



HAL
open science

Diffraction X en incidence rasante et en température GIXRD(T)

Christophe Donnet

► **To cite this version:**

Christophe Donnet. Diffraction X en incidence rasante et en température GIXRD(T). 38ème Club Utilisateurs: Diffraction et Fluorescence X, MALVERN PANALYTICAL, Jun 2024, Palaiseau (91), France. hal-04712837

HAL Id: hal-04712837

<https://hal.science/hal-04712837v1>

Submitted on 27 Sep 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

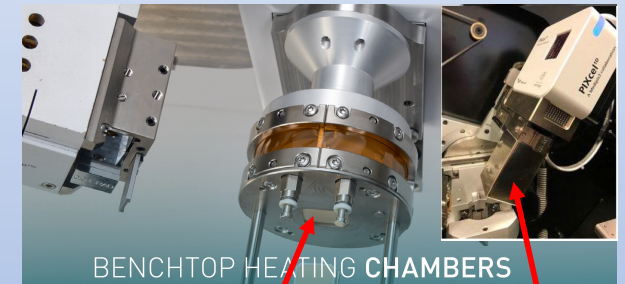
Diffraction X en incidence rasante et en température GIXRD(T)

AERIS Malvern Panalytical 450W
BTS 500 Anton Paar



Christophe DONNET

Université Jean Monnet, Saint-Étienne
Laboratoire Hubert Curien UMR 5516
IUT de Saint-Étienne, Département Mesures Physiques



BTS 500

GIXRD

38^{ème} Club Utilisateurs : Diffraction et Fluorescence X
MALVERN PANALYTICAL, 13 juin 2024, Palaiseau (France)
https://events.malvernpanalytical.com/W240613_UserClubRX

Utilisation de l'AERIS Malvern Panalytical (2022-2024)

Enseignements TP : IUT St-Étienne

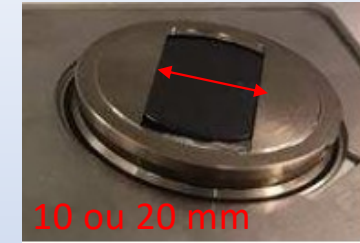
- **BUT MP 1A** : Acquisition & exploitation diffractogramme XRD du silicium
- **BUT MP 2A** : Acquisition & exploitation diffractogrammes XRD de métaux purs, d'alliages base Fe, d'INOX
- **BUT MP 3A MCPC (alternance TECHVIMAT)** : Acquisition & exploitation diffractogrammes GIXRD de couches minces (TiN)
- **Master M2 Optique Image Vision Multimédia** : Interactions Lumière / Matière. Diffractogrammes XRD

Recherche : Laboratoire Hubert Curien UMR 5516, Département Optique Photonique Surfaces

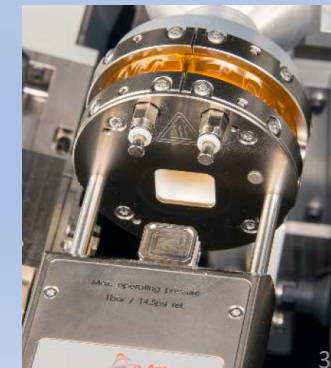
- **Functional & Material Surfaces Team**: Couches minces : TiN, TiO₂, ZrN, ZrO₂, ZnO/Au, ZnO/Ag, Fe₂CoO₄, NP(Ag)
V. Vallejo-Otero, N. Crespo-Monteiro, A. Valour, F. Goutaland, Y. Jourlin, L. Bsawmaii, F. Royer
- **Laser Matter Interaction Team**: Couches minces : VO₂ thermochrome (MIT à 68°C)
H. Hoang Ti Thanh, A. Banshamlan, F. Bourquard, Y. Bleu

Paramètres matériels GIXRD(T)

