

# Análisis de Materiales Desconocidos: Difracción de Rayos X y Evaluación de Tamaño y Microdeformación

Alonso Arriola Félix<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Tecnológico de Monterrey, Departamento de Ciencias.

12 de junio de 2024

## Resumen

En este estudio, se analizaron muestras desconocidas de polvo cristalino utilizando técnicas de difracción de rayos X (XRD) con una fuente de cobre, identificándose como dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) en su fase anatasa y oro elemental (Au). Para caracterizar las muestras, se emplearon varios métodos: el análisis de Scherrer, el Modelo de Deformación Uniforme (UDM), el modelo Halder-Wagner y el modelo Warren-Averbach. Los resultados mostraron que el tamaño medio de las partículas de TiO<sub>2</sub> fue de aproximadamente 71-74 nm, mientras que para el Au fue de 17-20 nm. Además, se detectaron microdeformaciones mínimas en ambas muestras. Estos hallazgos demuestran la efectividad de los métodos utilizados para proporcionar una comprensión detallada de la microestructura de materiales cristalinos, subrayando la importancia de emplear múltiples enfoques para obtener una caracterización completa y precisa.

**Palabras Clave:** *Difracción de rayos X, Polvos cristalinos, micro deformación*

## 1. Introducción

En una mezcla de sustancias, cada componente produce su propio patrón de difracción de manera independiente. Por lo tanto, el análisis de una mezcla es simplemente la superposición de los patrones individuales de sus componentes, que pueden considerarse análogos a las huellas digitales [1]. Utilizando la difracción de rayos X (XRD), esta propiedad es especialmente útil para identificar una muestra desconocida, ya que permite determinar la composición de la mezcla analizando los patrones de difracción superpuestos.

La difracción de rayos X es un método conveniente para determinar el tamaño medio de los nanocristalitos en materiales. Este método permite calcular el tamaño de las partículas a partir del ensanchamiento de los picos de difracción utilizando la ecuación de Scherrer, lo que proporciona una estimación precisa del tamaño de los cristales en la muestra. De igual manera, los métodos de UDM (uniform deformation model), Halder-Wagner y Warren-Averbach son comúnmente utilizados para analizar los perfiles de líneas en difracción de rayos X. Estas técnicas permiten distinguir el ensanchamiento de los picos de difracción causado no solo por el tamaño de los cristales sino también por las microdeformaciones, proporcionando así una comprensión detallada de la microestructura del material. [2][3]

El objetivo de este reporte es presentar un análisis detallado de difractogramas de muestras desconocidas de polvo con una fuente de Cu, identificando las estructuras cristalinas de dichas muestras y una estimación del tamaño y deformación de la cristalita por medio de un análisis de Scherrer para los modelos lineales UDM, Halder-Wagner y Warren-Averbach. Se indexaron las muestras en Predict y se realizaron ajustes para eliminar la radiación Ka<sub>2</sub> y ruido de fondo de ciertos picos con los datos proporcionados, de igual manera se ajustó una distribución Pseudo-Voight para finalmente comparar con los resultados presentes en la base de datos COD.

## 2. Metodología experimental y teórica

Para estimar el tamaño de los cristalitos en materiales policristalinos a partir del ensanchamiento de los picos en un patrón de difracción de rayos X se utiliza la ecuación de Scherrer 1 que toma en cuenta la altura a media anchura del pico de difracción.

$$FWHM(2\theta) = \frac{K\lambda}{\langle\tau\rangle_{vol} \cos(\theta)} \quad (1)$$

El Modelo de Deformación Uniforme (UDM) asume que la deformación (strain) se distribuye uniformemente en todas las direcciones cristalográficas,

considerando solo las imperfecciones isotrópicas a lo largo de la red cristalina. El modelo puede ser expresado como

$$\Delta(2\theta)\cos(\theta) = \frac{K\lambda}{t_{vol}} + 4\epsilon\sin(\theta) \quad (2)$$

donde  $\Delta(2\theta)$  es el ancho completo a media altura (en radianes),  $\theta$  es el ángulo de Bragg,  $k$  es la constante de forma del cristalito,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $t_{vol}$  es la longitud media ponderada por volumen de la columna, y  $\epsilon$  el desplazamiento aparente del pico debido a cambios en la red cristalina.

