

DETERMINACION DE ESTADOS DE VALENCIA Y MICROESTRUCTURA
MEDIANTE LA ESPECTROSCOPIA DE PERDIDA DE ENERGIA (EELS)

José Manuel Domínguez E.
Instituto Mexicano del Petróleo,
Subd. de Investigación Aplicada
Apdo. Postal 14-805,
México 14, D.F.

RESUMEN.

La espectroscopia de pérdidas de energía del haz electrónico (EELS) acoplada al microscopio electrónico, permite la caracterización fina de heterogeneidades en materiales a una escala de unas cuantas celdas unitarias ($\sim <200\text{Å}$). Así, el estado de coordinación y valencia en superconductores de tipo cerámico y en catalizadores de cromo soportados sobre alumina gamma, fueron determinados mediante una comparación de las oscilaciones del borde de absorción (EXELFS) a escala local, con el perfil de una muestra standard, lo que permite discriminar el ambiente químico que rodea al átomo absorbente.

INTRODUCCION.

El acoplamiento de un espectrómetro para la detección de electrones inelásticos dispersados, con un microscopio electrónico de transmisión, ha provocado un uso creciente de la técnica de espectroscopia de pérdidas de energía (EELS: electron energy loss spectroscopy) en el estudio de materiales (1,2).

La alta sensibilidad ($10 < \text{MMD} < 10 \text{gr}$) y la resolución espacial superior a 200Å sobre el plano perpendicular a la dirección del haz primario (3,4) colocan a la técnica de EELS en un lugar privilegiado para caracterizar los pequeños volúmenes de materia en los materiales tales como los catalizadores, las películas delgadas y en otros materiales microestructurados.

La información que proporciona EELS comprende a la naturaleza química del material (# atómico) dentro del intervalo $1 < Z < 30$, ambiente químico de corto alcance que rodea al átomo absorbente (coordinación y valencia), y al estado molecular de compuestos orgánicos y de estado sólido, así como a la interacción entre fases sólidas (inclusiones, variaciones locales de potencial, etc.,).

La parte baja del espectro EELS (0 a 50 eV) contiene a las excitaciones plasmónicas que provienen de excitaciones colectivas en las capas de conducción de los metales, o bien de las excitaciones de orbitales moleculares en moléculas orgánicas (0 a 15 eV).

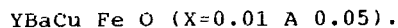
En la parte media y alta del espectro ($E < 50 \text{ eV}$) aparecen los bordes de absorción característicos (K, L(I, L(II-III)), etc.) cuya posición en el eje horizontal (E, en eV) correspondiente a las pérdidas de energía esta relacionada con la naturaleza química del elemento (Z).

Estos bordes son variaciones bruscas de la curva de intensidad decreciente -fig. 1- las cuales presentan una variedad de perfiles y una estructura fina que está relacionada con la naturaleza del compuesto y su estado químico.

La estructura fina cercana al borde de absorción (ELNES: electron loss near-edge structure), entre 0 y 5 eV, representan a los efectos químicos de ligadura en forma similar a los efectos asociados con los fotoelectrones emitidos en ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) mientras que la oscilación lejana al borde (EXELFS: extended energy loss fine structure), entre 5 y 100 eV proviene de la difracción a corto alcance de electrones internos emitidos y cuya longitud de onda (λ) es del orden de las distancias interplanares del cristal, por lo que la parte oscilatoria contiene una información útil acerca del orden a corto alcance alrededor del átomo excitado, similarmente a la estructura fina del borde de absorción de rayos X (EXAFS, refs. 5,6).

En este trabajo se pretende mostrar algunas de las potencialidades de la técnica de EELS para el estudio de materiales catalíticos de interés para la industria petrolera y otro tipo de materiales como el superconductor 1-2-3 dopado con cationes de hierro.

Los primeros están constituidos de cromo soportado sobre alumina gamma mientras que los superconductores cerámicos tienen una fórmula general



En el primer caso se trata de conocer el estado de oxidación del cromo, mientras que en el segundo caso se pretende discriminar el estado de valencia del hierro que sustituye al cobre en posiciones preferentes de la estructura con simetría ortorómbica del material 1-2-3.

FUNDAMENTOS TEORICOS.