- Source RX raie $K\alpha Cu$. Puissance 450 W
- Incidence rasante 0.4° (exploration de 0.2° à 1.0°)
- Filtre Ni $K\beta$
- Fente anti-diffusion $1/32^{\text{ème}}$
- Fente de SOLER faisceau incident
- Masque Laiton 13 mm
- Parallel Plate Collimator 0.28°
- PIXcel1D-Medipix3 Detector (Receiving slit 0D, Active Length 14.025 mm)
- **Module Anton Paar BTS 500 :**
 - Chauffage régulé de $30^\circ C$ à $500^\circ C$ dans l'air ambiant. Rampe $< 150^\circ C.mn^{-1}$
 - Porte-échantillon Ni
 - Filtre Atténuateur Cu pour réglage fin hauteur échantillon à 55% du flux X



Porte-Substrat GIXRD
T ambiante



Exemples de systèmes étudiés en GIXRD(T)

- GIXRD(T) de couches VO_2 (20 nm) / FS* avec MIT @ 68°C
- GIXRD(T) de ZrN (50 nm) / FS* oxydé en phases de ZrO_2 à partir de 350°C
- GIXRD(T) de sels Ag^+ / Verre réduits en nanoparticules d'Ag à partir de 430°C

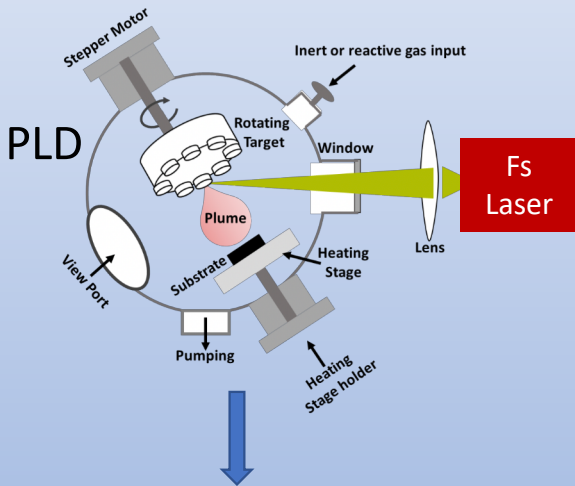
Complément :

- Limite de résolution en GIXRD pour méthode de SCHERRER avec étalon LaB_6

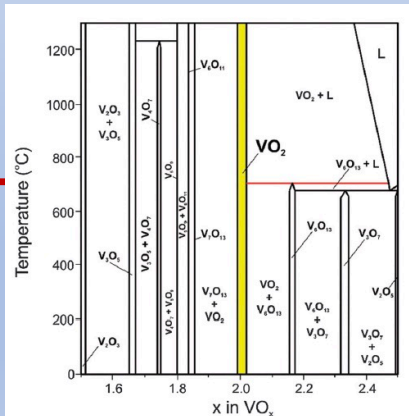
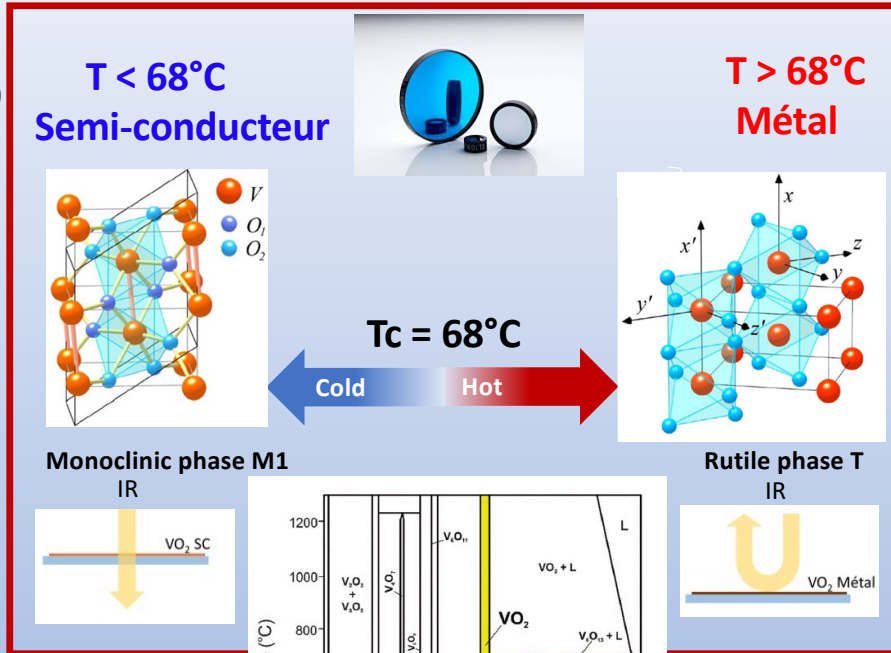
FS* : Fuzed Silica