El modelo Halder-Wagner también considera tanto el tamaño del cristalito como la deformación, pero lo hace mediante una combinación de componentes Lorentzianas y Gaussianas con la ecuación 3 donde  $\beta$  es la contribución de las dos distribuciones.

$$\frac{\beta^2}{\tan^2(\theta)} = 16\epsilon^2 + \frac{K\lambda}{\langle t \rangle_{vol}} \frac{\beta^{Size}}{\tan(\theta)\sin(\theta)} \quad (3)$$

El último modelo que se utilizó fue el de Warren-Averbach. Este modelo se basa en la expansión de Fourier de los perfiles de los picos de difracción. La técnica de considera que el ensanchamiento de los picos es una combinación de efectos debido al tamaño finito de los cristalitos y las microdeformaciones. La ecuación 4 describe este modelo, donde  $A(L)$  es el coeficiente de Fourier del pico,  $A_o(L)$  es el coeficiente relacionado al tamaño,  $g_{hkl}$  es la deformación y  $L$  es la distancia de correlación en la dirección del vector del difracción.

$$\ln A(g_{hkl}, L) = \ln A^s(L) - 2\pi^2 g_{hkl}^2 \langle \epsilon^2 \rangle \quad (4)$$

El modelo UDM incorpora la deformación mediante una ecuación lineal que suma las contribuciones del tamaño del cristalito y la deformación. El modelo Halder-Wagner mejora esto al combinar componentes Lorentzianas y Gaussianas para abordar la anisotropía de la deformación. Por último, el modelo Warren-Averbach utiliza la expansión de Fourier de los perfiles de los picos para separar detalladamente los efectos del tamaño del cristalito y las microdeformaciones, ofreciendo la caracterización más precisa y detallada entre los tres modelos.

### 3. Discusión y resultados

#### 3.1. Parámetros de red e indexado

Los datos iniciales de muestras desconocidas se procesaron en Predict, donde se les quitó el ruido de fondo y la radiación  $k_{\alpha 2}$  con el fin de obtener sus parámetros de red.

Se encontró una estructura tetragonal con parámetros  $a = 3.7852\text{\AA}$ ,  $c = 9.5161\text{\AA}$ , ángulos  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  y un volumen de la celda de  $136.35\text{\AA}^3$  para la muestra 1 y una estructura cúbica con parámetros  $a = 4.067\text{\AA}$ , ángulos iguales de  $90^\circ$  y un volumen de  $67.42\text{\AA}^3$  para la muestra 2.

Estos parámetros se buscaron en la base de datos COD y se determinó que la muestra 1 es dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) en su fase anatasa con parámetros casi idénticos a los experimentales con longitudes  $a$  y  $c$  de  $3.785\text{\AA}$  y  $9.514\text{\AA}$  respectivamente, con un volumen de  $136.3\text{\AA}^3$ . El difractograma obtenido en Vesta correspondiente a dicho compuesto se visualiza en la figura 1 (a) donde los 16 picos experimentales indexados (azul) concuerdan con los encontrados en la base de datos (líneas grises).

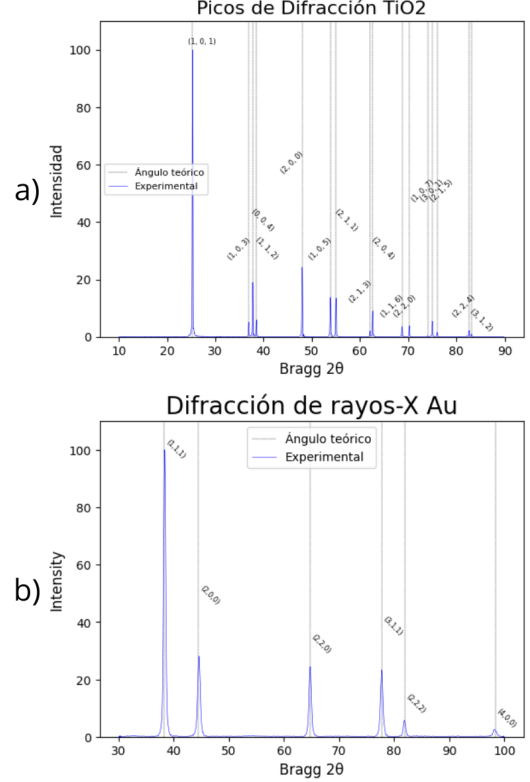


Figura 1: Difractogramas correspondientes al dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) (a) y oro elemental ( $Au$ ) (b) normalizados a 100 de intensidad. La proyección gris corresponde a los datos obtenidos en Vesta y los picos azules corresponden a los datos experimentales proporcionados.

