crecen series de 12 películas TiO_2 y de ahí

se obtienen las modificadas superficialmente TiO₂/NiO que se requieran. Se presentan las películas TiO₂ con cinco capas agregadas de Ni después de la inmersión repetida, denotado por TiO₂/5Ni.

B. Modelado y caracterizaciones.

Las celdas cristalinas de las fases TiO₂ y NiO se modelaron con el programa PowderCell 2.0 obteniendo los parámetros de modelado (grupo simétrico, parámetros de la celda, coordenadas de los átomos, etc.) de la base de datos NIST/FIZ FindIt.

Los patrones de DRX se registraron con haz rasante, con posición de la muestra 0.5° en un difractor Panalytical X pert PRO, empleando la línea K α del Cu ($\lambda = 0.15406$ nm). Los espectros se registraron con un paso de 0.05° de paso.

Posteriormente, se realizó el análisis cualitativo de fases, cargando los difractogramas experimentales en el programa JADE, realizando la sustracción de la señal de fondo, ajustando a splines cúbicos. Hecho lo anterior, se continuó con el análisis de fases a compuestos inorgánicos, haciendo esto con compuestos no más que binarios, identificando así los picos de difracción característicos de cada fase.

Partiendo de los resultados de las fases del análisis anterior, se procedió al análisis cuantitativo de fases, empleando el método de refinamiento de Rietveld dentro del programa MAUD (Material Analysis Using Diffraction).

Las micrografías de las películas TiO₂/NiO se registraron en un microscopio QUANTA 3D FEG SEM con el detector para electrones retro dispersados (BSD) a 650 aumentos con una intensidad del haz de 10 KeV. Se trataron las zonas de contraste con el programa Photo Shop diferenciando así las zonas más oscuras de las más claras.

Se registraron los espectros EDS respectivos a las micrografías con el equipo adjunto al microscopio y se procedió a hacer un análisis cuantitativo de fases empleando el programa NIST DTSA-II.

III. RESULTADOS

A. Modelado de las celdas cristalinas

De la base de datos ICSD se tomaron los parámetros para las estructuras cristalinas, escogiendo los compuestos estequiométricos, mismos que se simularon en el programa PowderCell 2.0. Los parámetros de modelado se exhiben en las tablas 1 y 2, y análogamente los compuestos modelados se muestran en las figuras 1 y 2, para el TiO₂ y NiO respectivamente. Los detalles de las estructuras de los compuestos pueden verse en las tablas internacionales de cristalografía [7].

TABLA 1

Parámetros de modelado para el TiO ₂					
Estructura	Mineral	SGN	SG		
Tetragonal	Anatasa	141	I4/amd		
Parámetros de la celda unitaria					
a	b	c	α	β	γ
3.804	3.804	9.614	90	90	90
Elemento	Wyc	Coordenada			Sof
		x	y	z	
Ti	4a	0	0	0	1
O	8e	0	0	0.7924	1

TABLA 2

Parámetros de modelado para el NiO					
Estructura	Mineral	SGN	SG		
Cúbico	Bunsenita	225	Fm-3m		
Parámetros de la celda unitaria					
a	b	c	α	β	γ
4.1944	4.1944	4.1944	90	90	90
Elemento	Wyc	Coordenada			Sof
		x	y	z	
Ni	4a	0	0	0	1
O	4b	0.5	0.5	0.5	1

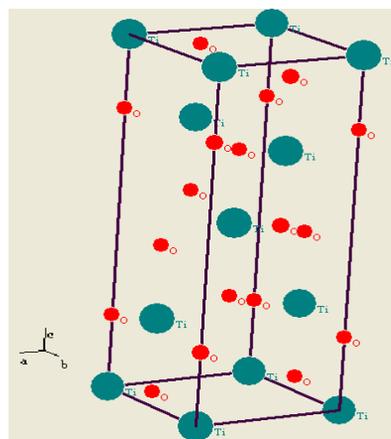


Fig. 3. Celda unitaria modelada de la fase anatasa del TiO₂.

