

Espectroscopías de Absorción de Rayos X EXAFS y XANES

Adela Muñoz Páez
Sevilla, 2010

INSTITUTO DE CIENCIA DE MATERIALES
UNIVERSIDAD DE SEVILLA-CSIC

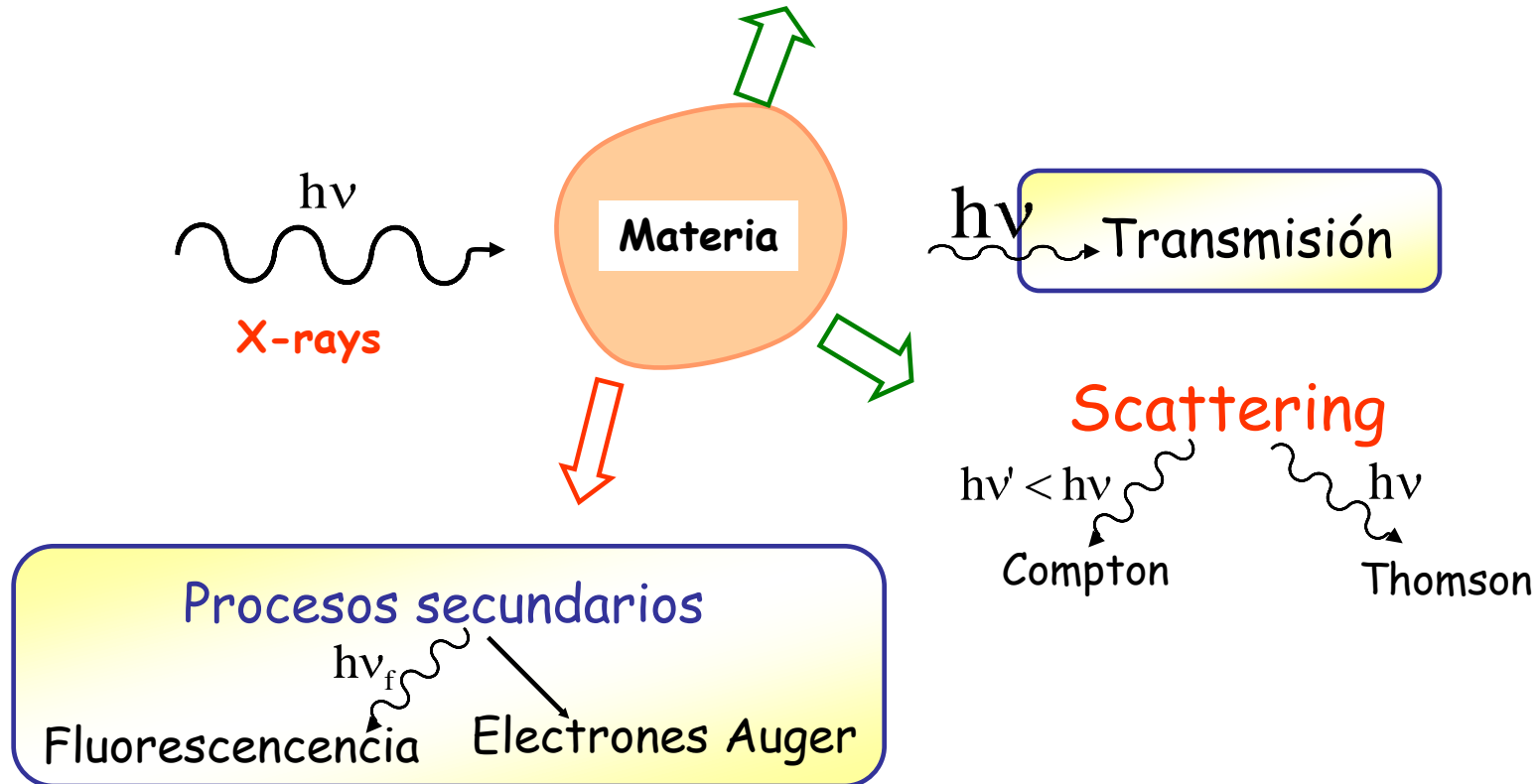
Espectroscopías EXAFS y XANES

1. Espectroscopias de absorción de rayos-X:
EXAFS y XANES
2. Métodos de detección y dispositivos experimentales
APLICACIONES
3. XANES: Ti-K, V-K, La-L(I),
4. EXAFS: Coordinación de elementos aleados en aceros
5. REFLEXAFS

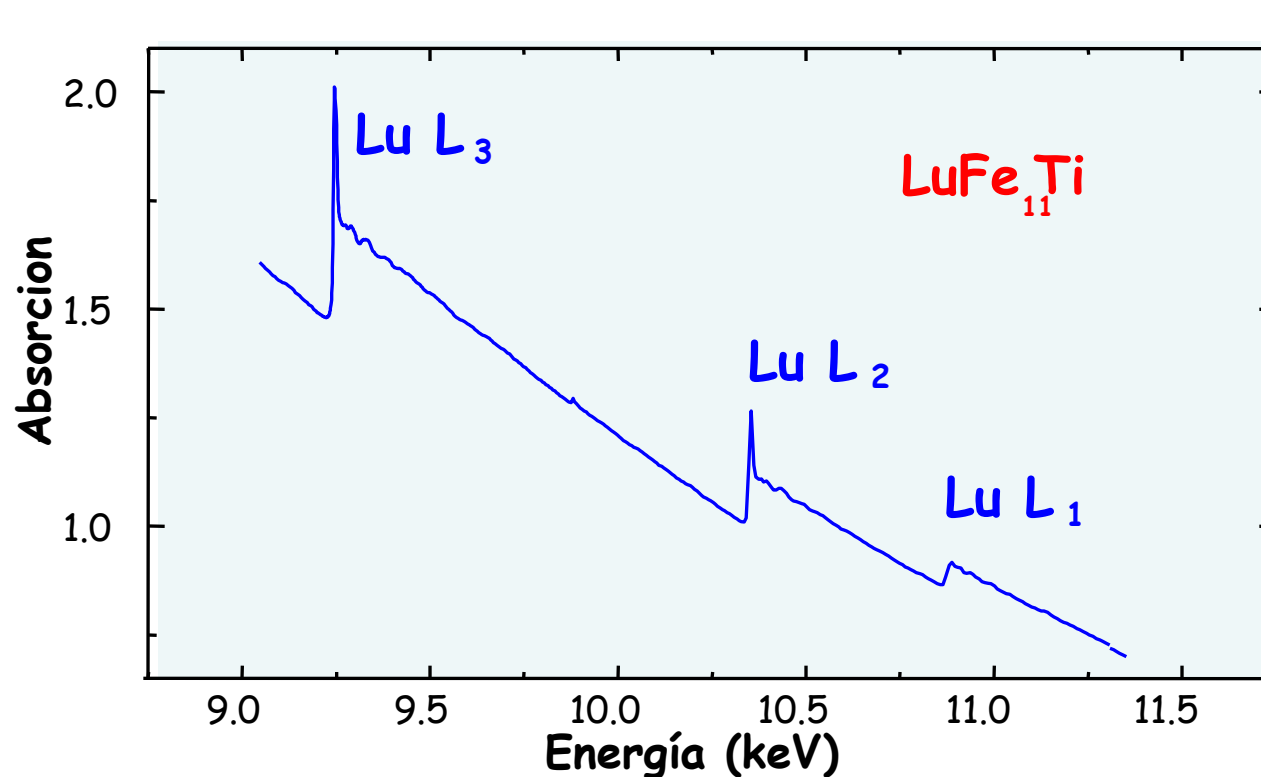
1. Espectroscopía

Interacción radiación-materia

Absorción fotoeléctrica



1. Espectroscopía de Absorción de Rayos-X



Zona de los umbrales L de un espectro de Absorción de Rayos X
 Fuente de excitación :fotones de rayos X. Especie detectada: fotones de Rayos X

1. Espectroscopía de Absorción de Rayos-X

Propiedades (locales):

estructurales electrónicas (magnéticas)

* Selectividad atómica

* Selectividad estado final (simetría, p,d,f)

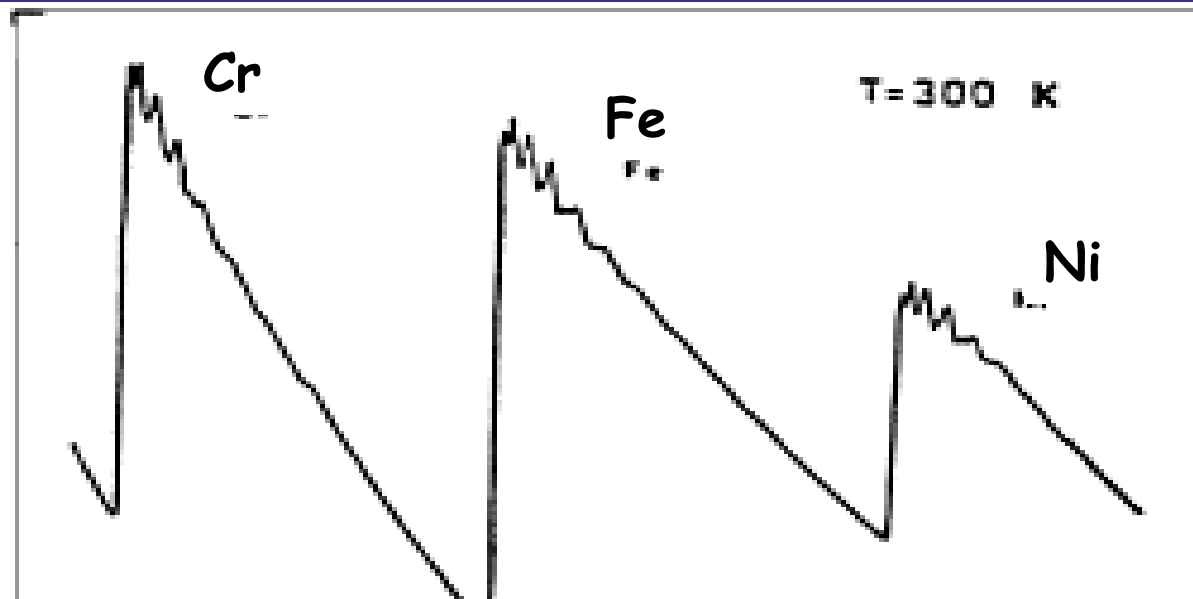
1s np 2p nd 3p nd



* Independiente del estado de agregación: sólido, líquido, gas.

* Entorno de muestra flexible: temperatura, presión...

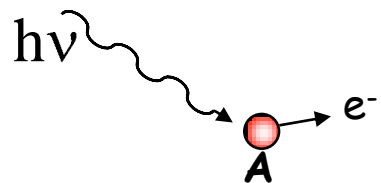
1. Espectroscopía de Absorción de Rayos-X



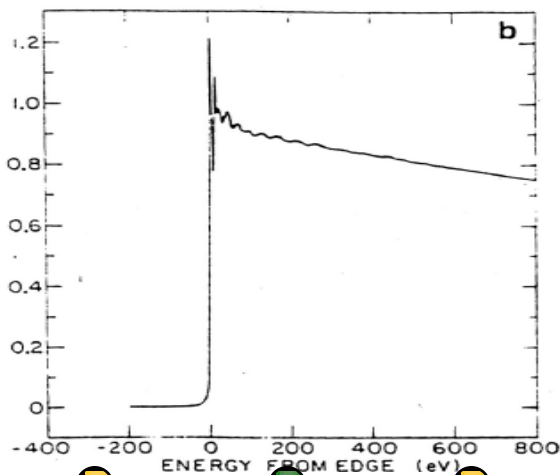
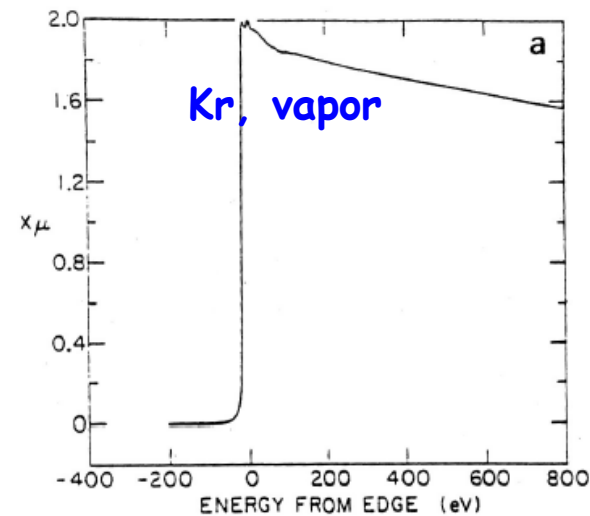
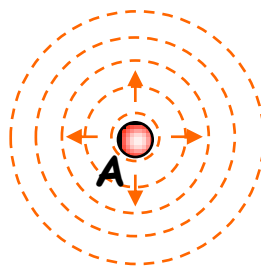
Espectro de Absorción de Rayos X de una aleación de Cr, Fe y Ni

	K -edge		L ₂	L ₃		M ₂	M ₃
Cr	5989		583.8	574.1		42.2	42.2
Fe	7112		719.9	706.8		52.7	52.7
Ni	8333		870.0	852.7		68	66.2

APLICACIÓN DE LA RADIACIÓN SINCROTRON A LA CARACTERIZACION DE MATERIALES

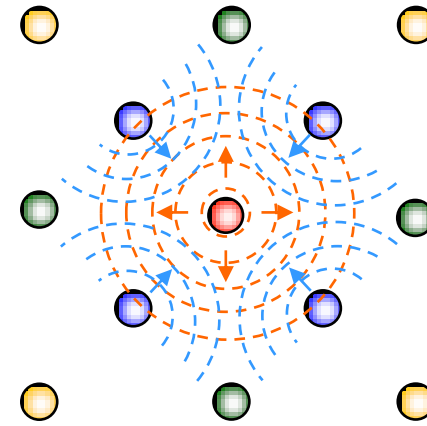
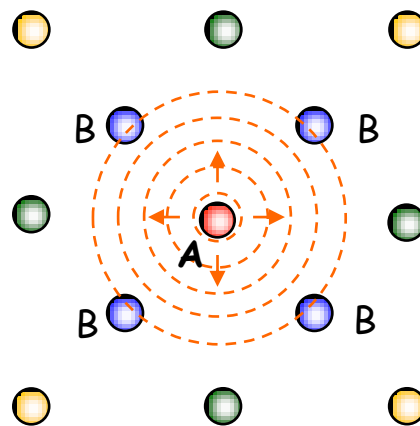
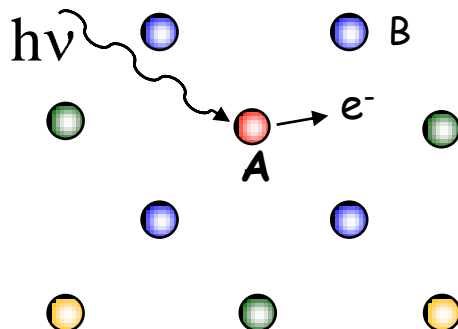