GIXRD(20 - 110°C) de couches VO₂ (20 nm)

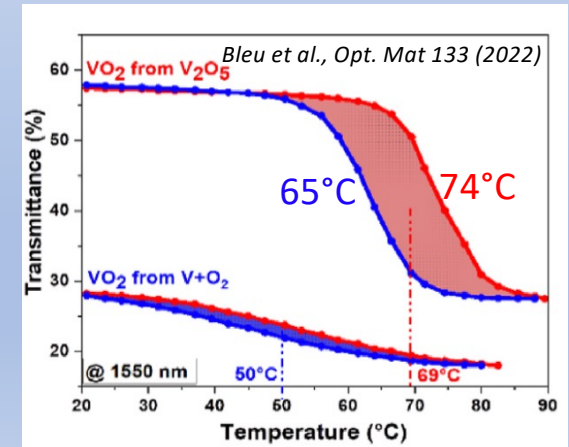
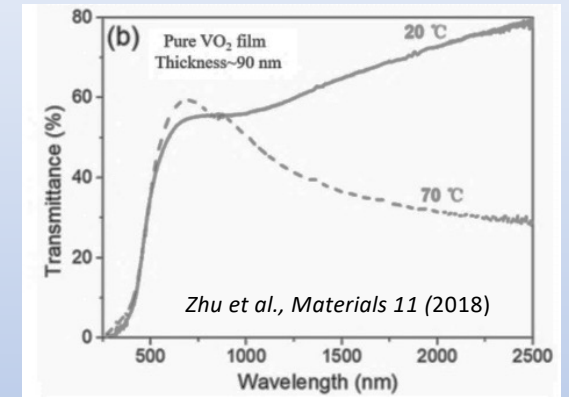
Synthèse par Ablation Laser Pulsé (PLD) + Recuit RTA sous O₂



RTA



Transmittance IR en fonction de T



Bibliographie XRD(T) de VO₂ d'épaisseur 1 μm

ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES

Open Access

This article is licensed under CC-BY 4.0

Research Article

www.acsami.org

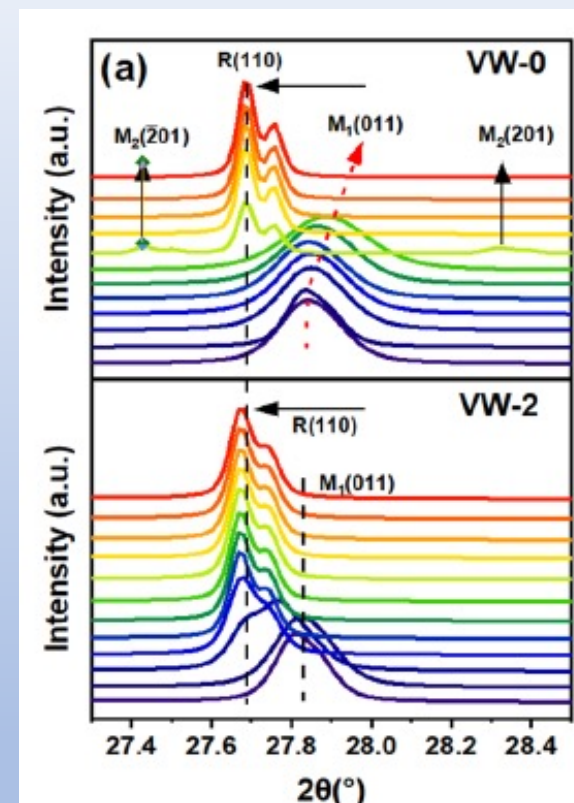
Stabilization of the VO₂(M2) Phase and Change in Lattice Parameters at the Phase Transition Temperature of W_xV_{1-x}O₂ Thin Films