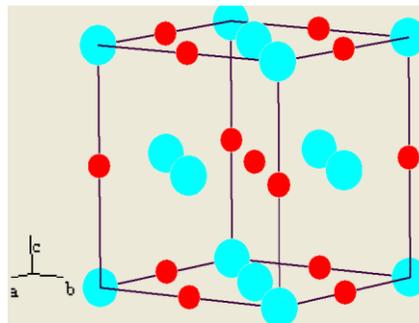


Fig. 4. Modelado de la fase bunsenita del NiO.

B. DRX

Las Figs. 5(a) y 5(b) exhiben el patrón de difracción del sistema TiO_2 -5NiO. La Fig. 5(a) muestra las líneas de identificación de la fase anatasa del TiO_2 , mientras que en la Fig. 5(b) se muestran para la fase del NiO identificado en su fase mineral como bunsenita. Análogamente, las Figs. 6(a) y 6(b) muestran los indizados de Miller para el TiO_2 y el NiO respectivamente.

Por otra parte, la tabla 3 muestra los resultados del análisis cuantitativo de fases, mismo que se realizó por el método de Rietveld, refinando principalmente los parámetros de la celda a, b, c, la concentración de las fases TiO_2 y NiO, la estequiometría y el factor de ocupación. Se obtienen por lo tanto las concentraciones de cada fase y los parámetros ajustados de las celdas.

TABLA 3

Cuantificación de fases		
TiO ₂	% Vol	86.63
	% Peso	75.54
	a	3.7841
	b	3.7841
NiO	% Vol	13.22
	% Peso	24.24
	a	4.1945
	b	4.1945
	c	4.1945

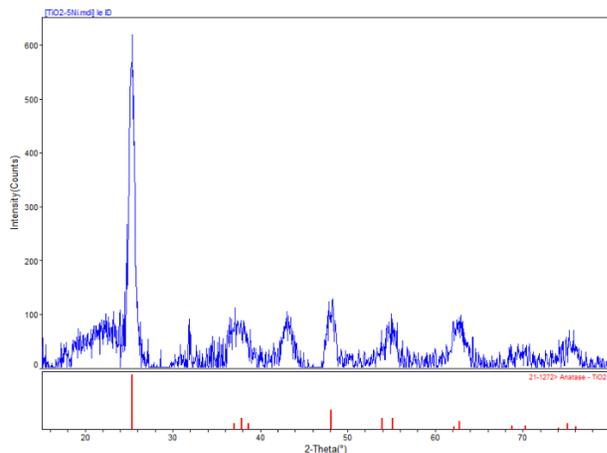


Fig. 5(a) Difractograma del sistema TiO_2 /5NiO donde se presenta la tarjeta de la fase anatasa del TiO_2 con número 21-1272.

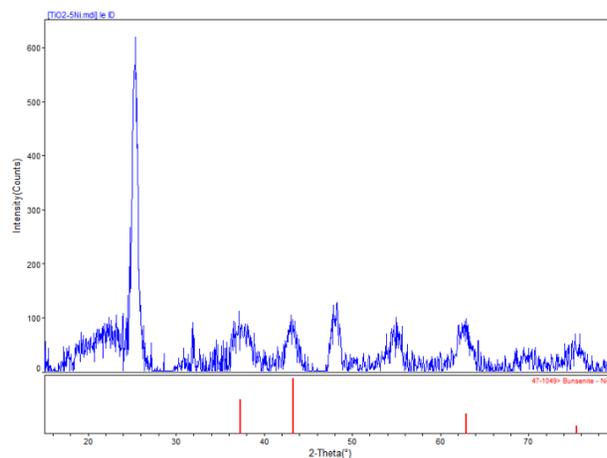


Fig. 5(b) Difractograma del sistema TiO_2 /5NiO donde se presenta la tarjeta de la fase bunsenita del NiO con número 47-1049.