Átomos aislados

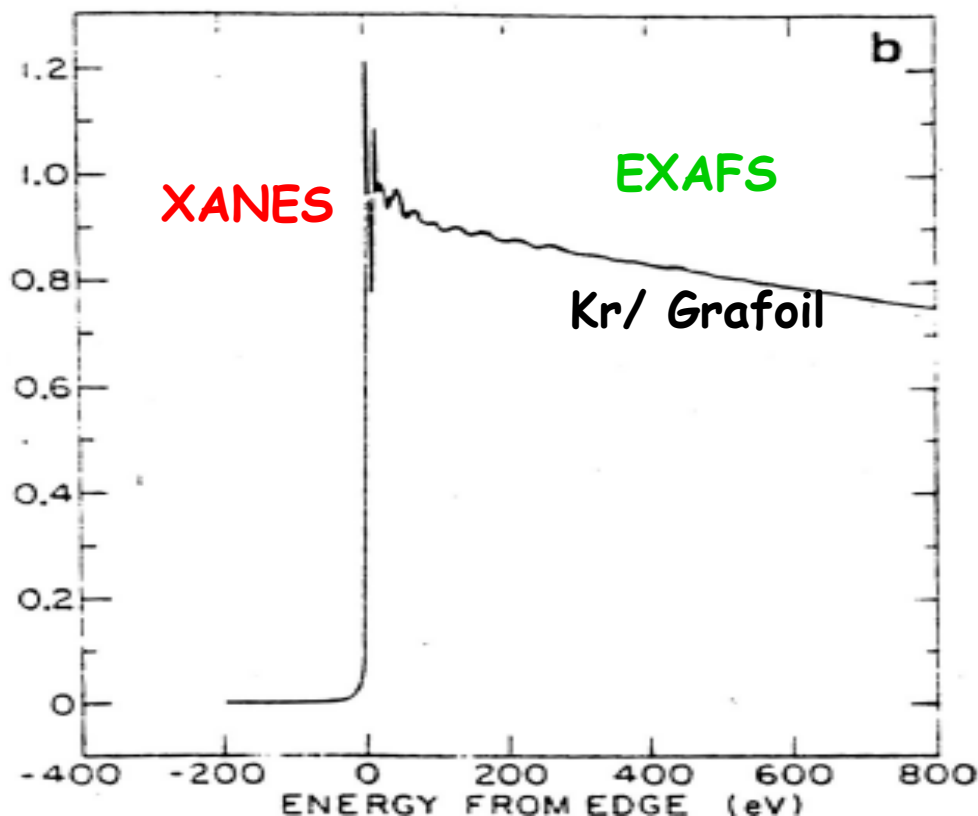


Moléculas y Agregados

$$\chi \llcorner \rceil = \frac{\mu \llcorner \rceil - \mu_0 \llcorner \rceil}{\mu_0 \llcorner \rceil}$$



1. Espectroscopía de Absorción de Rayos-X



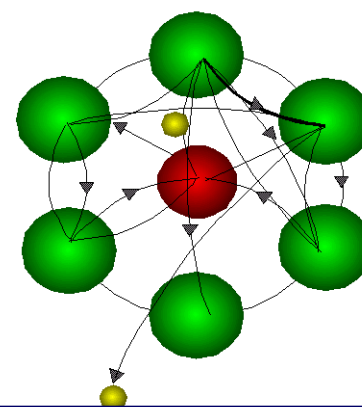
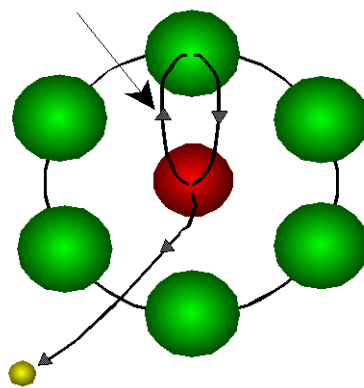
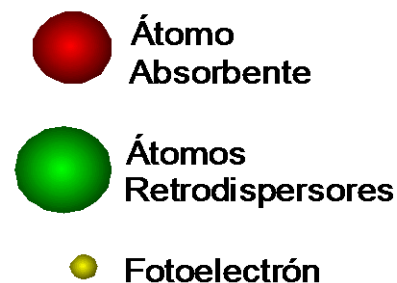
- * **XANES** (X-ray Absorption Near Edge Structure) {-20→50 eV}
- * **EXAFS** (Extended X-ray Absorption Fine Structure ~1000 eV)

1. Espectroscopías de Absorción de Rayos-X

	EXAFS	XANES
Dispersión	Simple	Múltiple
Modulación $\mu(E)$	Débil	Fuerte
E. Cinética fotoelectrón	Alta	Baja

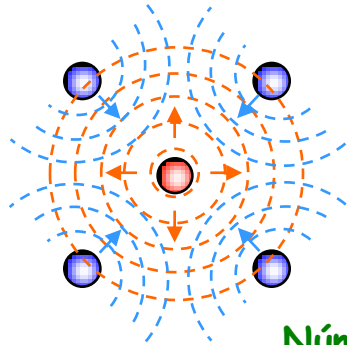
EXAFS: Orden a corto alcance. Número de coordinación y distancias de enlace.

XANES: Ángulos de enlace y geometría de coordinación. Estructura electrónica



EXAFS: Estructura fina extendida

Entorno local del átomo absorbente:



$$\chi(k) \equiv \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)}$$

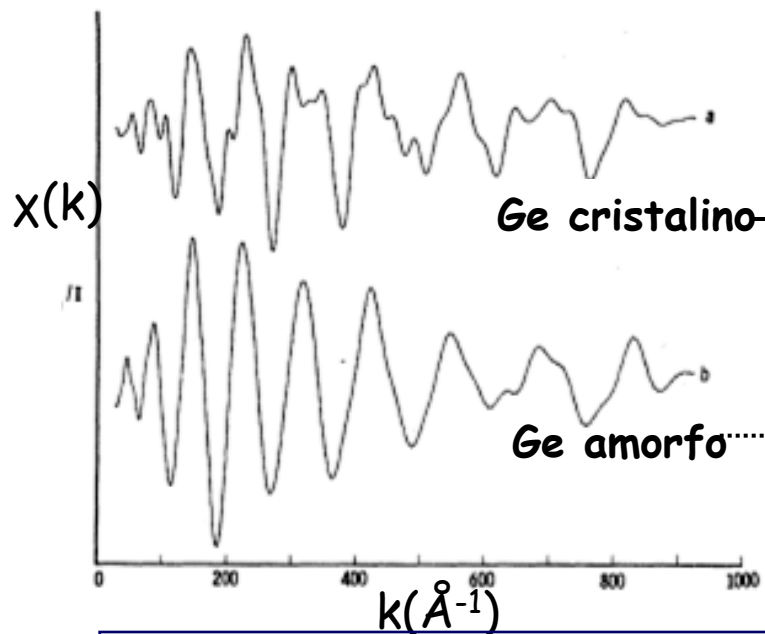
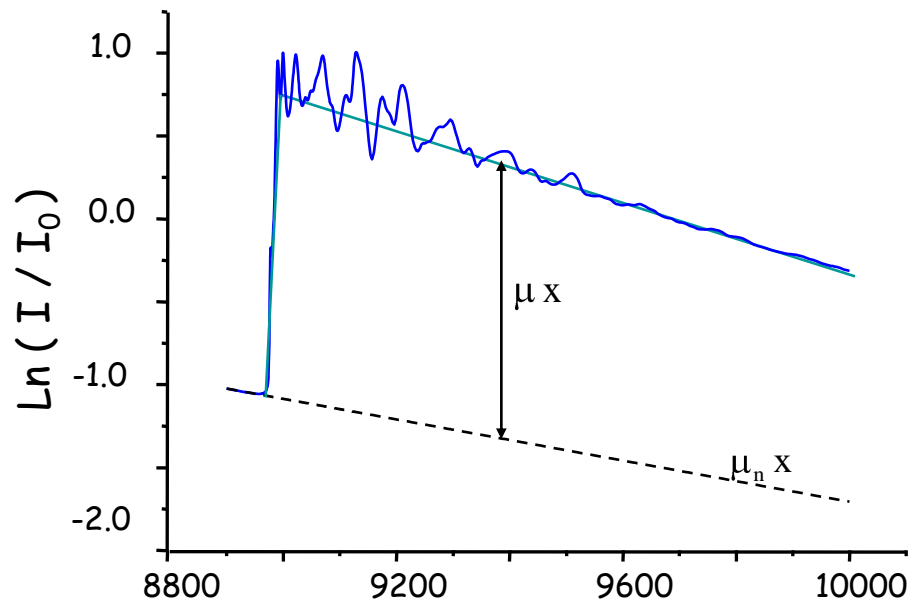
- Número y tipo de vecinos
- Distancia interatómica
- Desorden térmico y estructural

Número de coordinación Distancia interatómica desorden térmico y estructural

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0} = \sum_j N_j \frac{3(\hat{\epsilon} \cdot \hat{r}_j)}{kr_j^2} |f_j(k, \pi)| \sin(2kr_j + 2\delta_1(k) + \phi_j(k)) e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2r_j/\lambda(k)}$$

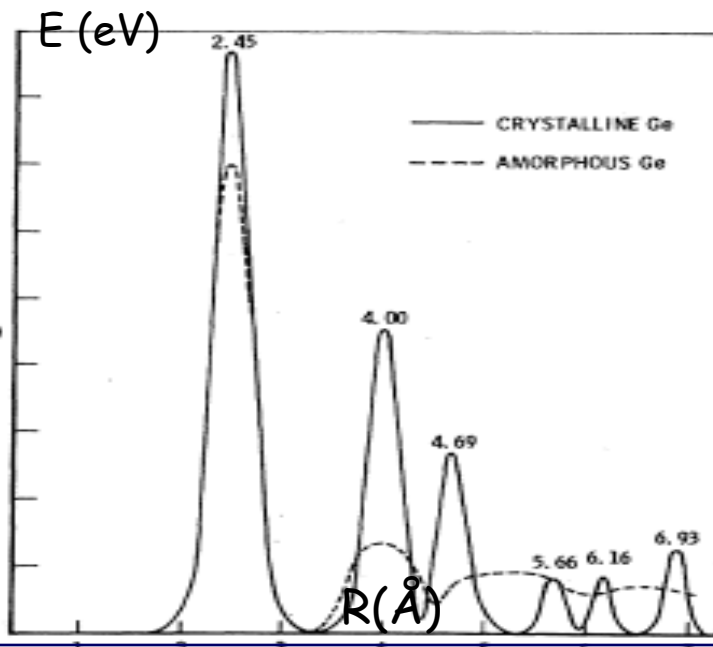
k del fotoelectrón amplitud compleja de retrodifusión desfase del átomo central pérdidas inelásticas

EXAFS



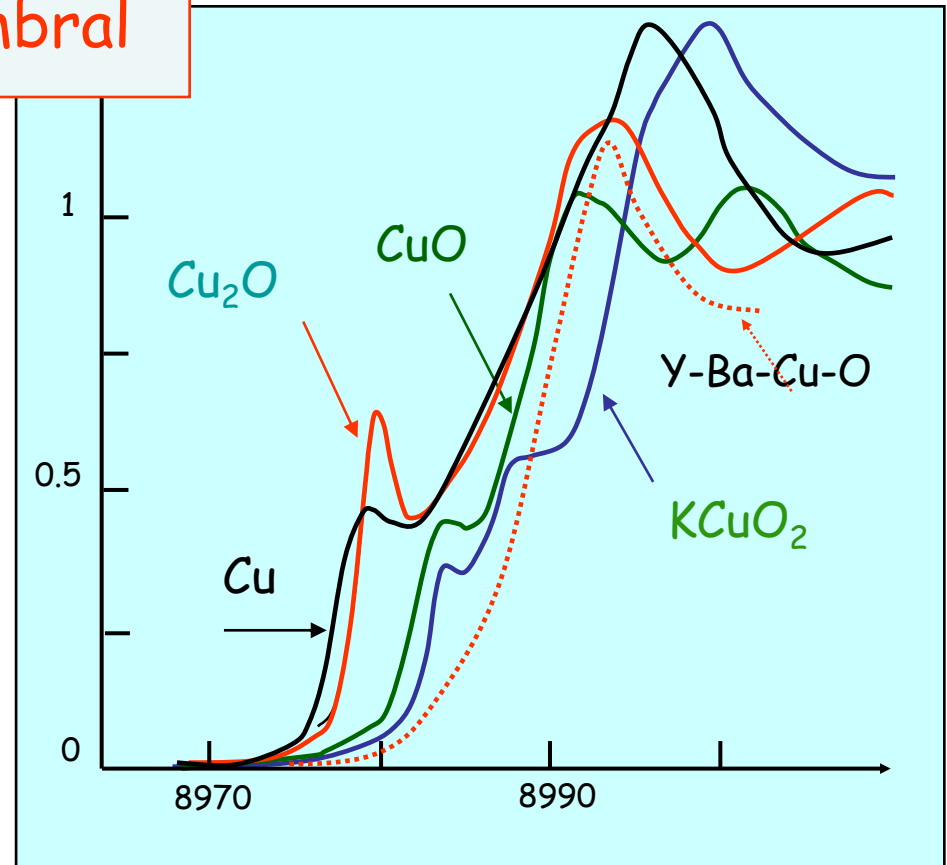
TF

→



XANES: Región cercana al umbral

- Orbitales vacíos
- Configuración electrónica
- Simetría puntual
- Estado de oxidación



Información

EXAFS de tipo radial: Número de coordinación, distancia de enlace, R .

XANES : N , R y *ángulos de enlace*

líneas blancas metales $L_{II,III}$: $2p \rightarrow nd$

XANES: Región cercana al umbral

Análisis cualitativo, tipo "Huella dactilar"

- ◇ Identificación poliedro coordinación.
- ◇ Estado de oxidación.

• Estudio cuantitativo

- ◇ Geometría de coordinación
 - R, N y ángulos de enlace.
 - Orden a medio/largo alcance
- ◇ Estructura electrónica

Requerimiento: estructura geométrica.

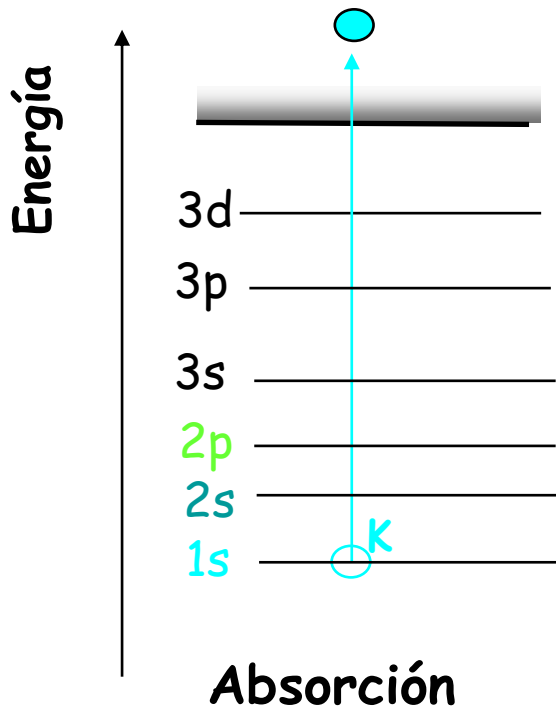
- *Construcción de poliedro elemental*
- *Bases de datos cristalográficos*
- *Cálculos mecano-cuánticos*

Espectroscopías EXAFS y XANES

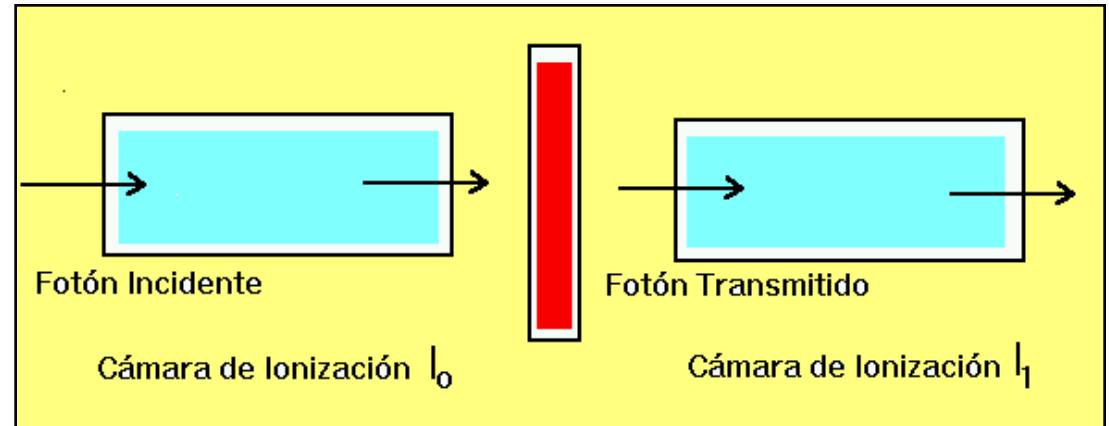
1. Espectroscopias de absorción de rayos-X:
EXAFS y XANES
2. Métodos de detección y dispositivos experimentales
APLICACIONES
3. XANES: Ti-K, V-K, La-L(I),
4. EXAFS: Coordinación de elementos aleados en aceros
5. REFLEXAFS