Se determinó que la muestra 2 era de oro elemental ( $Au$ ). Los parámetros encontrados en COD coinciden al tratarse de una longitud  $a = 4.07\text{\AA}$ , valor que varía muy poco con lo encontrado en la indexación de Predict. El difractograma correspondiente se muestra en la figura 1 (b) donde se encontraron 6 picos que coincidían con los picos experimentales, confirmando así la presencia de este compuesto.

#### 3.2. Tamaño de la cristalita

Para estimar el tamaño de la cristalita se tomó los datos para cada pico de difracción en Python y por medio de una rutina en Excel se realizó un ajuste con la distribución Pseudo-Voigt como en la figura 2 donde se presenta el análisis para solo un pico de difracción del dióxido de Titanio. Este procedimiento se realizó para todos los picos de las 2 muestras.

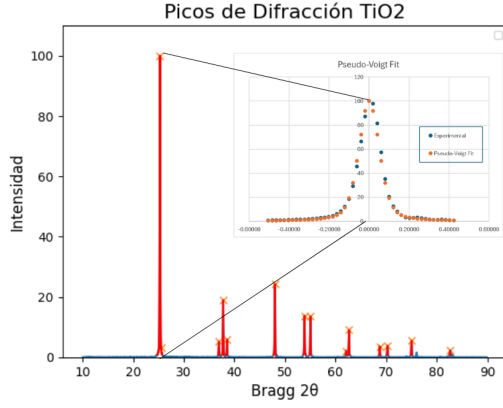


Figura 2: Ejemplo de análisis de un pico de difracción de la primera muestra. Los picos identificados en Python se encuentran de color rojo, mientras que el acercamiento del primer pico muestra el ajuste con Pseudo-Voigt.

Haciendo un análisis de Scherrer con la ecuación 1 con los datos previamente obtenidos de la anchura a media altura y los ángulos de difracción se calculó un tamaño de la cristalita promedio de  $74.21\text{nm}$  para el dióxido de Titanio. Por medio del modelo UDM con la ecuación 2 se calculó un tamaño de  $71.65\text{nm}$  y un deformamiento de  $0.00035\%$  a partir del modelo lineal ajustado presentado en la figura 3 (a) (izquierda) cuyo parámetro  $R^2 = 0.024$ , valor que indica que los datos no se ajustan de manera lineal. Para el modelo Halder-Wagner se ajustaron los datos por medio de la ecuación 3 en un modelo lineal presentado en la imagen (a) (medio) obteniendo

un valor de  $70.17\text{nm}$  para el tamaño de la partícula y un deformamiento de  $0.026\%$  con un  $R^2 = 0.9993$ . Finalmente, para el modelo Warren-Averbach de la ecuación 4 se calcularon 7 coeficientes de Fourier para los picos 2 y 6, que corresponden con los planos cristalinos (1,1,3) y (1,0,5). Con este método se encontró un tamaño de la partícula de  $71.32\text{nm}$  aproximadamente, como se puede ver en la figura 3 (a) (derecha). Adicionalmente se encontró un porcentaje de micro deformación del  $0.14(10^{-6})\%$  representado por la figura 4 (a), que muestra las pendientes de los coeficientes de Fourier, sugiriendo una estructura cristalina de alta calidad con bajo estrés interno, es decir, que los picos de difracción elegidos son estrechos y bien definidos.

Los resultados obtenidos a través de los diferentes modelos de análisis muestran variaciones mínimas en el tamaño de partícula de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ). Estas diferencias pueden atribuirse a las diferentes suposiciones y aproximaciones realizadas por cada modelo, así como a la precisión de los datos experimentales utilizados. A pesar de las pequeñas discrepancias, todos los resultados están en línea con el estudio previo de Theivasanthi (2013), que reportó un tamaño de partícula de  $74\text{nm}$ , respaldando así la consistencia de los análisis realizados. [4]

Para el caso del oro se obtuvo un valor promedio del tamaño de la partícula de  $19.5\text{nm}$  con Scherrer. Con el UDM se encontró un tamaño de  $17.51\text{nm}$  y un deformamiento del  $0.0362\%$  con un parámetro  $R^2 = 0.1116$  del modelo lineal de la figura 3 (b) (izquierda).