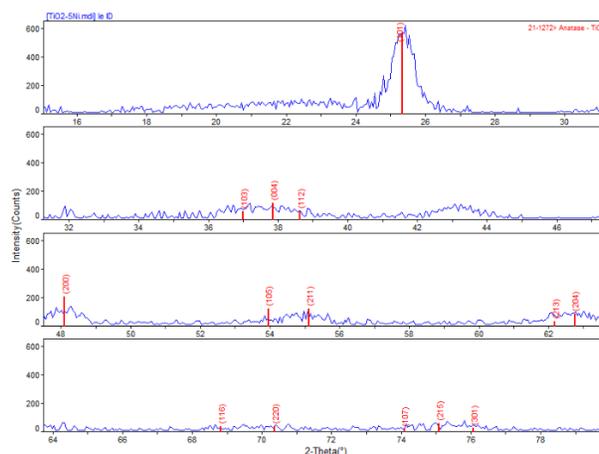


Fig. 6(a) Índices de Miller para la fase anatasa del TiO_2 .

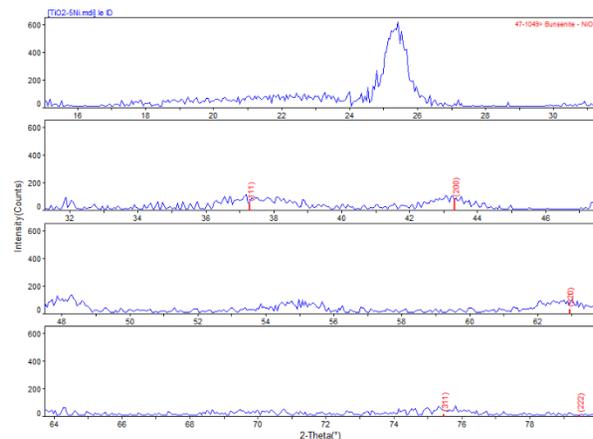


Fig. 6(b) Índices de Miller para la fase bunsenita del NiO.

C. MEB

La micrografía de la Fig. 7 exhibe una morfología no uniforme, donde se muestran cuarteaduras, posiblemente del sustrato. A la escala mostrada, no se muestra el crecimiento de nano partículas sobre la superficie. Por otra parte, el análisis EDS llevado a cabo en el programa NIST DTSA-II muestra la presencia de Ti, O, Al y Ni como los principales componentes de las fases formadas (Fig. 8).

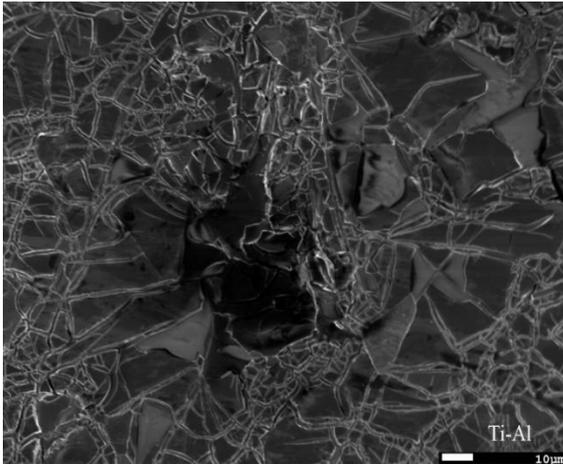


Fig. 7. Micrografía electrónica a x650 aumentos de la muestra $\text{TiO}_2/5\text{NiO}$.

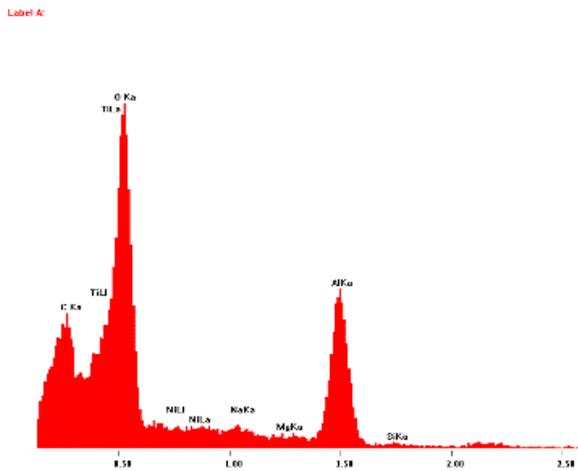


Fig. 8. Análisis EDS donde se aprecian la presencia de Ti, O, Ni y Al como principales componentes del sistema $\text{TiO}_2/5\text{NiO}$.