2. Métodos de detección

Proceso Primario



Determinación del Coeficiente de Absorción



Ley de Lambert-Beer:

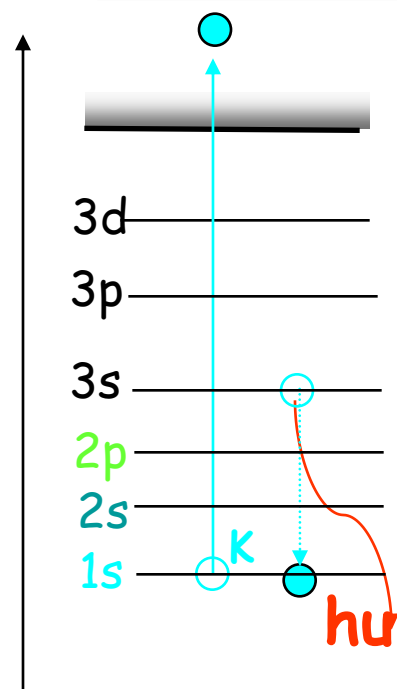
$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

Sensible a todo el material

Alto flujo de fotones, estable, sensible a pequeñas variaciones de intensidad

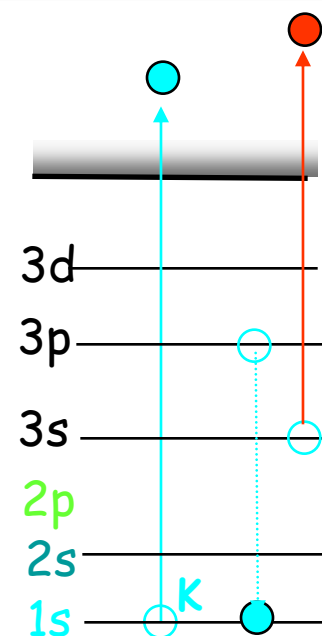
2. Métodos de detección

Determinación del Coeficiente de Absorción:



Fluorescencia

Procesos Secundarios

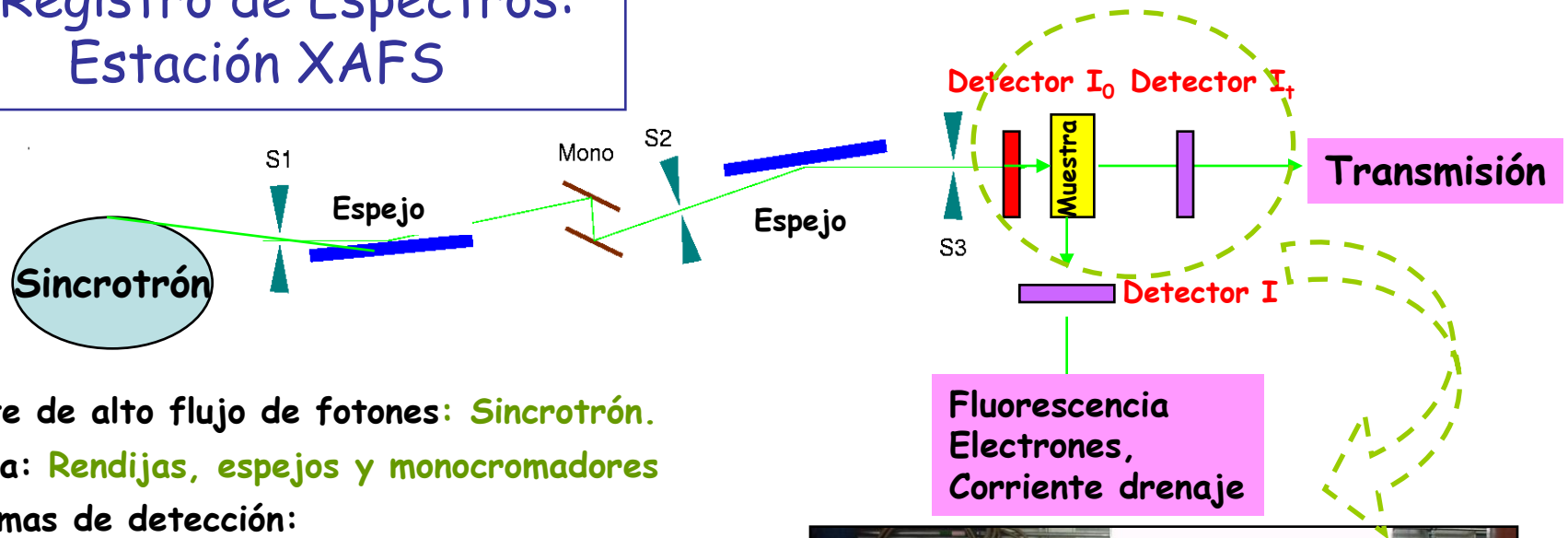


Emisión de electrones
Corriente de drenaje

Sensible a todo el material

Sensible a zona próxima a la superficie ($< 100 \text{ \AA}$)

2. Registro de Espectros: Estación XAFS

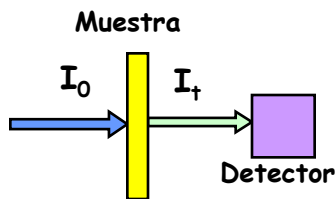


Fuente de alto flujo de fotones: **Sincrotrón**.

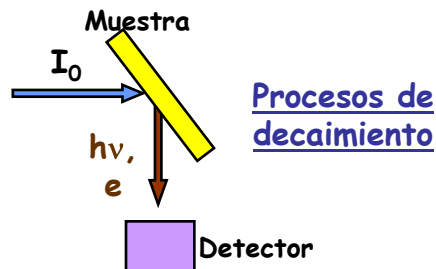
Óptica: **Rendijas, espejos y monocromadores**

Sistemas de detección:

- **Cámaras de ionización (Transmisión)**
- **Detectores de estado sólido (Fluorescencia).**



Transmisión de R-X

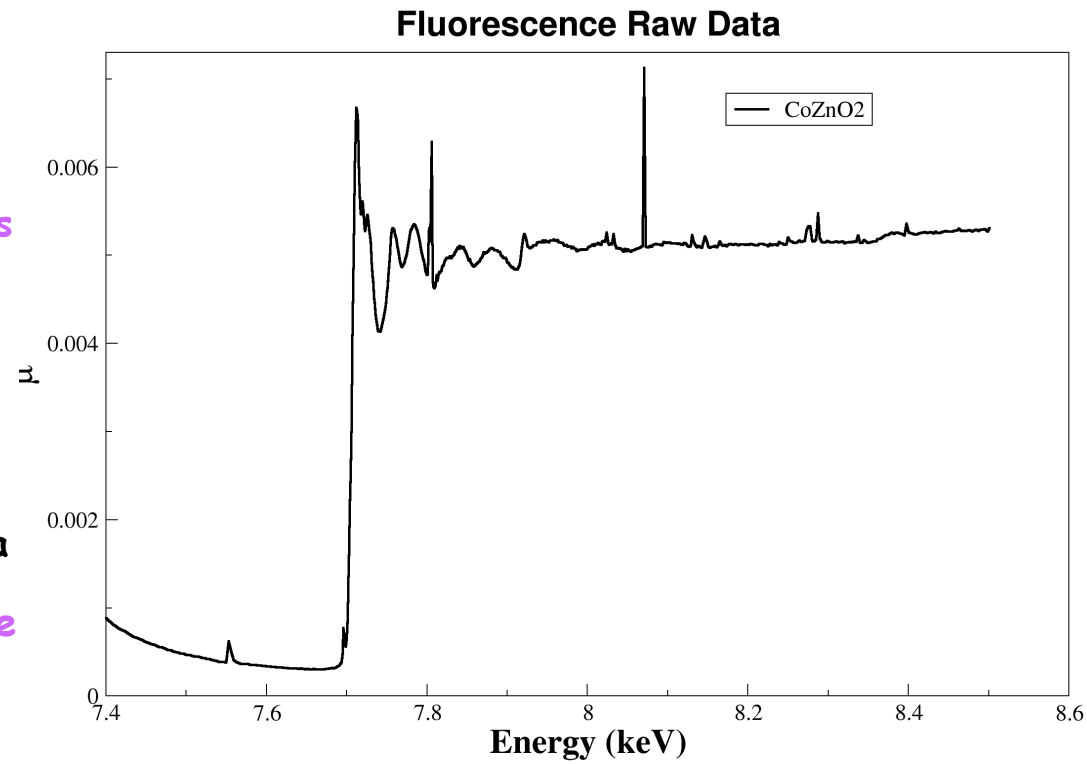
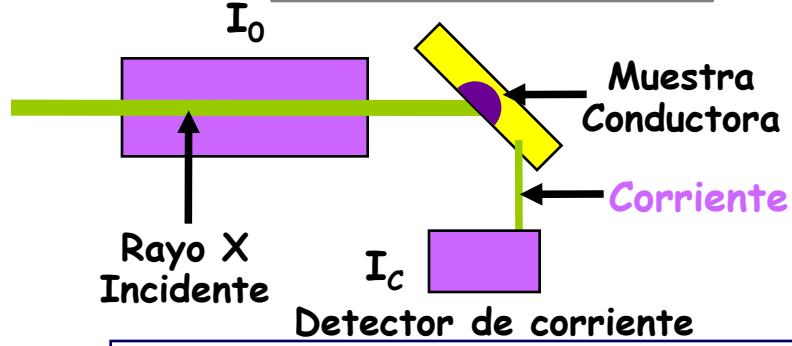
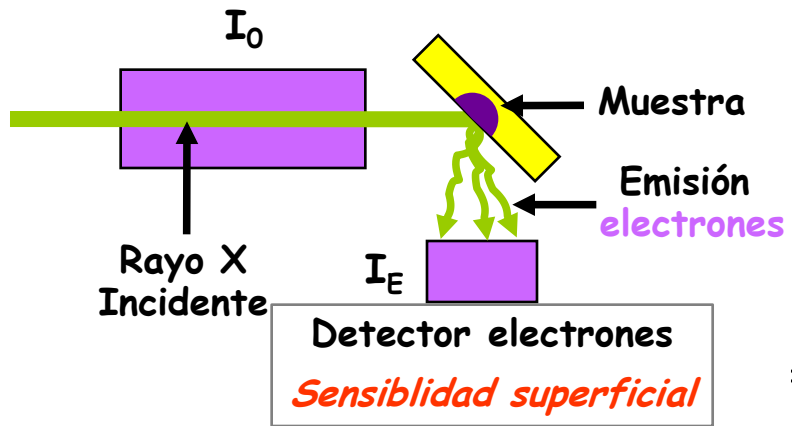
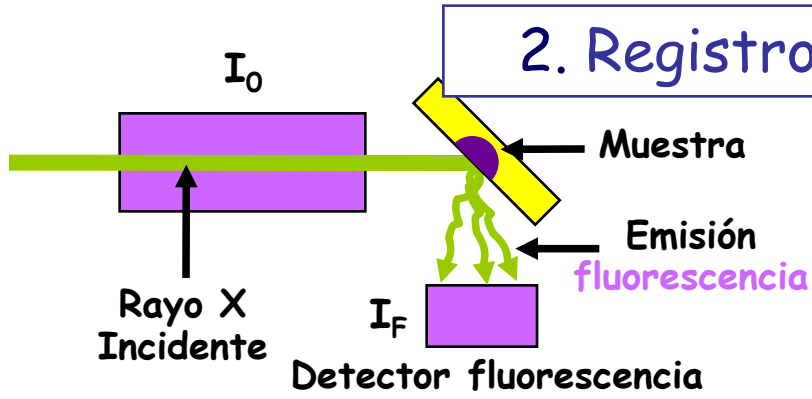


Procesos de decaimiento



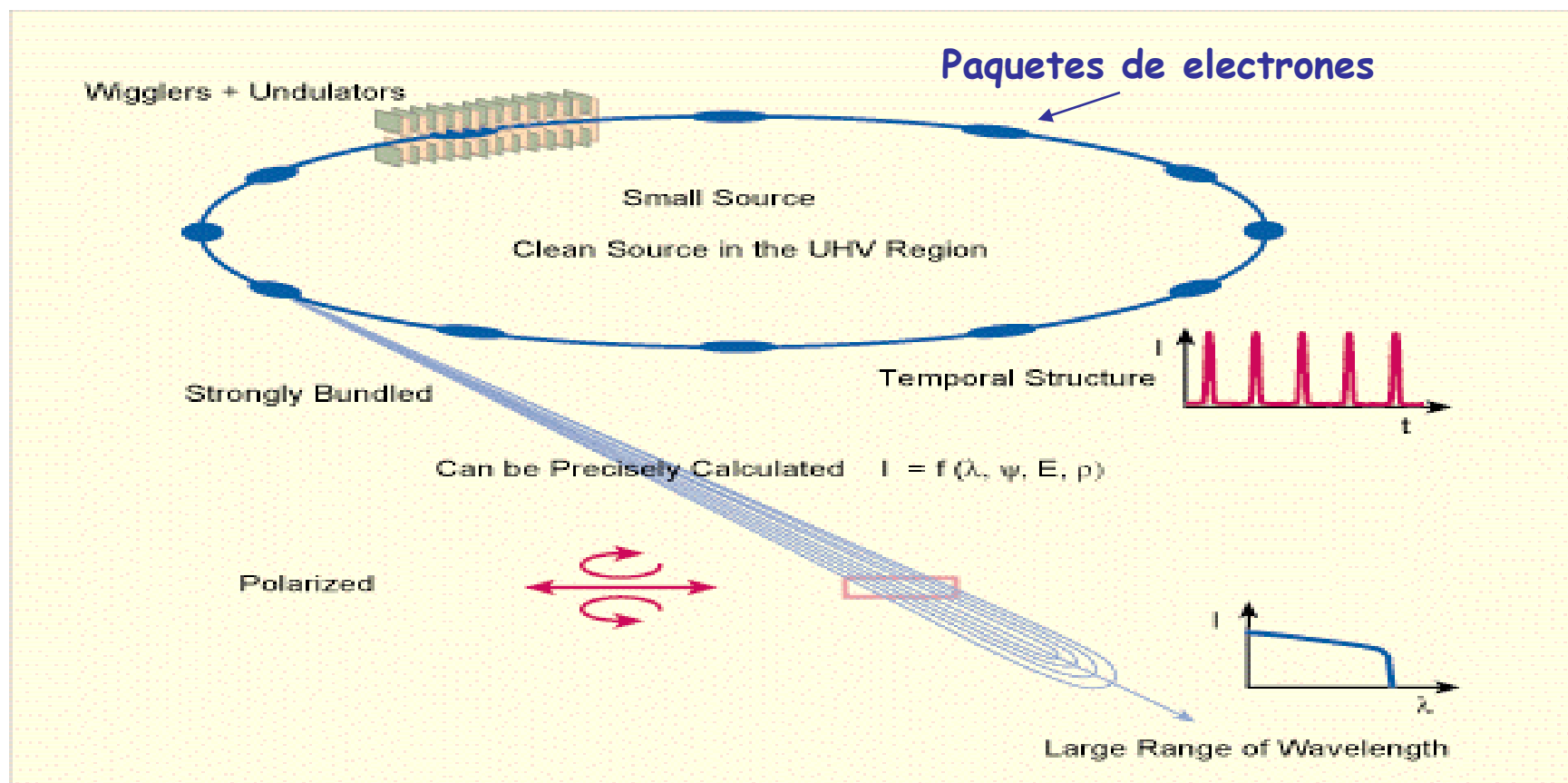
2. Registro de Espectros: Estación XAFS

Procesos secundarios
Proporcionales
a la absorción



2. Fuentes de Radiación Síncrotrón

Radiación emitida por partículas cargadas aceleradas a velocidades próximas a las de la luz