Artitsupa Boontan, Eric Kumi Barimah,* Paul Steenson, and Gin Jose

Cite This: ACS Appl. Mater. Interfaces 2023, 15, 51606–51616

Read Online

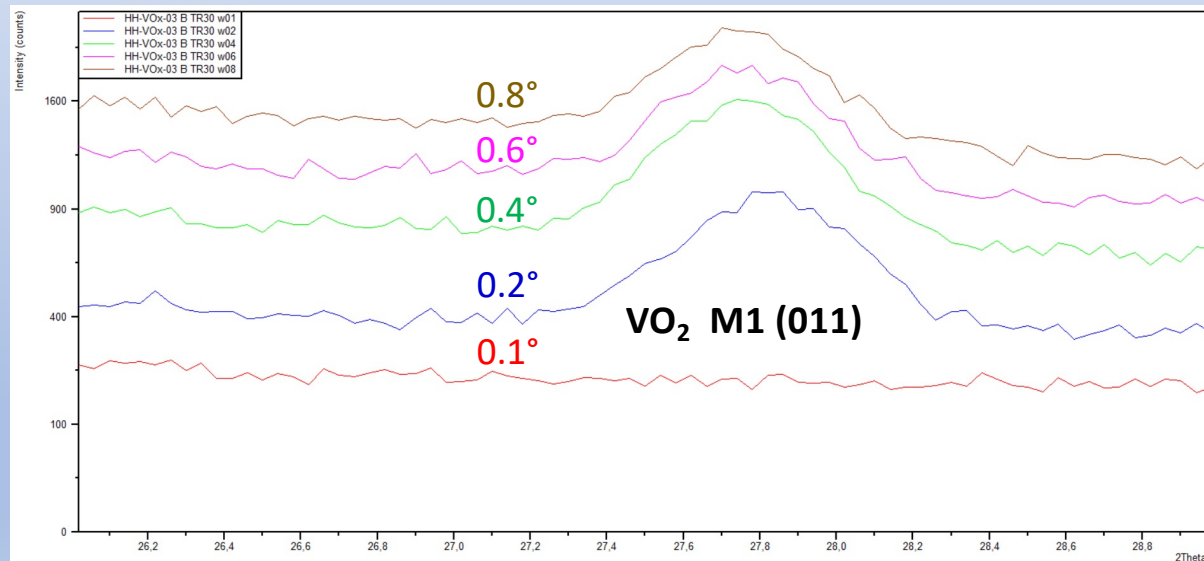
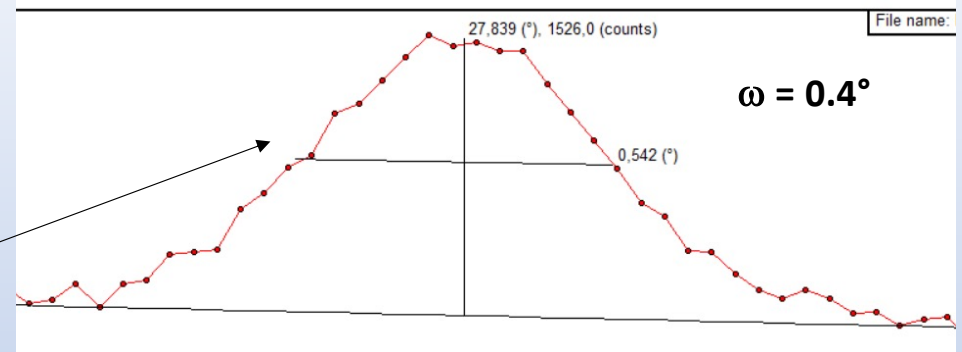
The room temperature X-ray diffraction patterns of the as-prepared samples were recorded using a P'Analytical X'Pert diffractometer (Cu Kα₁ radiation = 1.54056 Å) at 45 kV and 40 mA. The XRD patterns were measured from 10 to 60° with a step size of 0.02 for angle 2θ. Subsequently, the temperature-dependent studies of XRD patterns were collected using a Malvern P'Analytical Empyrean Diffractometer (CuKα₁ radiation = 1.54056 Å) system equipped with an Anton Parr HTK1200 heating stage unit. The temperature dependent XRD data was recorded in the temperature ranging from 10 to 80 °C with an increment of 5 and 10 °C. Each sample was mounted on an Anton Parr HTK1200 heating stage with housing, then heated to the appropriate temperature and kept for 5 min to stabilize before XRD data was collected.