La estructura oscilatoria del borde de absorción se obtiene a partir de la fórmula (7):

$$X(E) = \frac{A(K)}{K} \sum_j \frac{N_j}{R_j^2} \exp - [R_j/\lambda(K)]$$

$$\cdot \exp - (\sigma_j^2 K^2 / 2) \cdot \text{sen} [2KR_j + \phi(K)]$$

en donde K es el vector de onda asociado al electron secundario emitido; N es el número de átomos en la capa "j esima" dentro de un radio R_j y $\lambda(K)$ es la trayectoria libre media del electron secundario para dispersión inelástica; σ_j^2 es

la raíz cuadrática media de la amplitud de desplazamiento debida al movimiento térmico o al desorden; $\phi(K)$ es un cambio de fase resultante de los electrones secundarios $K^2 = 2mc(E - E_0)/h^2$, en donde E es la energía perdida, E_0 es el valor del borde de absorción (~ 531 eV para el oxígeno y 704 eV para Fe-L III).

Se define a la función radial de la manera siguiente:

$$N(r) = \sum_j \frac{N_j \zeta(r - R_j)}{R_j^2}, \text{ luego}$$

$$X(K) = \frac{A(K)}{K} \int_0^\infty n(r) \text{sen} [2Kr + \phi(K)] dr$$

$n(r)$ puede determinarse a partir de la transformada (Sinusoidal) de $K \cdot X(K) / A(K)$. La función de distribución radial es el módulo de la transformada de Fourier de la función $X(K)$; en donde $X(K)$

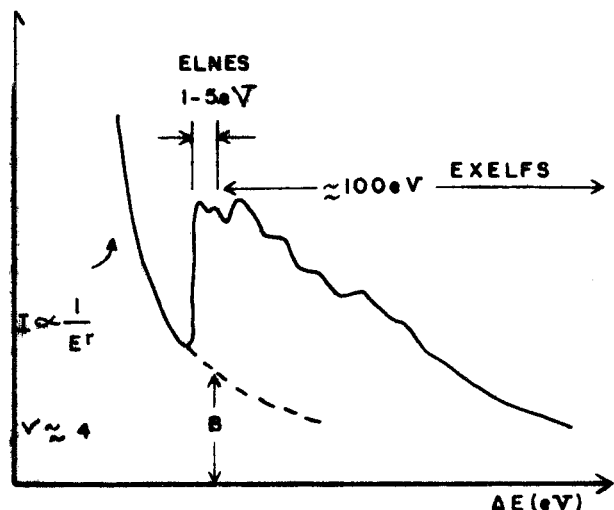


FIG. (1). ESTRUCTURA FINA DEL BORDE DE ABSORCIÓN (EELS).

es la oscilación fina del borde de absorción, obtenida en el experimento.

EXPERIMENTAL.

Se utilizó un espectrómetro GATAN 607 acoplado a un microscopio electrónico JEOL-2000, para obtener las series secuenciales de espectros a 200KV, cada 10 seg., en detección seriada, a fin de garantizar la integridad fisicoquímica de los materiales durante el análisis.*

Estos materiales fueron depositados sobre rejillas desnudas mediante una suspensión de hexano a fin de evitar los artificios debidos al oxígeno (Ok) que se encuentra en los soportes de Formvar y Collodion, así como en los líquidos de suspensión (alcohol isopropílico) utilizados en la preparación de muestras para el microscopio electrónico.

Los bordes característicos de los elementos involucrados son los siguientes: Ok= 531 eV, CrL_I= 679 eV, CrL_{II}= 583 eV, CrL_{III}= 574 eV, FeL_I= 849 eV, FeL_{II}= 721 eV, FeL_{III}= 708eV. Con el fin de obtener una representación estadística adecuada, al menos cuarenta series de patrones EELS fueron registrados para cada muestra.

RESULTADOS:

La serie de superconductores cerámicos 1-2-3 dopados con pequeñas cantidades de Fe presentan un espectro EELS que contiene a los bordes de oxígeno estructural (Ok) y de hierro (FeL) tal y como se muestra en la figura (2) para la serie:

$x=0.01, 0.2$ y 0.5 , respectivamente. La serie 2d corresponde al standard de referencia (Fe_2O_3) en donde Fe se encuentra en un estado de coordinación conocido, igual a +3. Como se observa, la serie presenta un borde de absorción convolucionado: Fe(L_I), Fe(L_{II}), Fe(L_{III}), en contraste con el perfil de absorción del del compuesto de referencia (fig. 2d). Ello implicaría un estado de coordinación mixto, distinto a +3, el cual se caracteriza por el perfil típico mostrado en la fig. 2d.