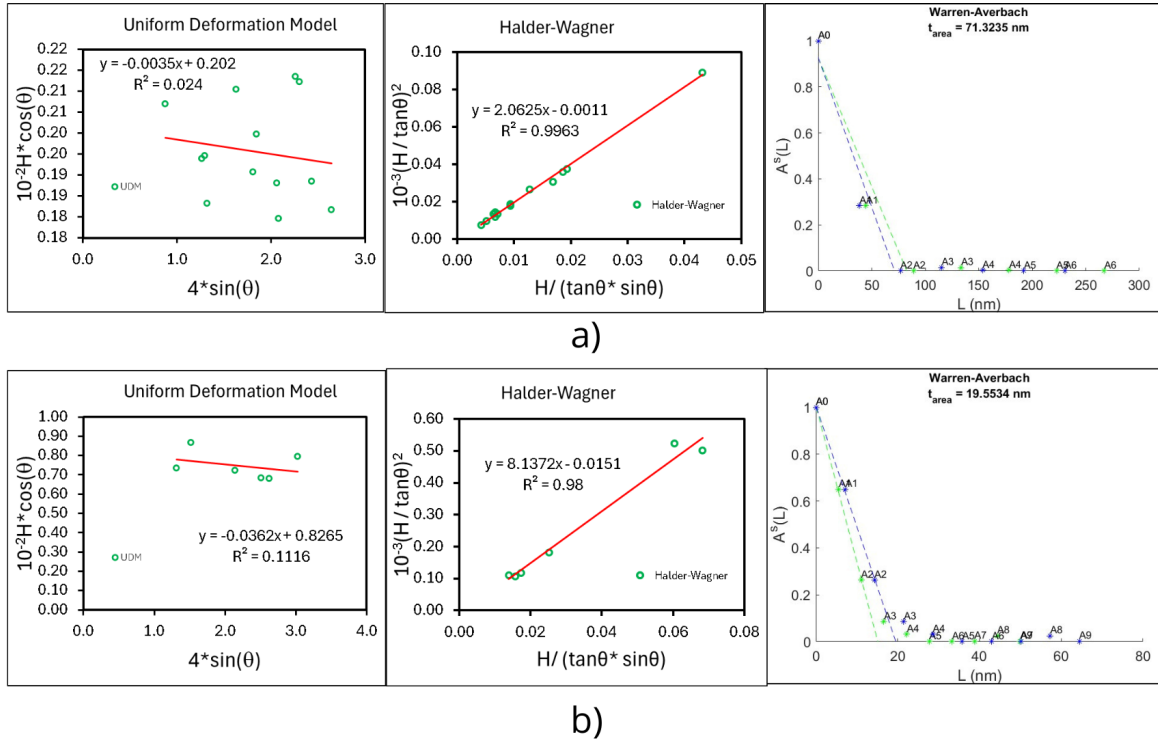


Figura 3: Ajuste de modelos UDM, Halder-Wagner y Warren-Averbach ordenados de izquierda a derecha respectivamente. En (a) se presentan los modelos ajustados para el dióxido de titanio  $\text{TiO}_2$  y en (b) para el oro  $\text{Au}$ .

Método	$TiO_2$		$Au$	
	$\langle t \rangle_{vol}$ [nm]	Strain [%]	$\langle t \rangle_{vol}$ [nm]	Strain [%]
Scherrer	74.21	—	19.5	—
UDM	71.65	0.00035	17.51	0.0362
Halder-Wagner	70.17	0.026	17.79	0.0971
Warren-Averbach	71.32	0.14( $10^{-6}$ )	19.55	3.9( $10^{-6}$ )

Cuadro 1: Valores de los modelos para ambas muestras.

El modelo Halder-Wagner arrojó un tamaño de  $17.79nm$  y un strain del  $0.0971nm$  con un parámetro de linealidad  $R^2 = 0.98$  (figura medio), que indica que los valores tienen un comportamiento lineal. Finalmente, con el modelo Warren-Averbach presentado en la figura 3 (b) (derecha) se analizaron los picos 2 y 3, correspondientes a los planos (2,0,0) y (2,2,0) con 10 coeficientes de Fourier. Se obtuvo un tamaño de  $19.55nm$  y un porcentaje de deformación del  $3.9(10^{-6})\%$  representado en la figura 4 (b), donde pocos coeficientes presentan pendientes positivas y poco inclinadas, indicando un valor bajo de deformación, confirmando el porcentaje obtenido.

Ivanova, et al. (2004) presentaron un tamaño de nanopartícula de oro mayor a  $12nm$  [5] y Murrieta, et al. (2021) presentaron valores con el modelo UDM de  $10.80nm \pm 0.02nm$  y  $9.85nm \pm 0.01nm$  con Halder-Wagner. [2]. Estos valores no concuerdan con los obtenidos, posiblemente debido a variaciones en las características de las muestras analizadas.