GIXRD(20 - 110°C) de couches VO₂ (20 nm)

Effet angle incidence $\omega = 0.1^\circ, 0.2^\circ, 0.4^\circ, 0.6^\circ, 0.8^\circ$

- Step Size 0.04°
- Time per step 20 s
- Single Scan entre 26° et 29° . Acquisition 25 mn
- Nombre de points au-dessus de FWHM : 12

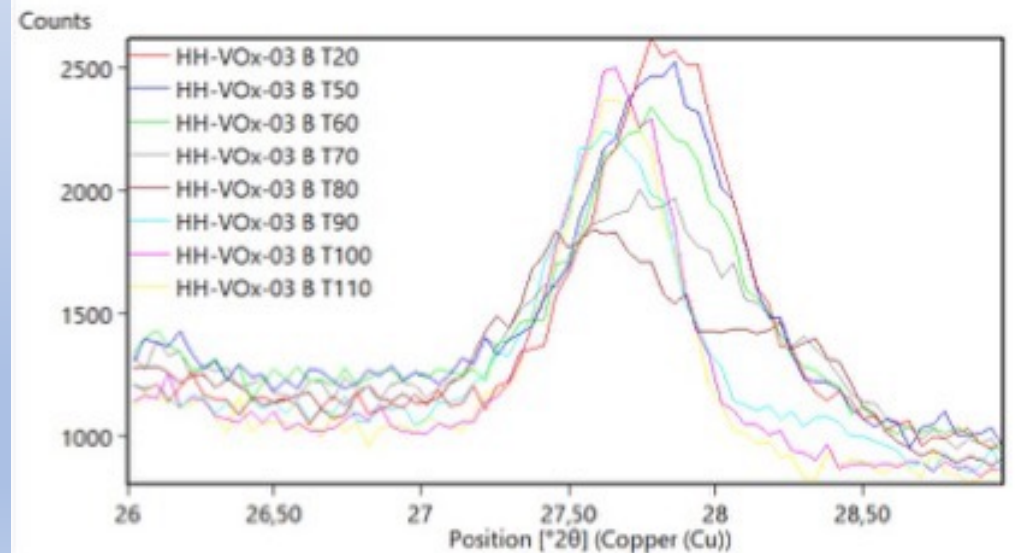
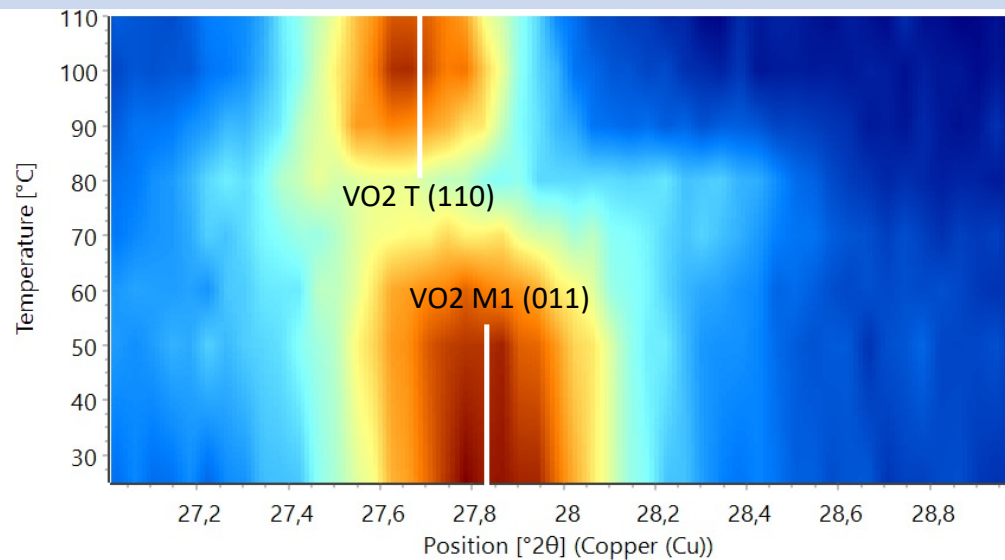