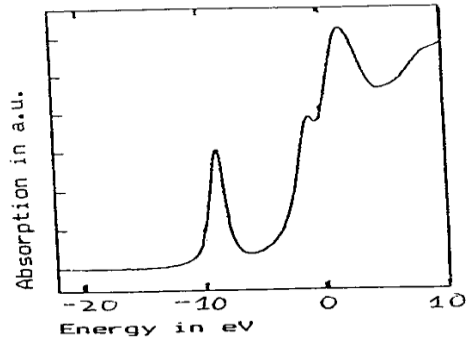


Espectroscopías EXAFS y XANES

1. Espectroscopias de absorción de rayos-X:
EXAFS y XANES
2. Métodos de detección y dispositivos experimentales
APLICACIONES
3. XANES: Ti-K, V-K, La-L(I),
4. EXAFS: Coordinación de elementos aleados en aceros
5. REFLEXAFS

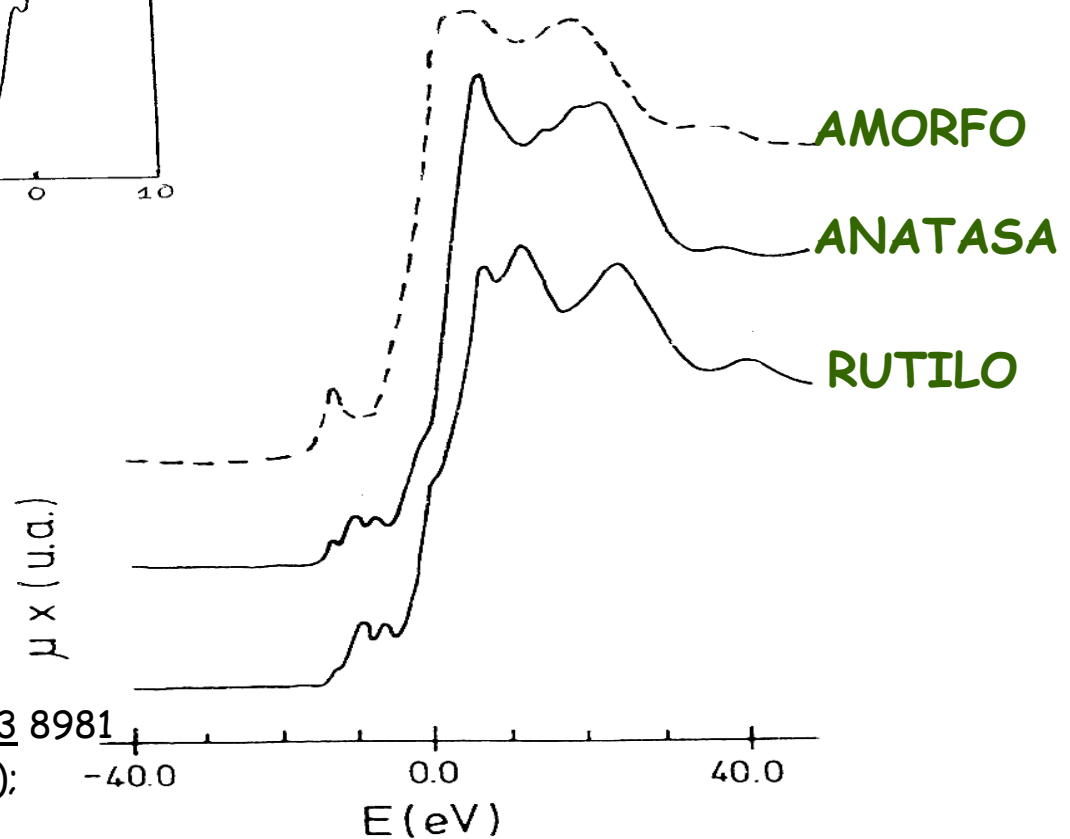
3. APLICACIONES XANES: Ti-K: cristalinos y amorfos

TiCl₄
tetraédrico



Ti-K

TiO₂ octaédrico



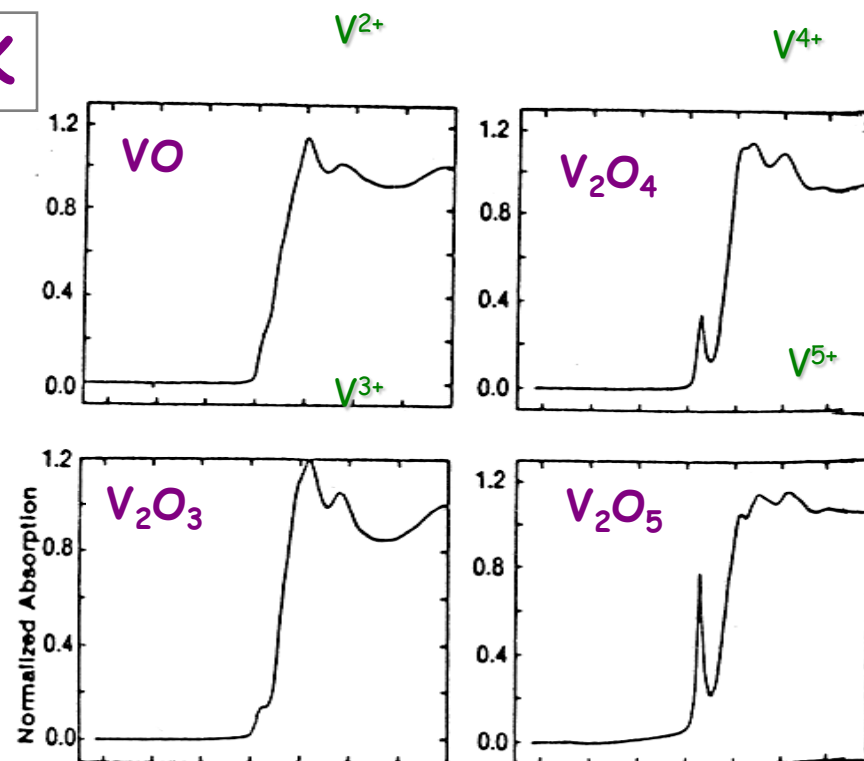
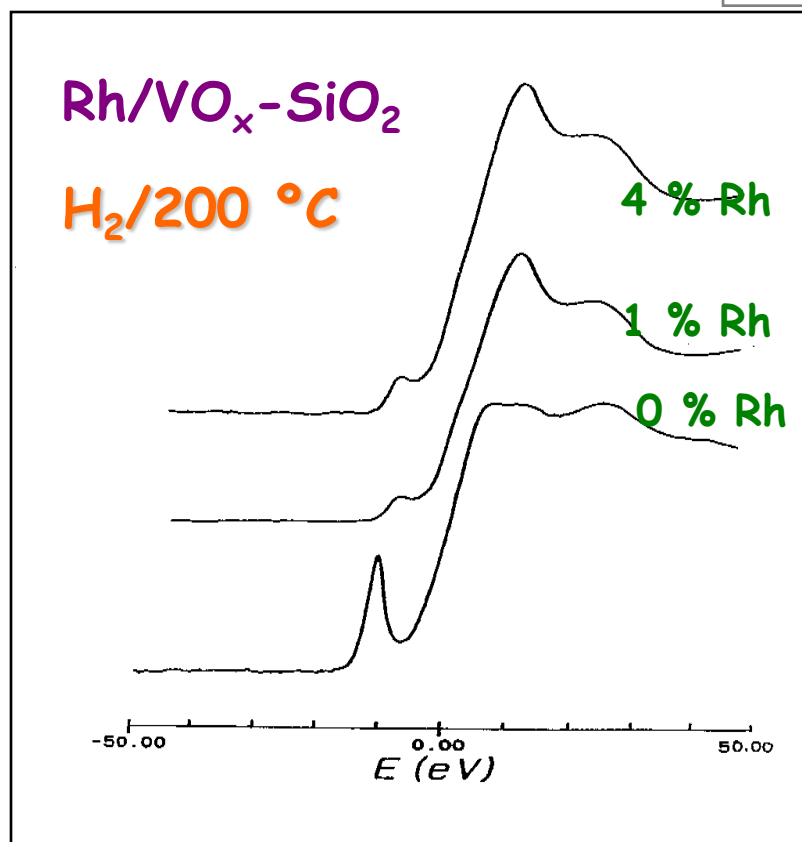
A. Muñoz-Páez; J. Phys. Condens. Mat. 3 8981

(1991); Catal Letter 20 59 (1993);

3. APLICACIONES XANES: V-K Prepicos entornos tetraédricos

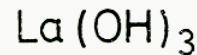
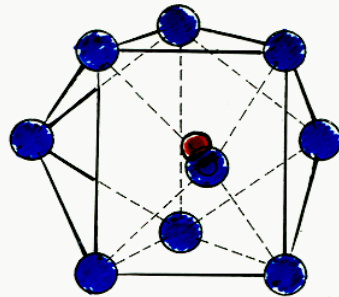
Óxidos de Vanadio

V-K

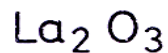
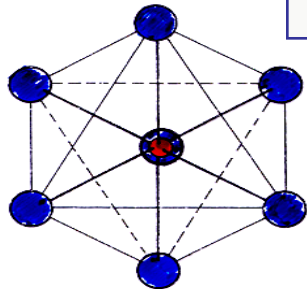


A. Muñoz-Páez et al. J. Catal. 134 47 (1992)

3. APLICACIONES XANES: La-L_I Poliedro de coordinación

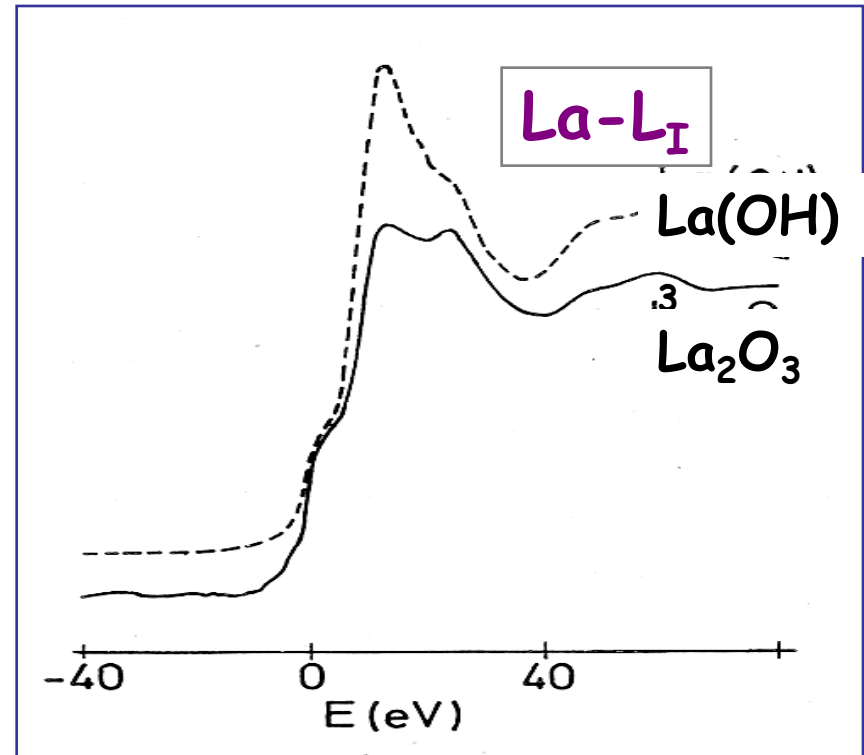


La-O 3 x 2.55
6 x 2.59



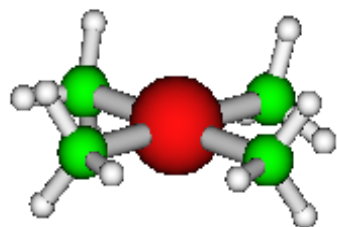
La-O 3 x 2.38
1 x 2.45
3 x 2.72

La(OH)₃ Prisma trigonal triapuntado
La₂O₃ Octaedro apuntado

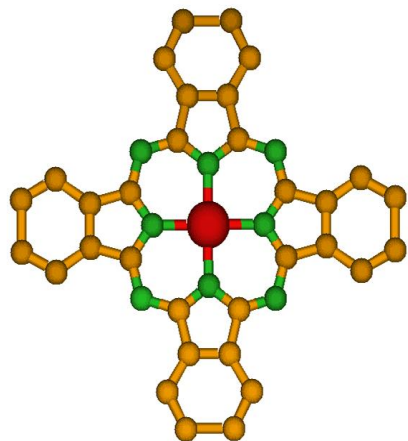


A. Muñoz-Páez et al. Clay Min. 27, 423 (1992); Jpn. J. Appl. Physics 32-2, 779 (1993); Solid State Ionics 63, 457 (1993).

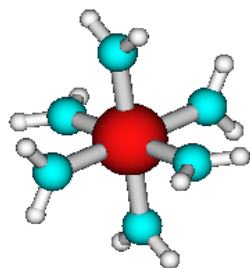
3. APLICACIONES XANES: Cu-K Poliedro de coordinación



$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

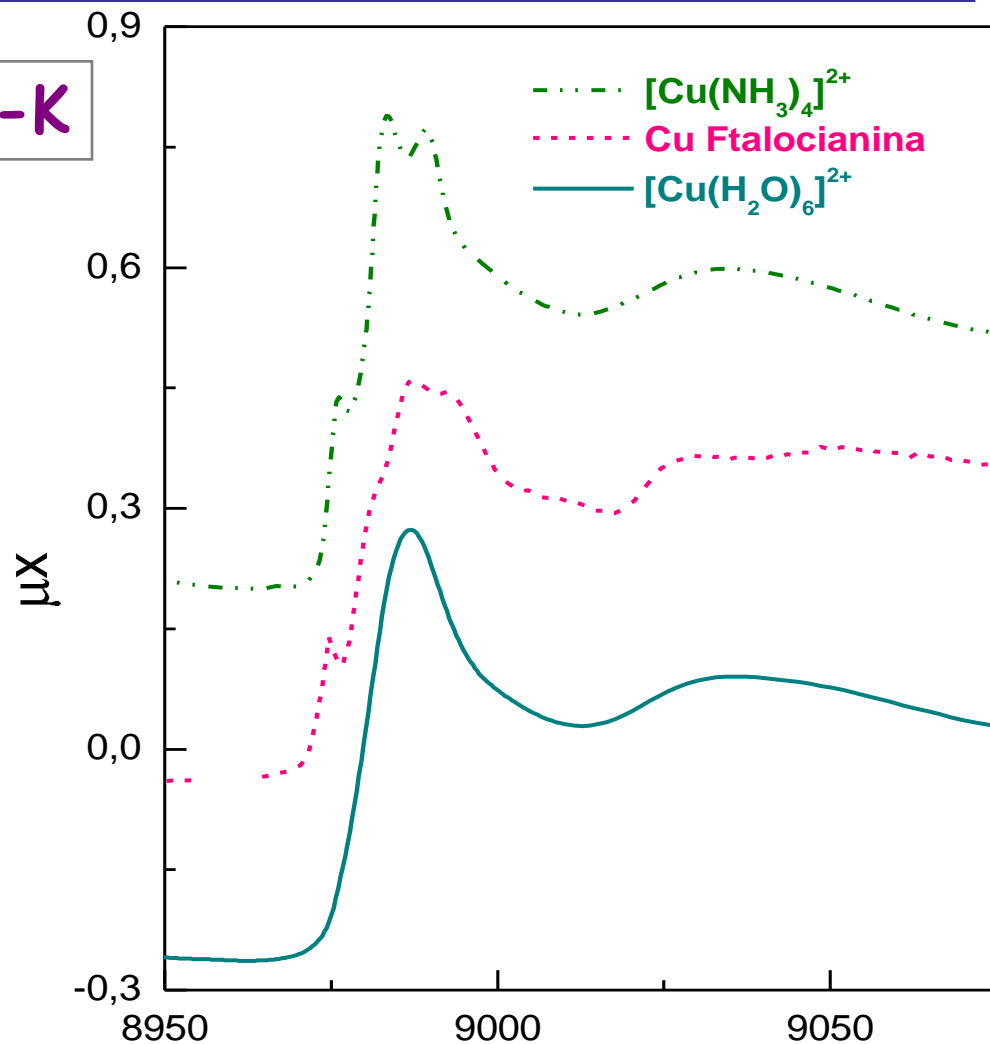


CuPc



$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Cu-K



A. Muñoz-Páez et al. Inorg. Chem. (2004)

Espectroscopías EXAFS y XANES

1. Espectroscopias de absorción de rayos-X:
EXAFS y XANES
2. Métodos de detección y dispositivos experimentales
APLICACIONES
3. XANES: Ti-K, V-K, La-L(I),
4. EXAFS: Coordinación de elementos aleados en aceros
5. REFLEXAFS

4. APLICACIONES EXAFS: Entorno local elementos aleados en aceros

La dureza superficial de los aceros aumenta drásticamente mediante la **nitruación**, introducción de átomos **N** en las capas superficiales.