Por otra parte, los catalizadores a base de cromo soportado en palamina dan origen a la serie de patrones representados en la fig. (3), a y b, mientras que el borde de absorción característico del estado +3, en el compuesto de referencia (Cr_2O_3) está representado en la fig. 3c. Como se observa, los perfiles de ambas series coinciden, indicando un estado de coordinación del cromo similar al compuesto de referencia, lo que permite concluir que en los catalizadores el cromo se encuentra en un estado +3.

Finalmente de particular importancia son los perfiles de absorción del oxígeno estructural ($O_{K\alpha}=531$ eV). En la fig.

(4) se muestran las oscilaciones del borde de absorción del oxígeno ($O_{K\alpha}$) correspondiente a la red cristalina del ZnO en el catalizador Cu/ZnO utilizado en la síntesis de metanol. Es evidente que estos bordes contienen información valiosa sobre el potencial cristalino y sus alteraciones locales, originadas por la interacción con otras fases (p.q. Cu^0) a escala atómica.

En los tres casos descritos se presentaron distintas interacciones y su efecto sobre el perfil del borde de absorción. La potencialidad del método de EELS se demuestra en los tres casos, mediante las variaciones sutiles de la estructura fina, las que a su vez permiten describir un estado de coordinación con respecto a un patron standard de referencia. Las oscilaciones finas del borde de absorción del oxígeno estructural en los óxidos metálicos puede conducir a conclusiones importantes sobre la interacción de las fases, p.q. Cu^0 y ZnO . Otros desarrollos potenciales del método de EELS incluyen la obtención de distancias interatómicas a tir de la función de distribución radial y del número de primeros vecinos alrededor del átomo excitado.

FIG. (2).

ESPECTROS EELS DE LA SERIE
 $Y_1Ba_2Cu_{1-x}Fe_xO_{7-z}$
(a) $x=0.01$, (b) $x=0.2$, (c)
 $x=0.5$, (d) Fe_2O_3 standard.

REFERENCIAS.

- (1) M. Isaacson, *Optik* 50, 213 (1978)
- (2) P.E. Batson et al. *Ultramicroscopy* 22,89 (1987)
- (3) D.B. Wittry. Proc. 7th. Eur. Congress. EM, THE ITAGUE 1980 Ed. P. Brederoo ad V.E. Cosslett vol. 3, 14 (1980).
- (4) J. Cazank *Ultramicroscopy*, 12, 83 (1983).
- (5) M. Isaacson, *J. Chem. Phys.* 56, 1803 (1972)
- (6) D. Jonhson, *Rad. Res.* 49, 63 (1977)
- (7) E.A. Stern, *Phys. Rev. B*10, 3027 (1974).

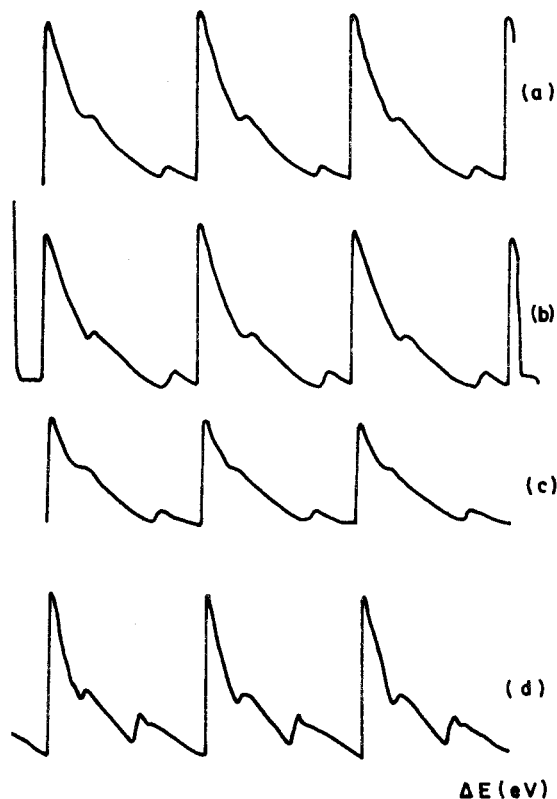


FIG. (3). SERIE EELS CORRESPONDIENTE A LOS CATALIZADORES: Cr/Al₂O₃ (a y b); (c) es el compuesto de referencia (Cr₂O₃).