➔ Choix de $\omega = 0.4^\circ$ pour les mesures en T

GIXRD(20 - 110°C) de couches VO₂ (20 nm)

Chauffage in situ @ 20, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110°C

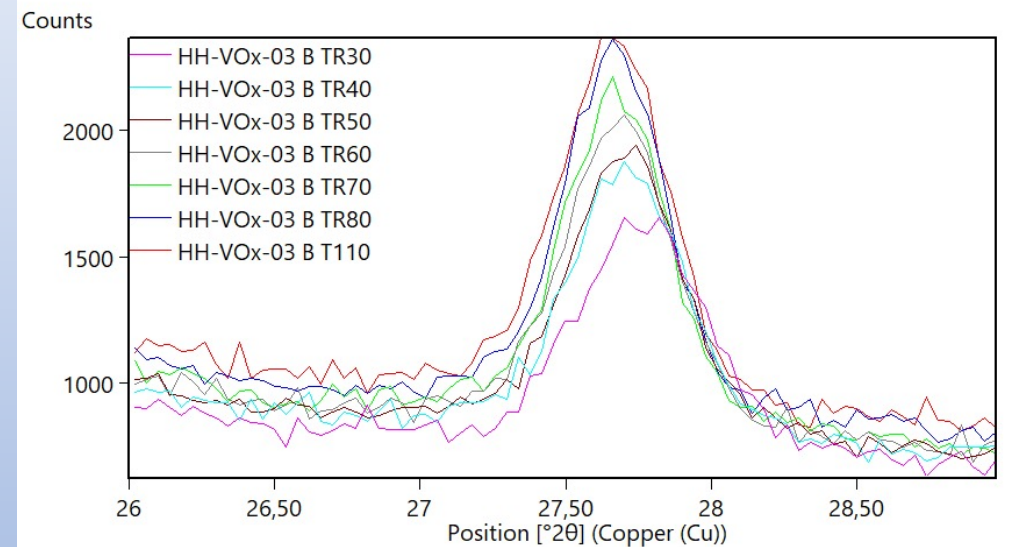
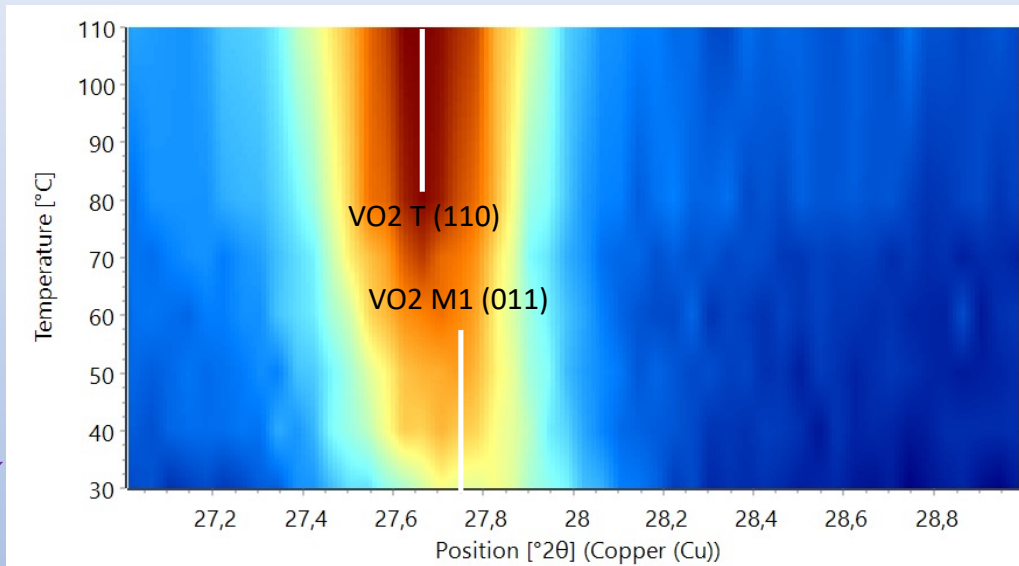
- Angle incidence 0.4°
- Step Size 0.04°
- Time per step 20 s
- Single Scan entre 26° et 29°. Acquisition 25 mn par température