Objetivo: Identificar causas de cambios en elementos aleados

Problemas: Solo cambios menores en la composición química y estructura.

Se requieren técnicas sensibles a la superficie ya fases no cristalinas

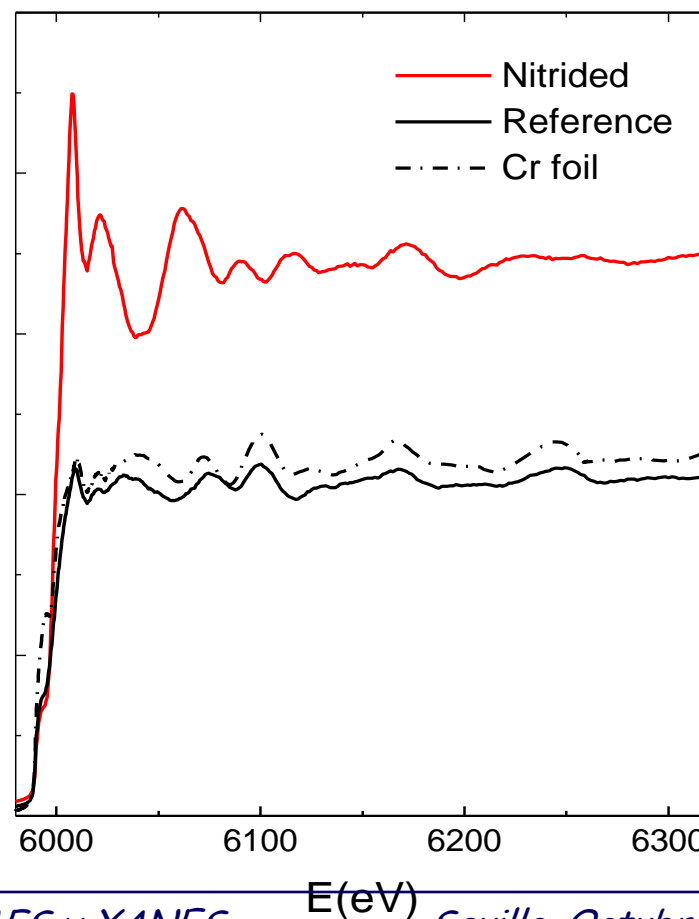
Acero (F-173): Cr 3%, Mn 1.5%, Mo 0.8%, V 0.3%, α -Fe (bcc)

Nitruación : NH_3 / N_2 , 515°C, 35 h.

- Dureza: **800** Vickers, HV (≈ 8 Mohs). Muestra Referencia : 280 HV
- XAS of umbrales K de V, Cr y Mn medidos en beamline *BM-29*, ESRF.
- Monocromador Double Crystal Si(311).
- Detector Fluorescencia Estado Solido Ge
- EXAFS analizados con programas FEFF 8.10 y FEFFIT 2.54.

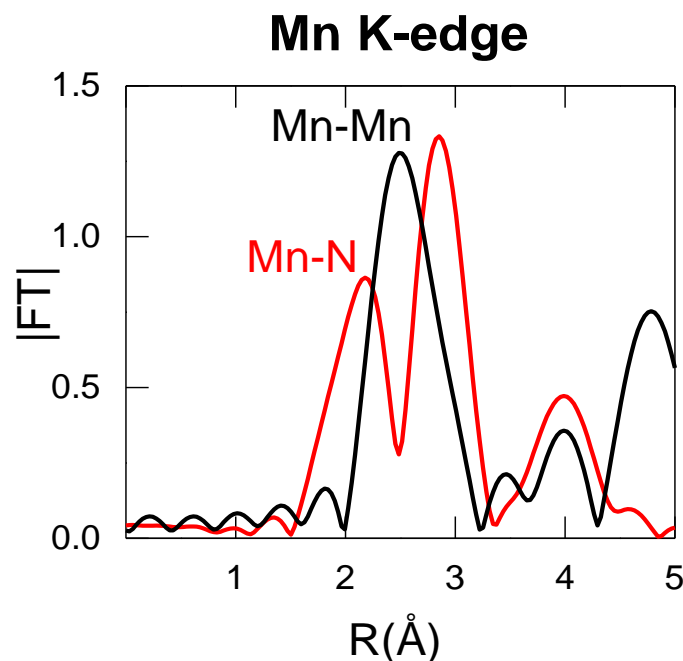
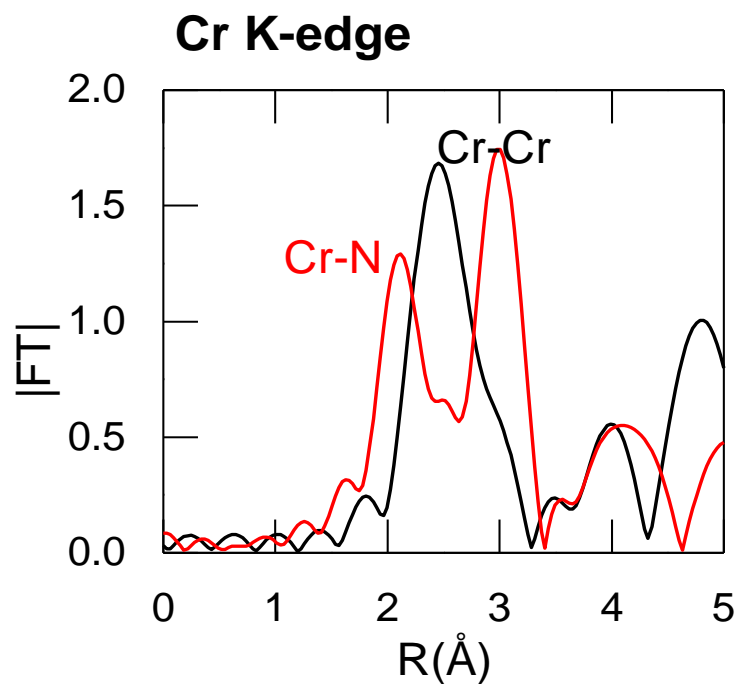
4. APLICACIONES EXAFS: Entorno local elementos aleados en aceros

Cr K-edge



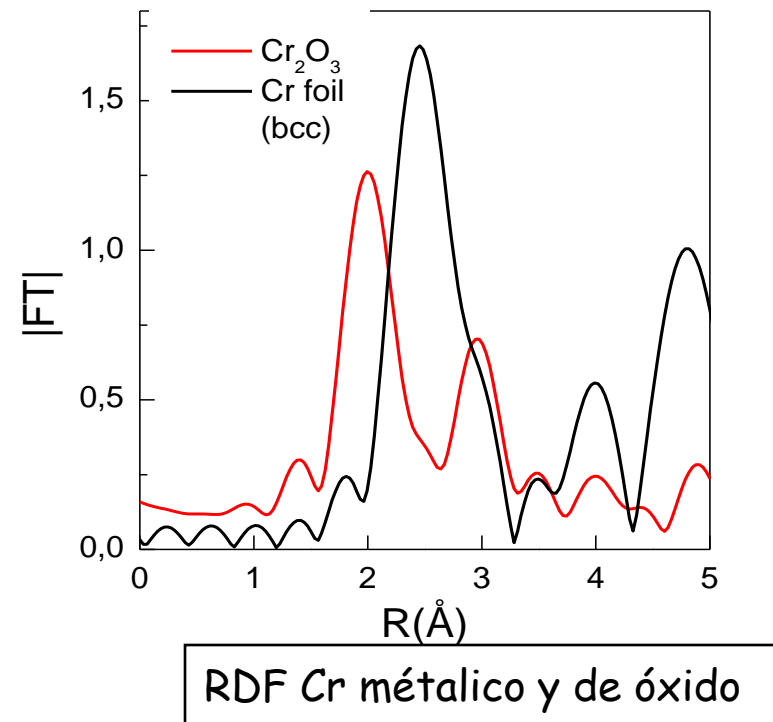
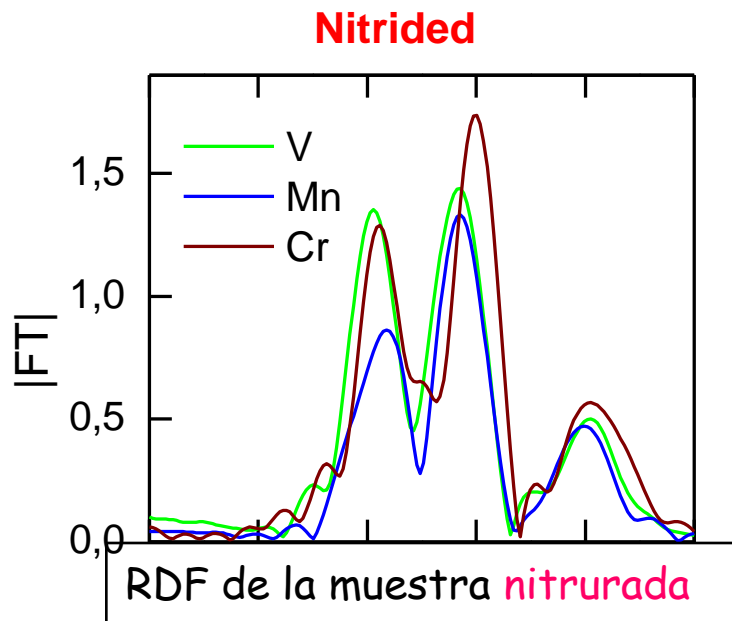
- Fe : no hay cambios
 - Cr
 - Mn
 - V
 - Mo
- Cambios drásticos**

4. APLICACIONES EXAFS: Entorno local elementos aleados en aceros



Función de distribución radial de las muestras **nitrurada** y de referencia

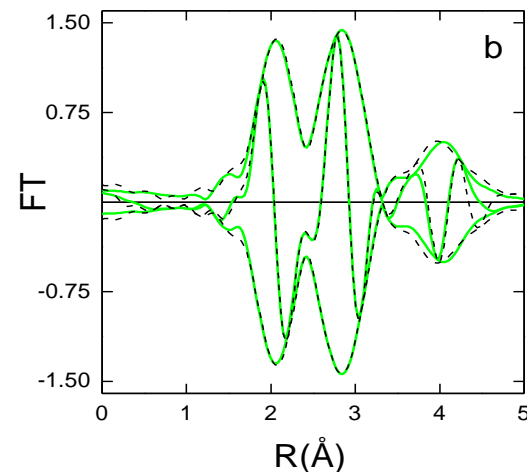
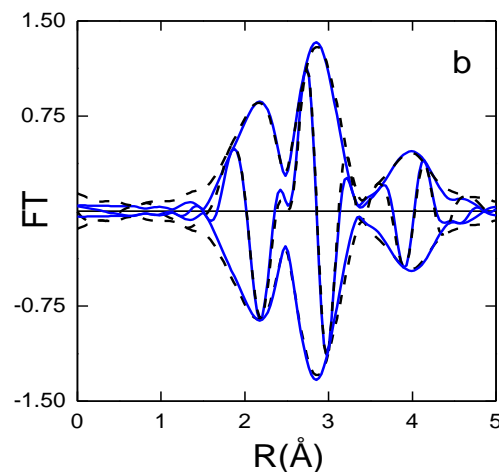
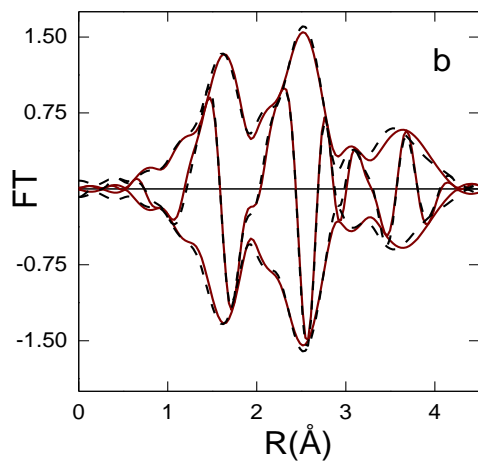
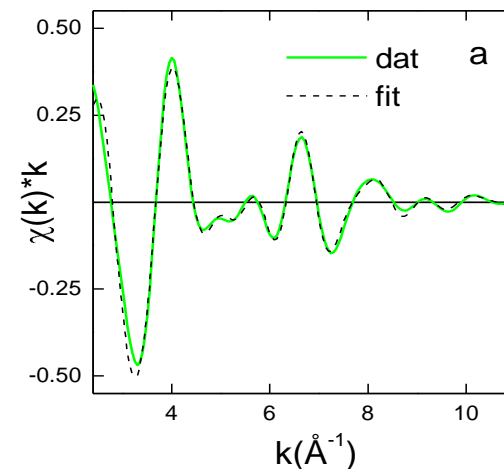
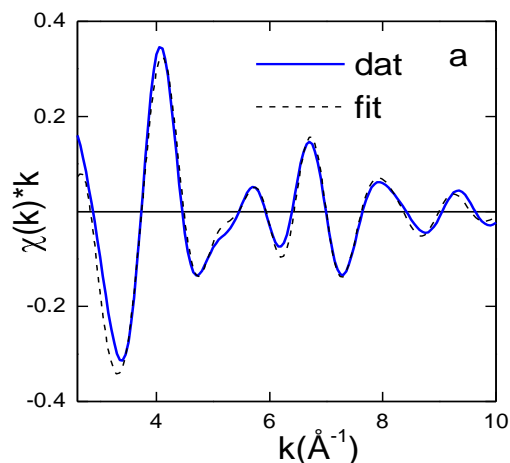
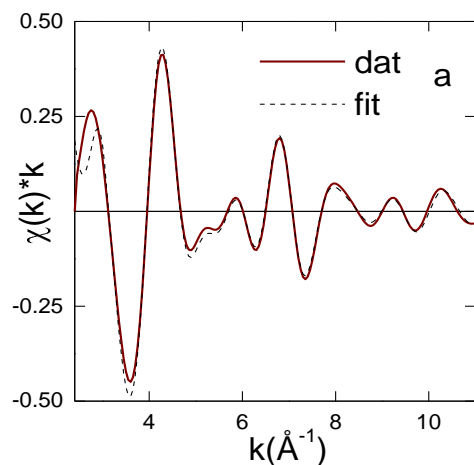
4. APLICACIONES EXAFS: Entorno local elementos aleados en aceros



4. APLICACIONES EXAFS

EXAFS

Muestras Nitruradas



3.0% Cr K-edge

1.5% Mn K-edge

0.3 %, V K-edge

4. APLICACIONES EXAFS: Elementos aleados en aceros

Parametros Estructurales de EXAFS in la muestra **nitrrurada**.

