

## Curso de Posgrado:

### **“Técnicas de Rayos X para Caracterización de Materiales”**

#### **Profesores:**

Aldo F. Craievich: 20 horas (Universidad de San Pablo, Brasil)

Diego G. Lamas: 20 horas (Universidad Nacional del Comahue, Argentina)

#### **Coordinadores:**

UNS- Departamento de Química, INQUISUR: Dra. Aurora E. Sagua

CONICET – UAT: Ing. Marta Dailoff

**Duración:** 2 semanas - 40 horas

**Fecha:** 16 a 27 de abril de 2012

**Lugar:** CCT CONICET Bahía Blanca, Camino La Carrindanga km 7.

#### **Introducción y Propósito:**

La ciencia de materiales y la físico-química de sólidos son áreas del conocimiento que están en fuerte crecimiento. La investigación y el desarrollo en nuevos materiales, en particular de materiales nanoestructurados o nanomateriales, requiere el uso de técnicas avanzadas para una comprensión profunda de sus propiedades físicas y para correlacionar las mismas con la estructura cristalográfica y con su micro/nano-estructura.

La radiación (o luz) sincrotrón es radiación electromagnética generada por aceleradores de partículas cargadas, generalmente electrones. Del amplio espectro producido por este tipo de fuentes, se pueden seleccionar fotones de distintas energías y realizar diferentes tipos de experimentos en estaciones de trabajo con aplicaciones específicas. Este curso describirá las varias técnicas de rayos X, analizando en particular las ventajas de aprovechar las características de un sincrotrón como fuente, tales como la muy alta intensidad del haz incidente, alta colimación, posibilidad de seleccionar arbitrariamente la energía o longitud de onda del haz, etc.

Las técnicas de luz sincrotrón a ser descriptas en este curso son las siguientes:

- i) Difracción de rayos X de polvos, para estudios de la estructura cristalina de policristales micro y nanocristalinos.
- ii) Dispersión de rayos X a pequeños ángulos convencional y con incidencia rasante, para análisis morfológicos a escala nanométrica.
- iii) Espectroscopía de absorción de rayos X, para estudios de la estructura atómica local.
- iv) Reflectometría de rayos X, para caracterización de películas delgadas y multicapas nanométricas.

Estas técnicas son empleadas y aplicadas a estudios estructurales de numerosos materiales, tales como cerámicas, polímeros, metales y aleaciones, homogéneos o multifásicos, inclusive en forma de recubrimientos superficiales y películas delgadas.

## **Objetivos:**

El curso permitirá a los alumnos conocer técnicas experimentales modernas para estudios estructurales avanzados de diversos tipos de materiales empleando luz sincrotrón.

Se describirán y discutirán las técnicas de rayos X más utilizadas actualmente para determinar características estructurales relevantes en escala atómica y nanométrica, tales como difracción, dispersión, reflexión y absorción de rayos X. Estos tipos de investigaciones son indispensables para una comprensión profunda de las propiedades físicas y químicas de los materiales.

Serán descritos los aspectos teóricos básicos de las diversas técnicas, los procedimientos experimentales y los métodos de tratamiento de datos, que deben ser conocidos para la utilización eficiente de las mismas en función de las posibles aplicaciones.

## **Contenidos:**

### **Fuentes de rayos X**

Tubos de rayos X convencionales. Tubos con rayos X con ánodo giratorio. Rayos X a partir de fuentes de luz de sincrotrón: características generales. Anillos de almacenamiento de electrones. Descripción y función de los principales componentes. Características de la luz emitida. Líneas de luz. Descripción general, óptica y detectores de fotones.

### **Introducción a las técnicas de rayos X**

Visión general de las técnicas de rayos X a analizar en el curso: difracción de polvos, dispersión a pequeños ángulos, reflexión y absorción. Discusión general sobre las distintas informaciones y escalas que se pueden acceder con estas técnicas.