IV. DISCUSIÓN

Los resultados de los análisis EDS (Fig. 8) muestran la presencia de aluminio como una fase relativamente dominante en la película $\text{TiO}_2/5\text{NiO}$, relacionando esta con las zonas oscuras de la micrografía de la Fig. 7. Es por ello por lo que en los resultados que se presentan en los análisis de DRX se consideró la presencia de aluminio en la celda de la fase del TiO_2 . Esto se puede ver de la tabla 4, donde el refinamiento del factor de ocupación por el método de Rietveld muestra el desplazamiento del titanio por el aluminio en la celda del TiO_2 . Una consecuencia directa de esto es una reducción en el parámetro c , de 9.614 a 9.403, de la celda del TiO_2 mostrado en las tablas 1 y 3, esto es, el parámetro obtenido a partir del modelado de la celda y el obtenido como resultado del refinamiento del difractograma experimental, respectivamente.

V. CONCLUSIONES

Se sintetizaron películas delgadas de sistemas TiO_2/NiO con cinco capas de TiO_2 y diversas capas de NiO , de las cuales se escogió el sistema con cinco capas de NiO ($\text{TiO}_2/5\text{NiO}$) como materia de trabajo. Aunado a esto, se realizaron los modelados de las celdas de las fases TiO_2 y NiO y las caracterizaciones morfológicas, estructurales y composicionales de los sistemas mediante las técnicas DRX y MEB, efectuando análisis cualitativos y cuantitativos de fases en cada caso. El análisis composicional EDS detectó la presencia de aluminio en los sistemas, por lo cual un análisis más detallado de los resultados, considerando al aluminio como un agente “intruso” en la celda del TiO_2 y efectuando el refinamiento por el método de Rietveld en el factor de ocupación, permitió determinar el efecto de éste en el parámetro c de la celda. Finalmente se aprecia el cómo se complementan ambas técnicas de caracterización, DRX y MEB, en el estudio y análisis de tecnología de semiconductores y en general, en ciencia de materiales.

Factor de ocupación	
Ti	0.32
O	1
Al	0.68

AGRADECIMIENTOS

U. Giles Sánchez agradece al Dr. F. Cruz Gandarilla y al CNMN del IPN por las asesorías con los resultados y los equipos utilizados en las caracterizaciones pertinentes.

REFERENCIAS

- [1] J. Yu, X. Zhao, Q. Zhao, "Effect of surface structure on photocatalytic activity of TiO₂ thin films prepared by sol-gel method" *Thin Solid Films* 379 (2000) 7-14.
- [2] Y. Keun Chae, J. Won Park, Shinsuke Mori, Masaaki Suzuki, "Photocatalytic effects of plasma-heated TiO_{2-x} particles under visible light irradiation" *Korean J. Chem. Eng.*, 30(1), (2013) 62-63.
- [3] J.M. Hermann, M.P. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, "Environmental applications of semiconductor photocatalysis" *Chem. Rev.* 95 (1995) 69-96.
- [4] F. Cruz, et al., "Aplicación de la difracción de rayos X a materiales policristalinos" (2005)
- [5] B.D. Cullity, S.R. Stock, "Elements of X-Ray Diffraction" Third Edition, Pearson, 2014.
- [6] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, J. Michael, N. Ritchie, J. Scott, D. Joy, "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis" Fourth Edition, Springer, 2018.
- [7] "International Tables for Crystallography" Volume A: Space-Group symmetry, Springer 2005.