	V (0.3%)		Cr (3%)		Mn (0.5%)	
	R(Å)	σ^2 (Å ²)	R(Å)	σ^2 (Å ²)	R(Å)	σ^2 (Å ²)
6 x M - N	2.05	0.006	2.04	0.004	2.09	0.013
12 x M - M	2.92	0.015	2.93	0.007	2.90	0.014
8 x M - N	3.64	0.013	3.60	0.018	3.66	0.018
6 x M - M	4.15	0.017	4.13	0.016	4.12	0.020
8 x M - M (bcc)	2.52	0.02	2.74	0.007	2.57	0.016

Errores Estimados : R: primera capa: 0.01 Å; Capas superiores: 0.02-0.1 Å; σ^2 = 20%

4. APLICACIONES EXAFS

Umbrales Cr, Mn, V :

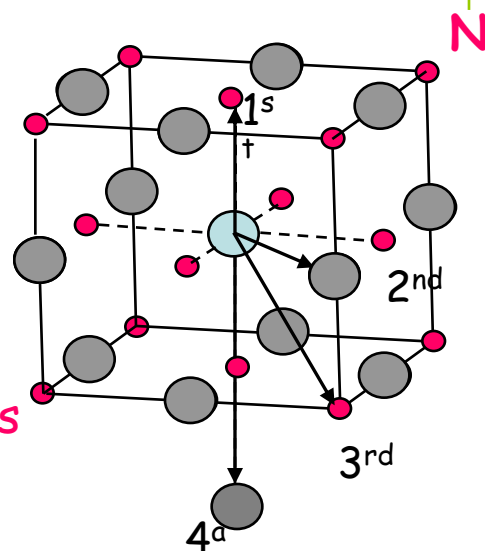
1ª capa: 6 N a 2.05 Å

2ª capa : 12 M a 2.9 Å

3ª capa : 8 N a 3.6 Å

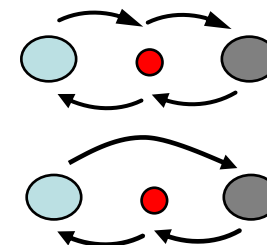
4ª capa : 6 M a 4.1 Å

Estructura tipo NaCl para nitruros de elementos aleados



	VN CrN	MnN	Fe ₄ N
Dureza (HV)	≈ 1000		≈ 300
Estructura	Tipo NaCl		Cubico

Caminos scattering Multiple



Conclusión: El tratamiento de nitruración induce la formación de nitruros **MN**, con dureza similar a la del diamante.

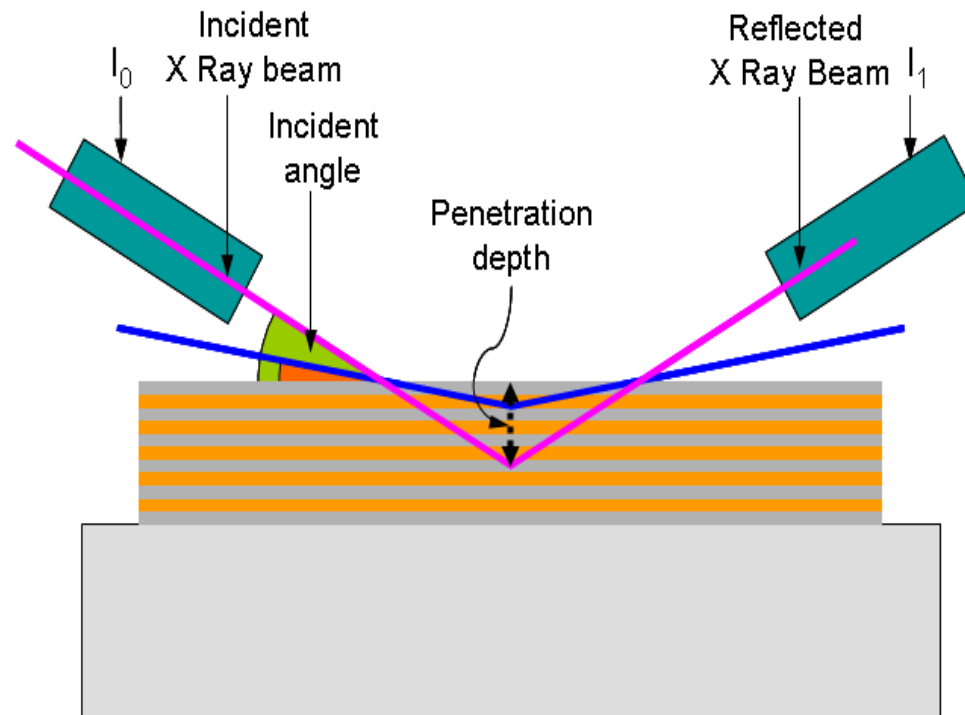
A. Muñoz Páez, *Chemistry of Materials*, 14, 3221, (2002)

Espectroscopías EXAFS y XANES

1. Espectroscopias de absorción de rayos-X:
EXAFS y XANES
2. Métodos de detección y dispositivos experimentales
APLICACIONES
3. XANES: Ti-K, V-K, La-L(I),
4. EXAFS: Coordinación de elementos aleados en aceros
5. REFLEXAFS

5. Estudio de superficies mediante REFLEXAFS

- La Espectroscopía EXAFS puede **sensibilidad superficial** para **ángulos de incidencia rasantes de 0.1 a 0.5 grados**.
- Los Rayos X sufren una **reflexión total** sobre el medio condensado en el que inciden y **la radiación penetra sólo de 20-200Å**.



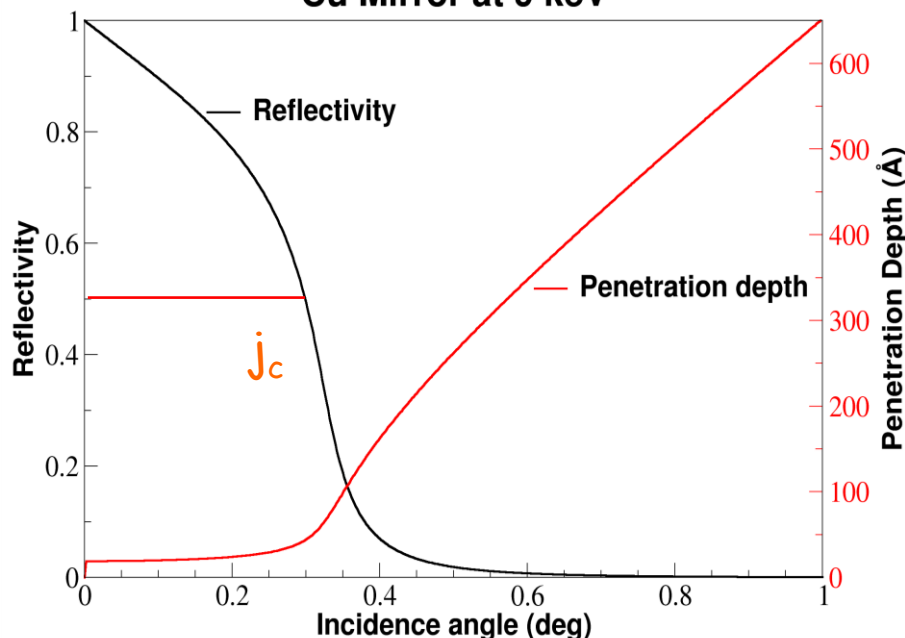
5. REFLEXAFS

Índice de Refracción $n(E) = 1 - \delta(E) - i\beta(E)$

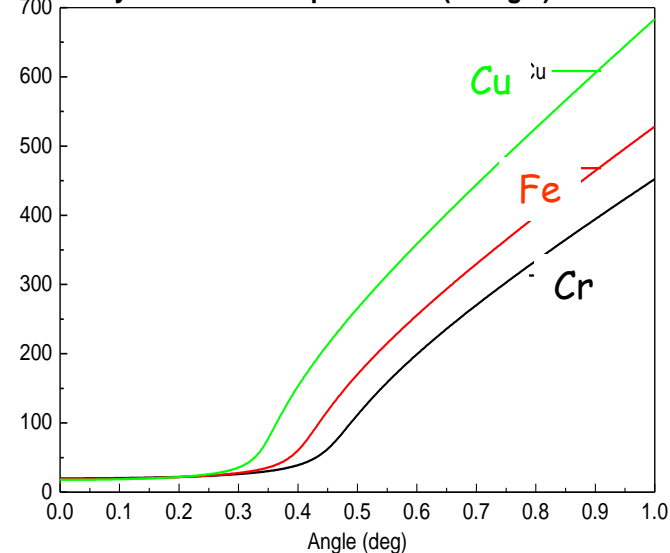
Condiciones de reflexión total para ángulo crítico

Profundidad de Penetración z_{min} función de (i) ángulo crítico, θ_c (ii) energía de la radiación incidente E (iii) composición y densidad de la muestra
(iv) *rugosidad externa*

Cu Mirror at 9 keV

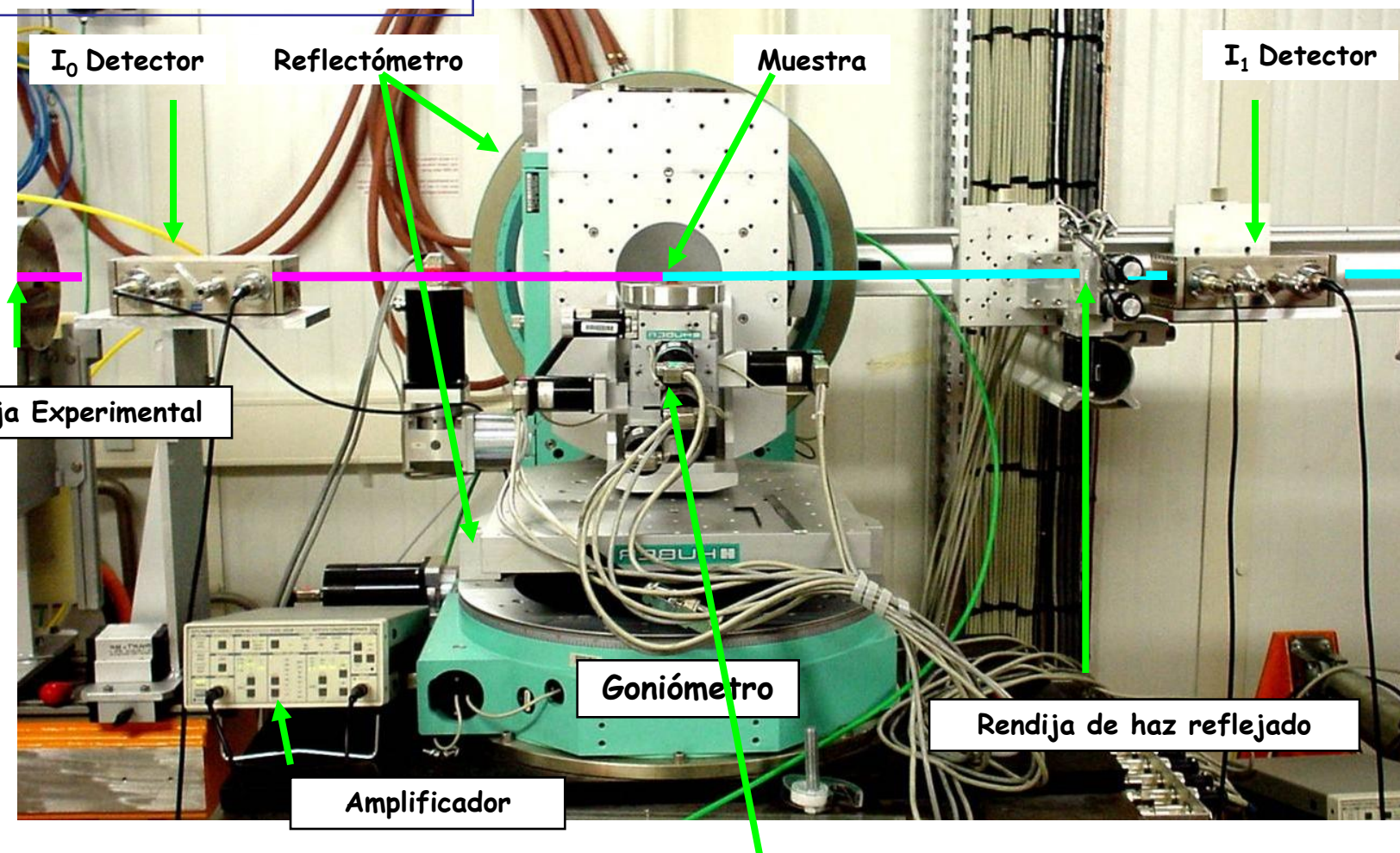


X-Ray Penetration depth at $E = E(K\text{-edge}) + 0.2 \text{ keV}$



Penetración z_{min} : 20-200 Å

5. REFLEXAFS

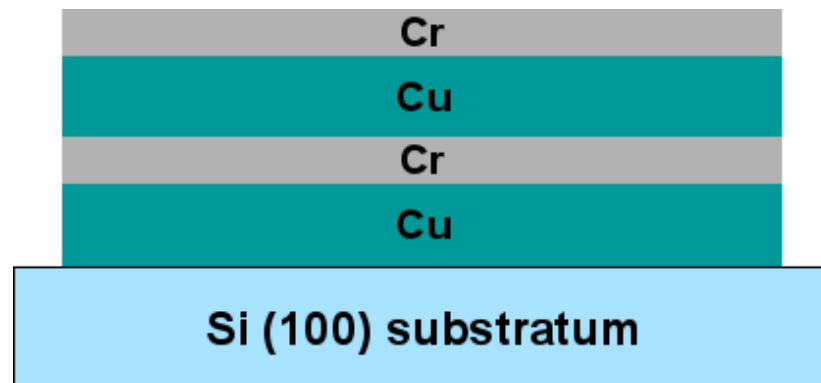


Estación BM29 (E.S.R.F.) Monocromador Si (311). reflectómetro Huber 3-circulos

5. Estudio de superficies mediante REFLEXAFS

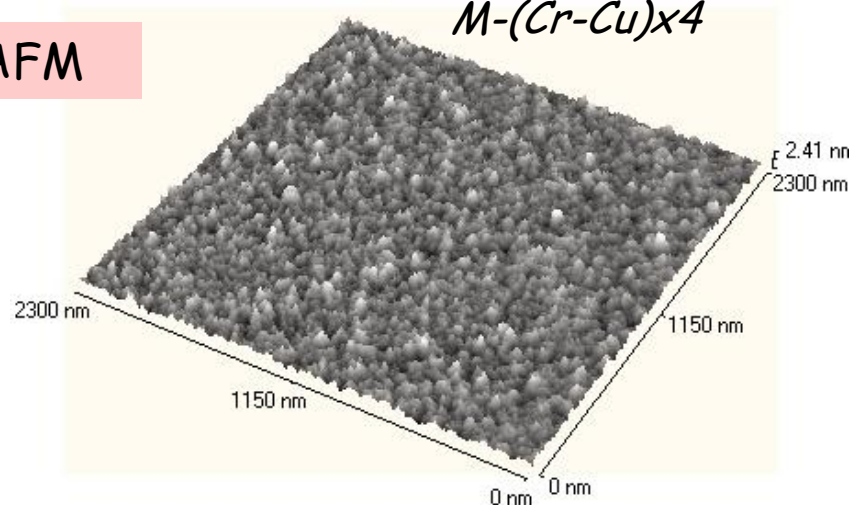
Muestras

- Multicapas de Cr y Cu
- Sobre sustrato plano de Si (100)
- Preparadas con magnetron sputtering
- "Cerradas" con Cr (impide oxidación del Cu)