En la tabla 1 se pueden visualizar los resultados con su respectivo modelo y los valores correspondientes de la longitud media y el porcentaje de deformación.

## 4. Conclusión

En este estudio, se lograron identificar y caracterizar dos muestras desconocidas de polvo cristalino mediante técnicas de difracción de rayos X (XRD) con una fuente de cobre. Las muestras se identificaron como dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) en su fase anatasa y oro elemental (Au), confirmando su composición mediante la base de datos Crystallography Open Database. Se emplearon varios métodos para estimar el tamaño de las cristalitas y analizar las microdeformaciones, incluyendo el análisis de Scherrer, el Modelo de Deformación Uniforme (UDM), el modelo Halder-Wagner y el modelo Warren-Averbach.

Para  $TiO_2$ , se encontró que el tamaño medio de las cristalitas varía entre 71-74 nm, con una microdeformación mínima, lo que sugiere una estructura cristalina de alta calidad con bajo estrés interno. En el caso del Au, el tamaño de las partículas se estimó en el rango de 17-20 nm, también con baja microdeformación. Los resultados obtenidos a través de estos diferentes métodos mostraron una consistencia notable, subrayando la precisión y fiabilidad de los enfoques utilizados.

Estos hallazgos destacan la importancia de utilizar múltiples métodos de análisis para lograr una caracterización completa y precisa de los materiales cristalinos. La combinación de técnicas y modelos no solo permitió identificar con precisión la composición de las muestras, sino también obtener una comprensión detallada de su estructura interna y propiedades físicas. Esto es crucial para aplicaciones en las que las propiedades del material a nivel nanométrico pueden influir significativamente en su rendimiento y comportamiento.

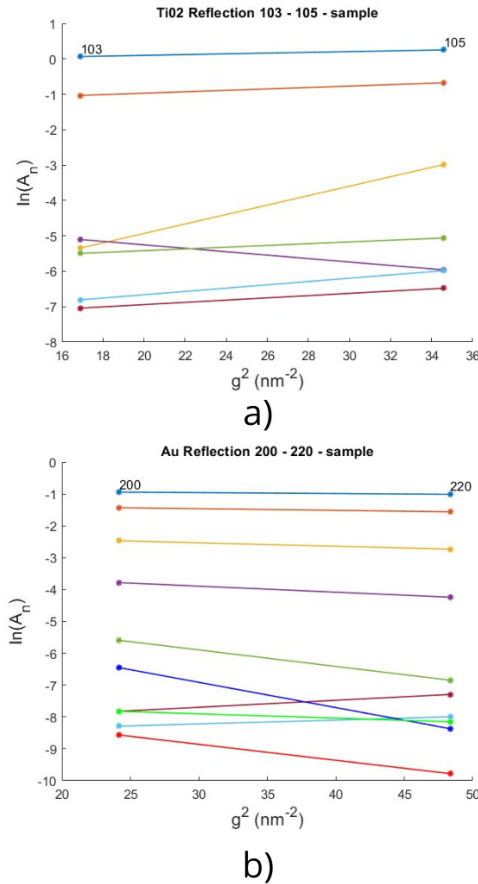


Figura 4: Gráfica de  $\ln(A_n)$  contra  $g^2$  para reflejos 103 y 105 de dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) con 7 coeficientes de Fourier (a) y reflejos de los planos 200 y 220 con 10 coeficientes del oro (Au). Las pendientes de las líneas indican la variación de las microdeformaciones en los planos cristalinos.

## Referencias

- [1] A. K. HULL. «A NEW METHOD OF CHEMICAL ANALYSIS». En: *Journal of the American Chemical Society* 41.8 (1919), págs. 1168-1175.
- [2] Ana C. Murrieta et al. «Microstructure of polycrystalline gold nanoparticles and thin-films from a comparative X-ray line profile analysis». En: *Materials Chemistry and Physics* 258 (2021).
- [3] J. G. M. VAN BERKUM et al. «Applicabilities of the Warren-Averbach Analysis and an Alternative Analysis for Separation of Size and Strain Broadening». En: *Journal of Applied Crystallography* 27 (1994), págs. 345-357.
- [4] Theivasanthi Thirugnanasambandan y Alagar Marimuthu. «Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) Nanoparticles - XRD Analyses – An Insight». En: *Chemical Physics* (2013).
- [5] S. Ivanova, C. Petit y V. Pitchon. «A new preparation method for the formation of gold nanoparticles on an oxide support». En: *Applied Catalysis A General* 267 (2004), págs. 191-201.