### **Difracción de rayos X de polvos**

Fundamentos de la difracción de rayos X (XRD). Teoría cinemática de la difracción de rayos X. La técnica de difracción de rayos X de polvos (XPD): teoría básica y aspectos experimentales. Difractómetros convencionales de laboratorio: la geometría de haz convergente. XPD con luz sincrotrón: la geometría de haz paralelo. Configuración experimental habitual para XPD con luz sincrotrón. Ventajas del uso de la luz sincrotrón. Aplicaciones más importantes. Análisis por el método de Rietveld.

### **Dispersión de rayos X a pequeños ángulos**

Aspectos teóricos y experimentales de la técnica de difusión de rayos X a pequeños ángulos (SAXS) por transmisión. Sistemas de dos densidades electrónicas. Ley de Porod. Sistemas diluidos de partículas. Ley de Guinier. Soluciones concentradas. Sistemas fractales. Setup experimental. Aplicaciones a estudios estructurales en escala nanométrica de sistemas de nanopartículas inorgánicas (quantum dots en matrices vítreas) y orgánicas (macromoléculas en solución), procesos de agregación en matrices sólidas y líquidas. Teoría y aplicaciones de la técnica SAXS anómalo o resonante (ASAXS) al estudio de materiales con más de dos densidades electrónicas.

### **Reflectometría de rayos X y dispersión de rayos X en incidencia rasante**

Aspectos teóricos de la reflexión de rayos X (XRR) por materiales. Setup experimental. Aplicaciones a estudios de láminas delgadas soportadas. Determinaciones de la densidad media, espesor y de rugosidad de láminas delgadas mediante la aplicación de métodos directos y mediante modelaje de la curva completa de XRR.

Aspectos teóricos y experimentales de la técnica SAXS en incidencia rasante (GISAXS). Setup experimental. Aplicaciones a estudios estructurales de láminas finas nanoestructuradas, conteniendo nanopartículas o nanoporos. Sistemas isotrópicos y anisotrópicos. Modelaje de curvas de GISAXS para sistemas de nanopartículas diluidos o concentrados.

### **Absorción de rayos X**

Relación entre las propiedades del coeficiente de absorción y la estructura electrónica de los átomos. Relación entre la estructura fina de los espectros de absorción de rayos X y la estructura local de la materia condensada. Ecuación general de EXAFS. Significado físico de los factores de la ecuación general. Modos de medición del coeficiente de absorción en función de la energía: transmisión, fluorescencia y emisión de fotoelectrones. Setup experimental. Métodos de determinación de parámetros relacionados con la estructura local de materiales a partir de resultados de experiencias de EXAFS. Aplicaciones.

### **Actividades prácticas y de laboratorio:**

Durante el curso se discutirán problemas para comprensión de las aplicaciones de las distintas técnicas y se presentarán programas de análisis de datos. Se verán ejemplos concretos del uso de estos programas con datos tomados con equipos de laboratorio o en facilidades de luz sincrotrón.

Se realizarán experiencias empleando el equipamiento existente.

### **Aprobación del curso:**

Para la aprobación del curso, a la finalización del mismo se tomará un examen escrito.

### **Bibliografía principal:**

- H.P.Klug and L.E. Alexander, X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, 2nd ed., John Wiley (1974).
- Elements of Synchrotron Light, G. Margaritondo, Oxford University Press (2002).
- Fundamentals of crystallography, C. Giacovazzo (editor), Oxford University Press (2002).
- Small-angle X-ray scattering by nanostructured materials. A.F. Craievich. Handbook of Sol-Gel Science and Technology. A Sakka, Editor. Chapter 8, pages 161-189. Kluwer Academic Publishers (2005).
- X-ray reflectivity studies of thin films. F. Huang. Internal Report. Center for Materials for Information Technology. The University of Alabama (2005).

- X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES, in Chemical Analysis Vol. 92, D.C. Koningsberger and R. Prins (Editors), John Wiley & Sons (1988).

**Bibliografía complementaria:**

- Elements of X-ray diffraction, B.D. Cullity, Addison-Wesley, Reading (Massachusetts, USA) (1956).
- Tablas cristalográficas de la Unión Internacional de Cristalografía
- Diffraction analysis of the microstructure of materials. E.J. Mittemeijer, P. Scardi, eds. Berlin; Springer (2004).