AFM Muestra
M-(Cr-Cu)x4

AFM



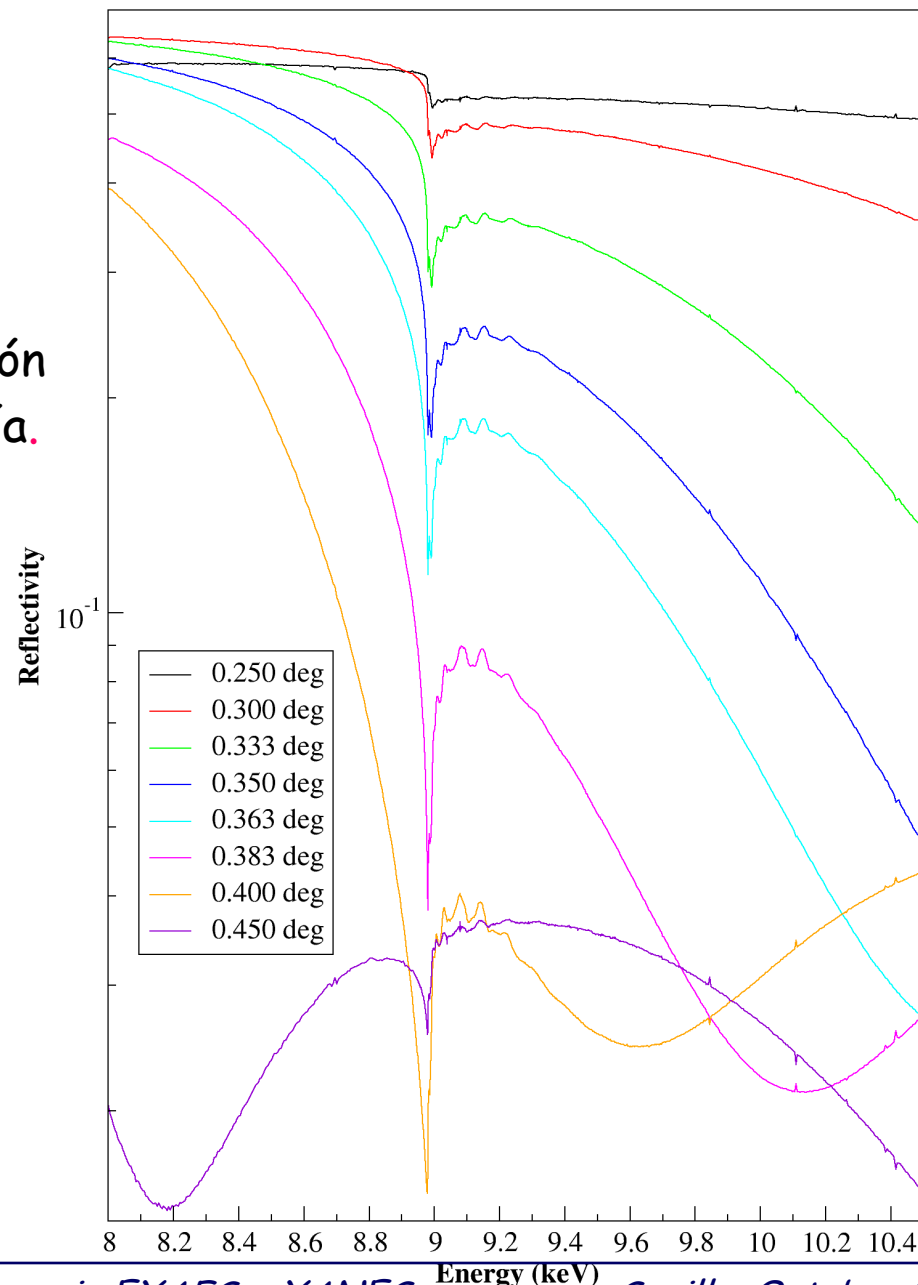
Rugosidad superficial (RMS)

Muestra	Rugosidad (Å)
M-(Cr-Cu)x2	3.3
M-(Cr-Cu)x4	3.5

5. REFLEXAFS

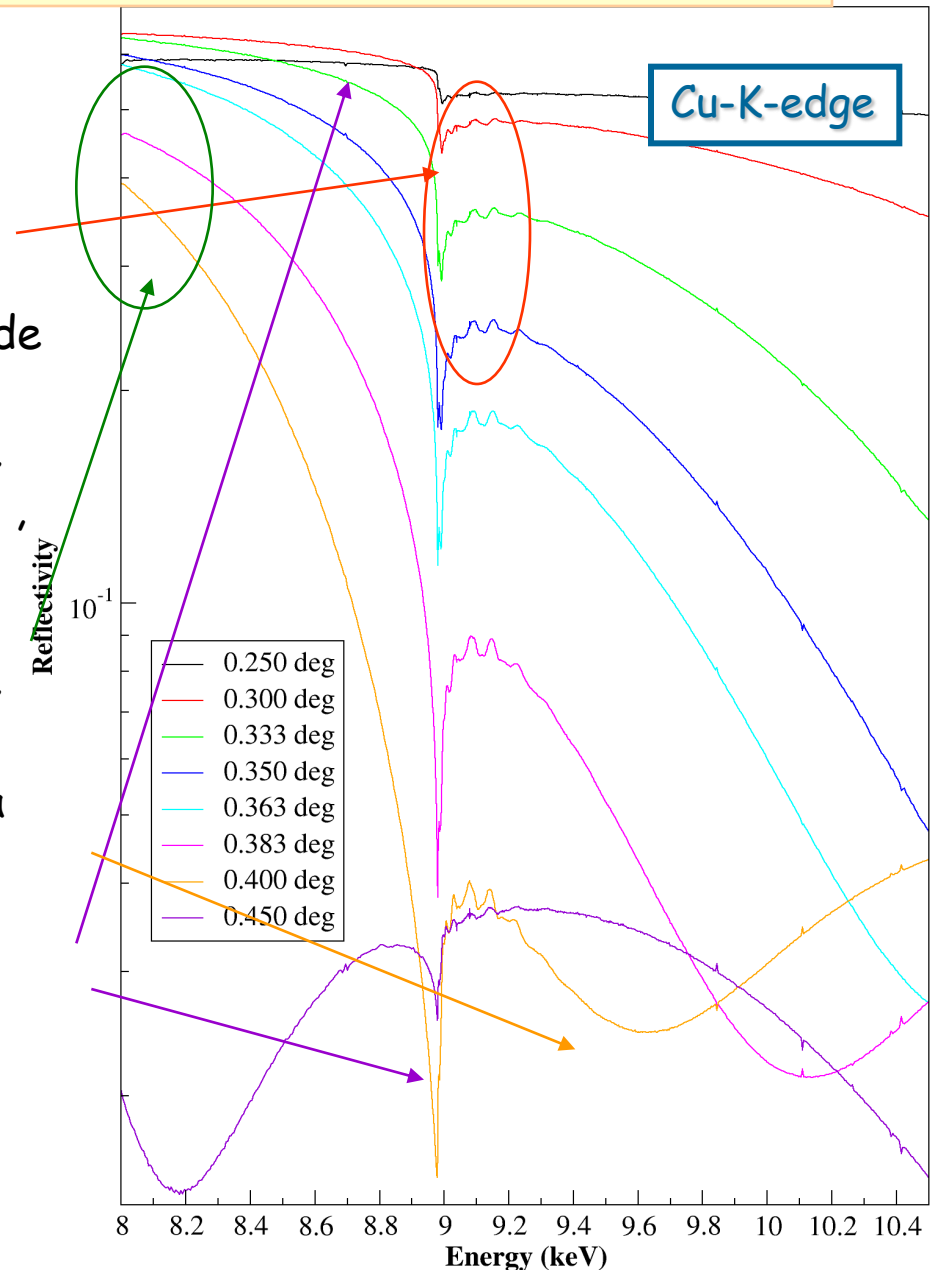
- La medida de la señal reflejada proporciona el coeficiente de absorción $\mu(E)$ del medio en función de la energía.
- A partir de este se extrae la señal EXAFS, de ahí la **información estructural específica** de la zona superficial analizada por la onda reflejada.
- El espesor de esta zona está relacionado con el **ángulo incidente elegido**. Para **ángulos $< \varphi_c$** , el espesor de la capa analizada es de unos 20 Å

A. Muñoz-Páez et al Rev. Sci. Inst. 2007



5. REFLEXAFS

- Por encima del umbral **Cu-K** la señal reflejada tiene información sobre el **coeficiente de absorción $\mu(E)$** en función de la energía.
- El **espesor** de la region analizada depende del ángulo de incidencia. Para **ángulos $< \varphi_c$** , el espesor de la capa analizada está en torno a 20 Å
- La **intensidad** de reflectividad, disminuye cuando aumenta el ángulo de incidencia.
- Cambios drásticos en la forma de la curva \rightarrow patrones de interferencia entre las capas intermedias.
- La relación señal/ruido es peor en (a) **los mas bajos** y (b) **los mas altos** ángulos pequeña penetración del haz y a la disminución de la señal de reflectividad

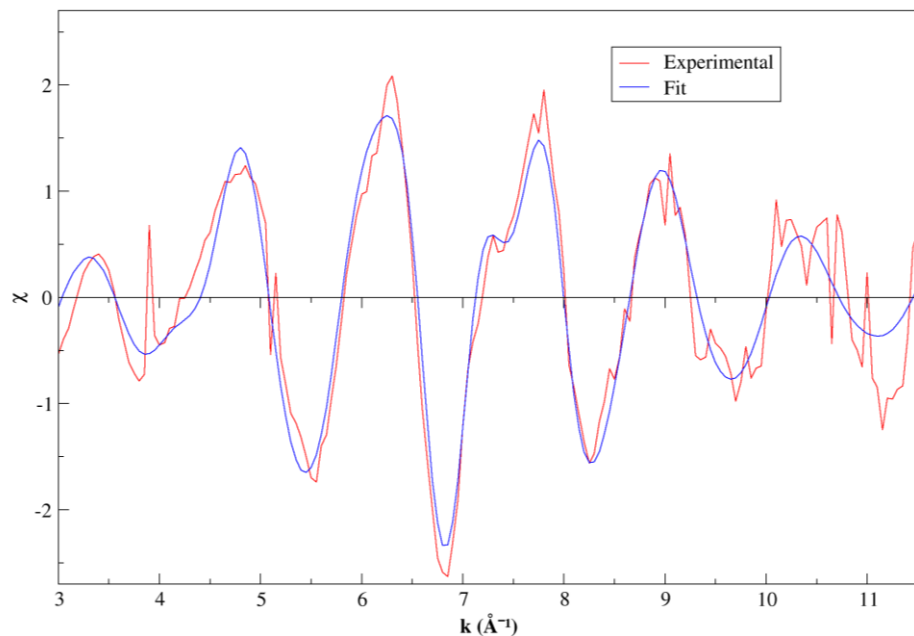


5. REFLEXAFS

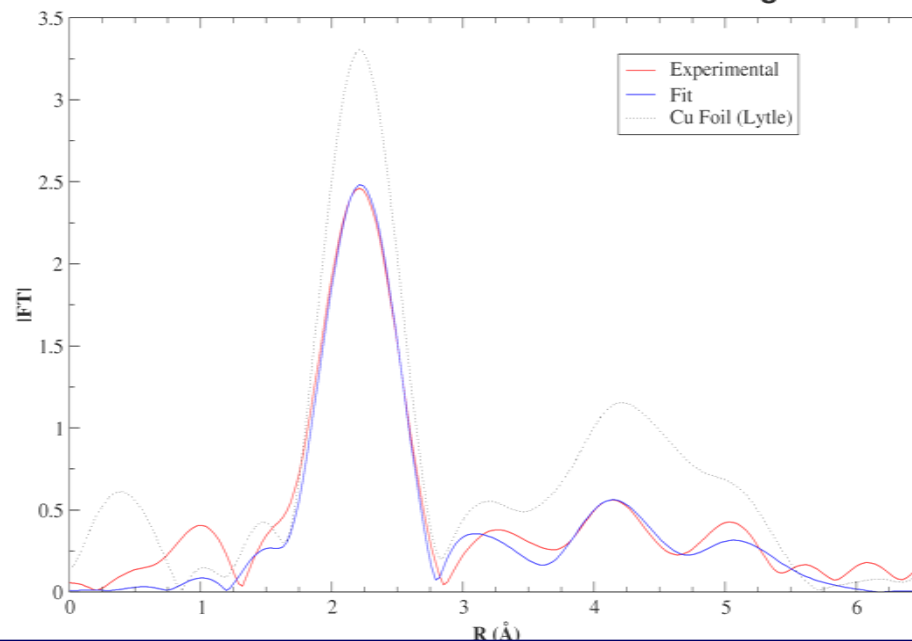
Umbral Cu-K

Capas de metal (N)	σ (\AA^2)					Incremento Parametro de red (\AA)
	1 st (12)	2 nd (6)	3 rd (24)	4 th (12)	5 th (24)	
CuCrx2 - 0.270deg	0.010	0.014	0.017	0.018	0.018	+0.00
CuCrx4 - 0.275deg	0.012	0.015	0.021	0.023	0.030	-0.03

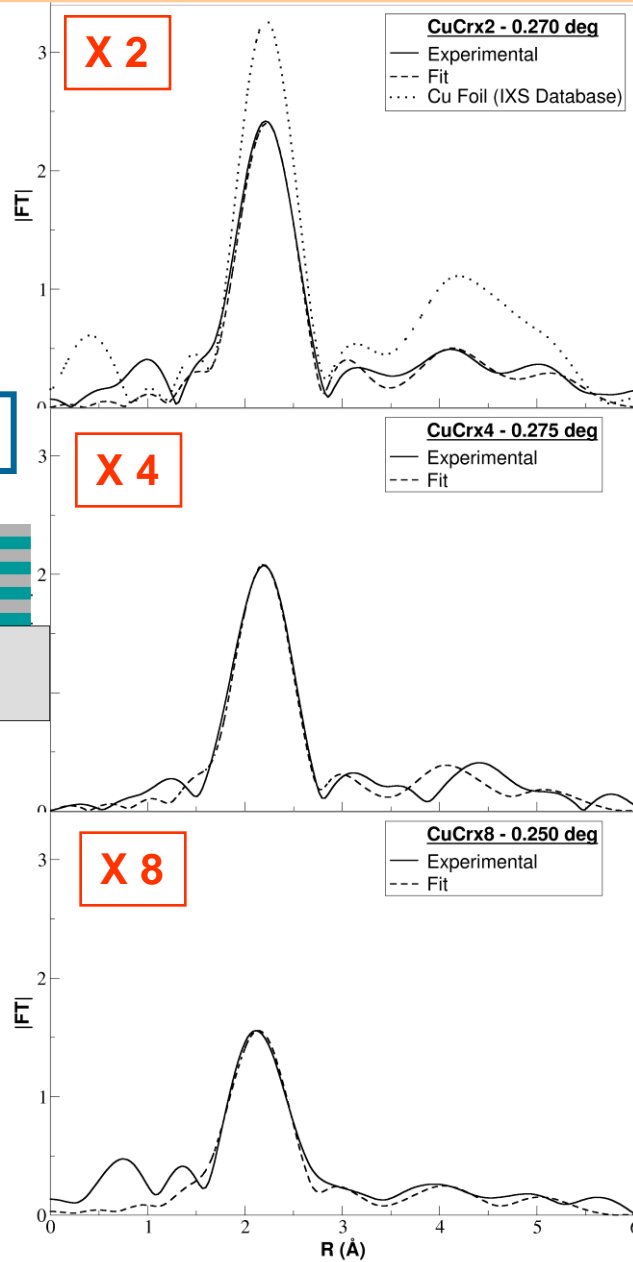
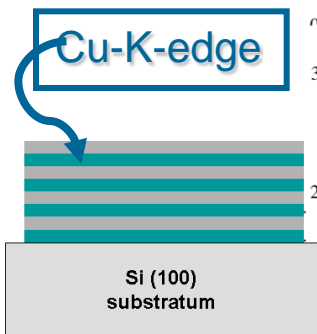
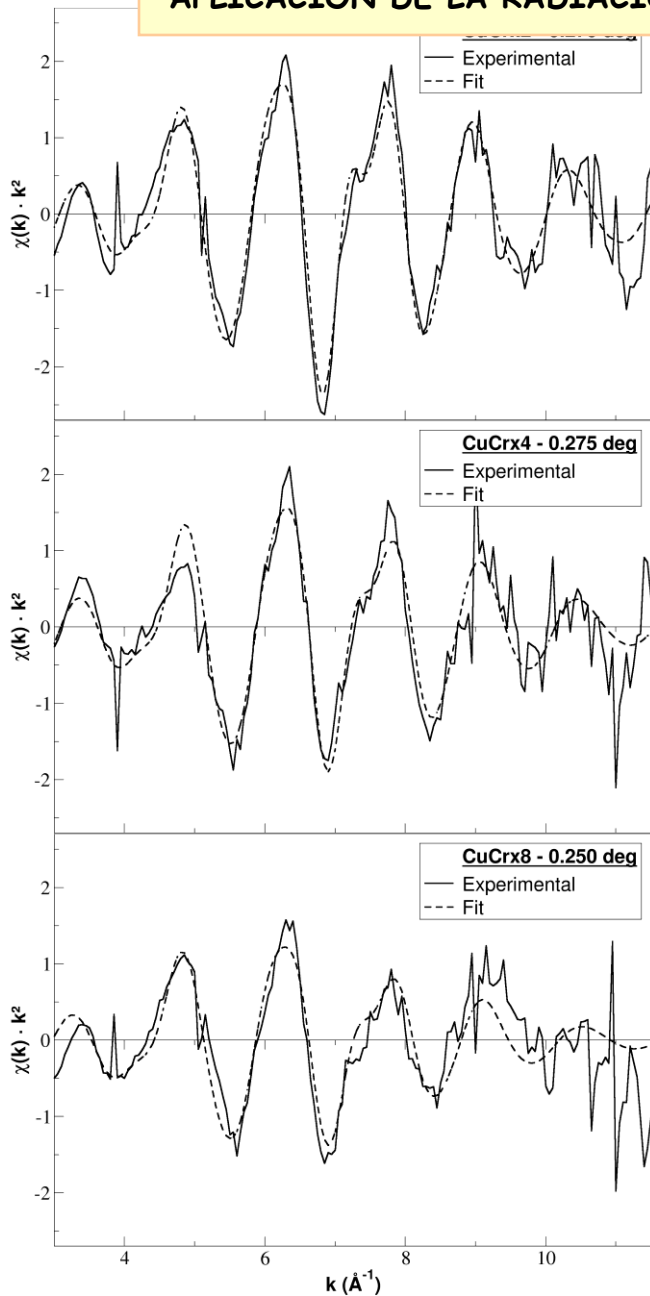
$\chi \cdot k^2$ - CuCrx2 - 0.300 deg