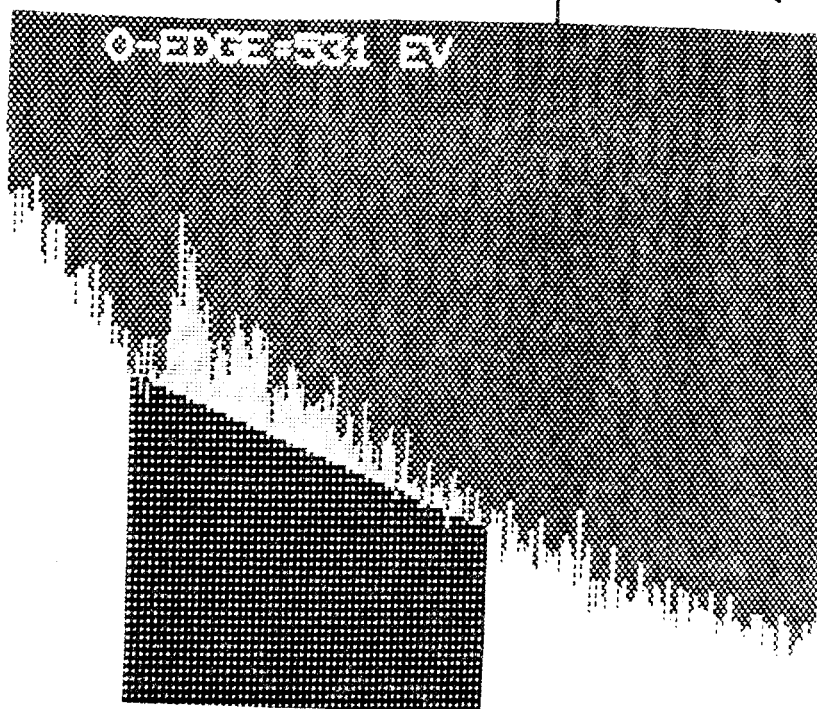
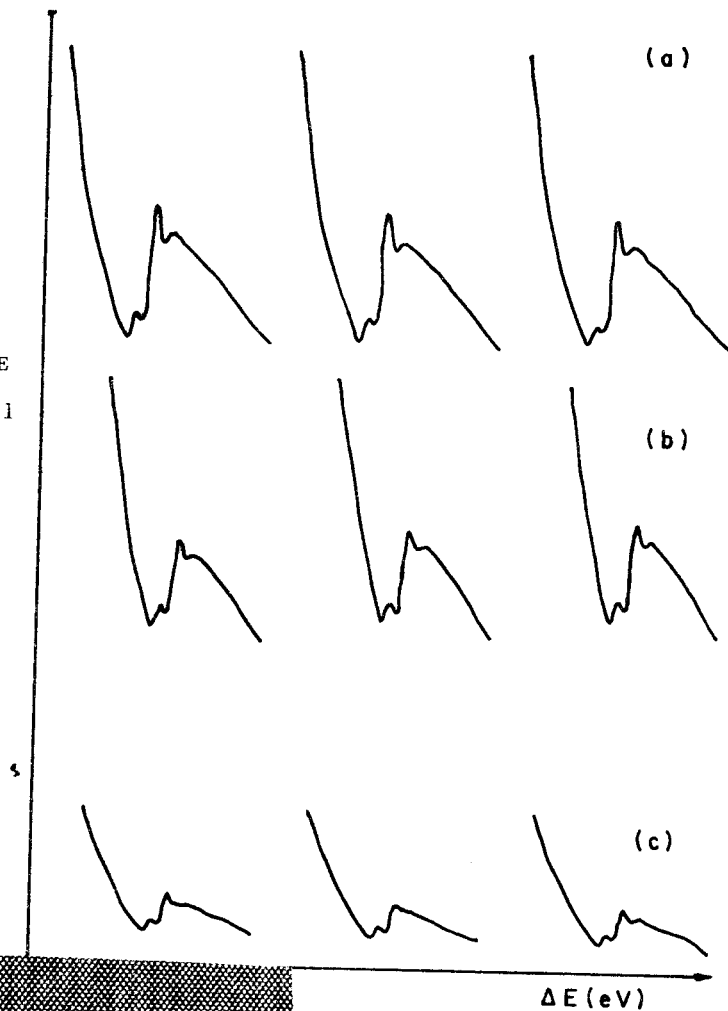


FIG. (4): Typical absorption edge (531 eV) of lattice oxygen in the Cu-ZnO catalyst system.

Agradecimientos A la Unidad de Microscopia CINVESTAV y al Dr. Eugenio Frixione, M.C. R. Mondragon y Fis.R. Gomez.