Fourier Transform - CuCrx2 - 0.300 deg



APLICACIÓN DE LA RADIACIÓN SINCROTRON A LA CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES



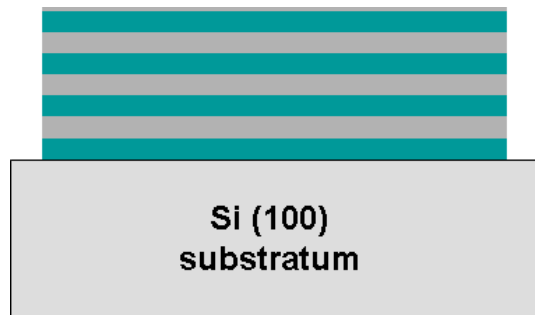
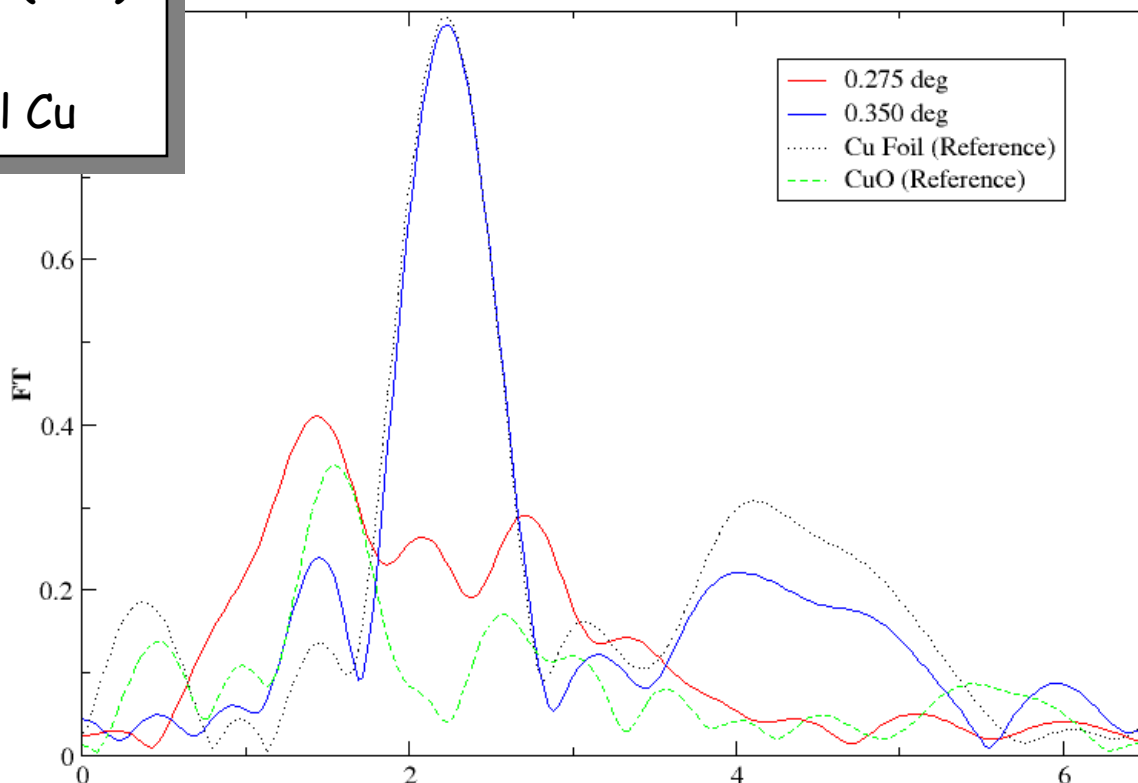
5. REFLEXAFS

Umbral Cu-K

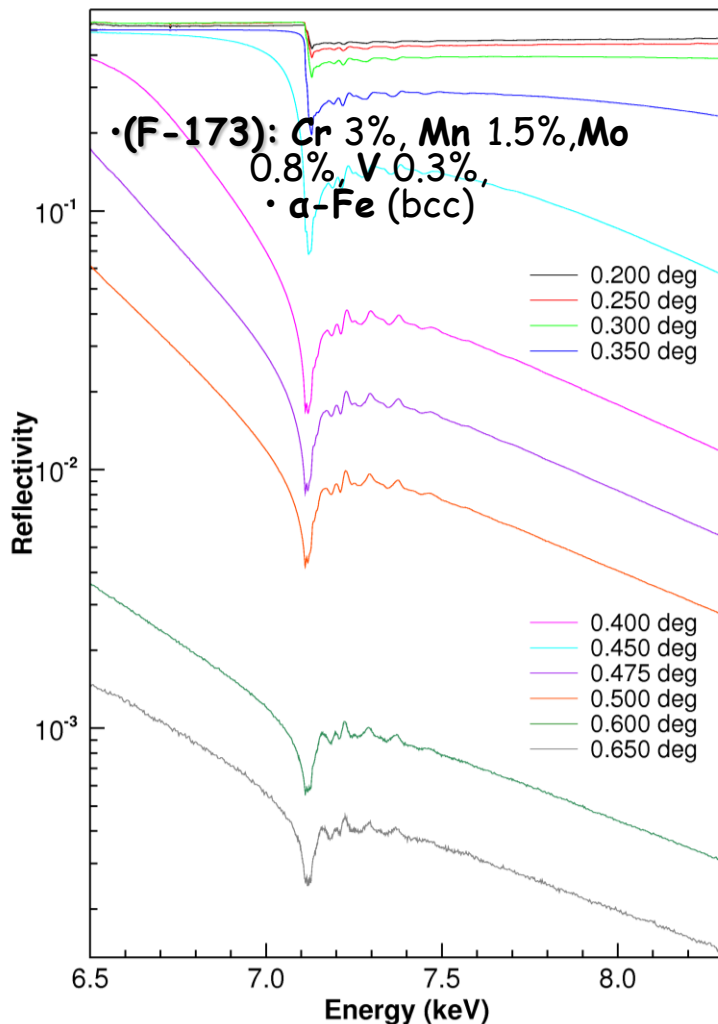
Multicapas de Cr y Cu, sobre Si (100)

- Cu en capa externa
- Seguimiento de la oxidación del Cu

Fourier Transform - CrCu_x3New - Comparison



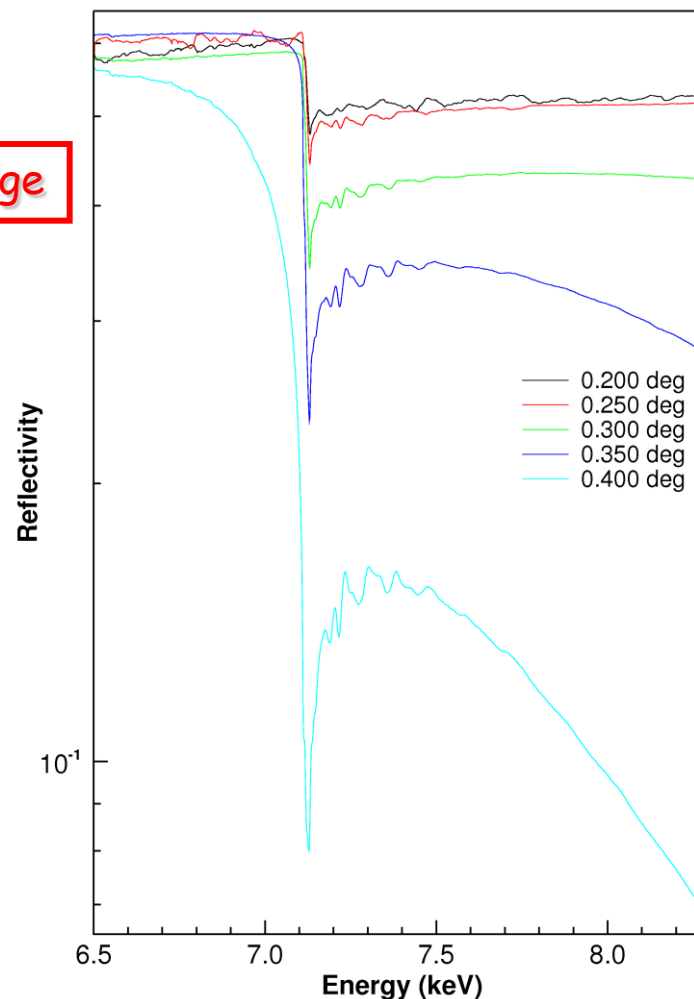
5. REFLEXAFS



Muestras comerciales: aceros nitrurados

Nitrided Steel ReflEXAFS spectra

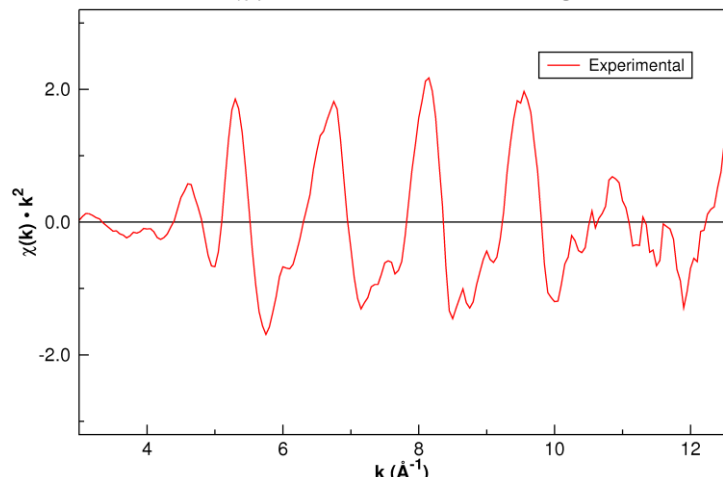
Fe-K-edge



5. REFLEXAFS

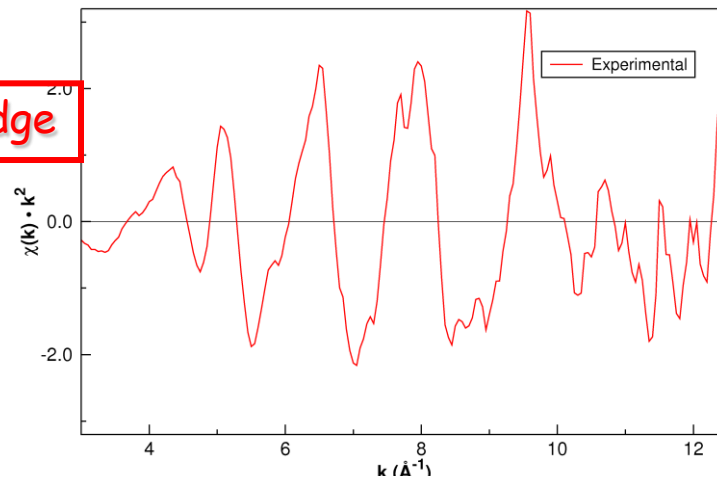
Muestras comerciales: aceros nitrurados

$\chi(k) \cdot k^2$ - Not Nitrided Steel - 0.250 deg

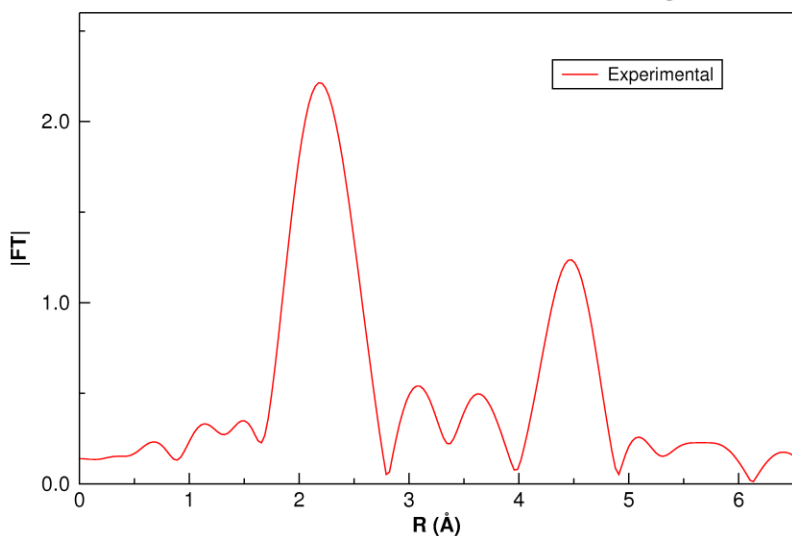


Fe-K-edge

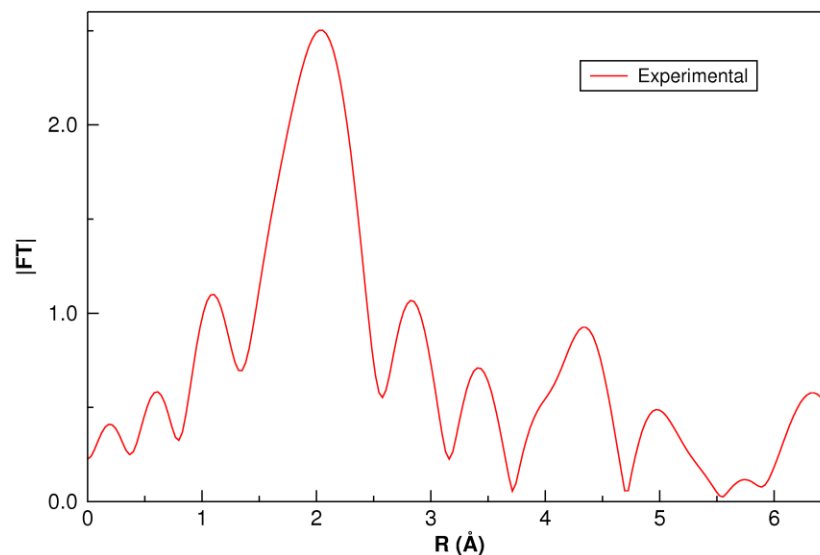
$\chi(k) \cdot k^2$ - Nitrided Steel - 0.250 deg



Fourier Transform - Not Nitrided Steel - 0.250 deg



Fourier Transform - Nitrided Steel - 0.250 deg



5. Estudio de superficies mediante REFLEXAFS

APLICACIONES DE LA TÉCNICA

Sensibilidad estructural muy superficial, sin requerimientos experimentales especiales, como alto vacío.

A partir de las **oscilaciones EXAFS** que se extraen de la señal de Reflectividad se puede obtener

- ✓ Estructura local en torno a elementos de capas próximas a la superficie que pueden estar enterradas.
- ✓ Estados de oxidación

Variando el ángulo de la radiación incidente se puede obtener esta información en función de la profundidad en el material.