- MIT identifiée autour de 75°C au chauffage, conforme à la mesure de la Transmittance

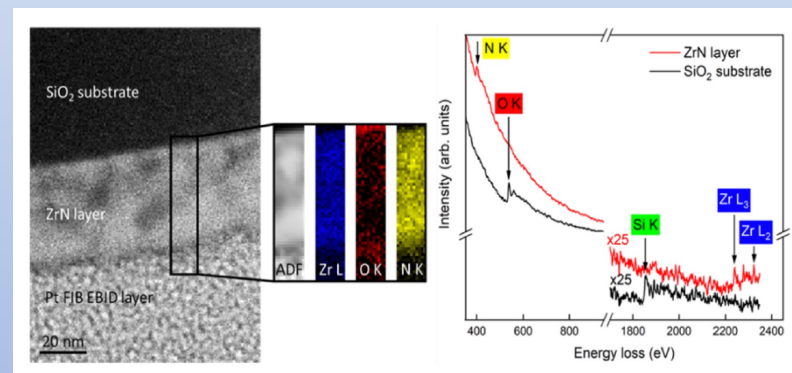
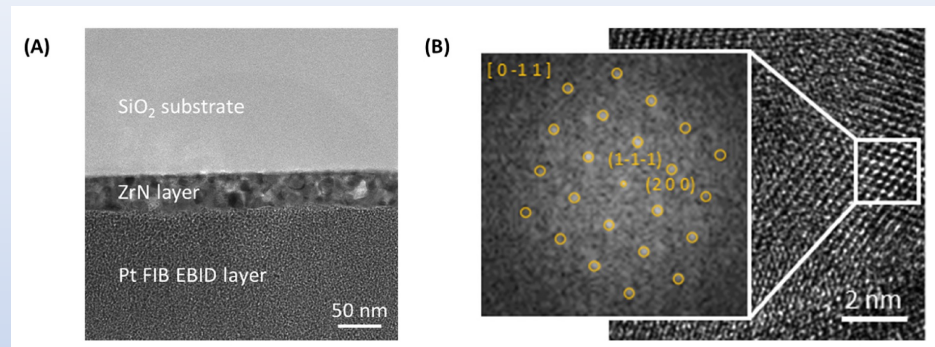
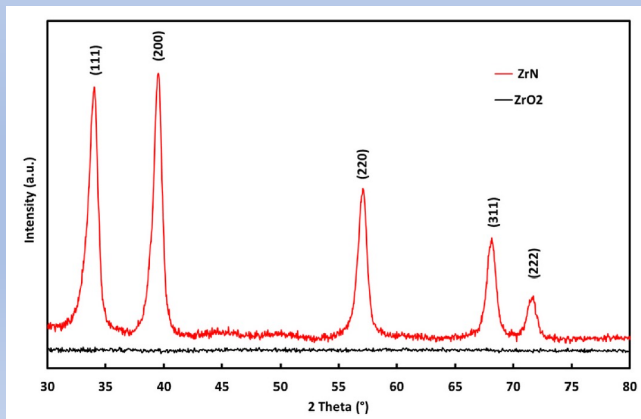
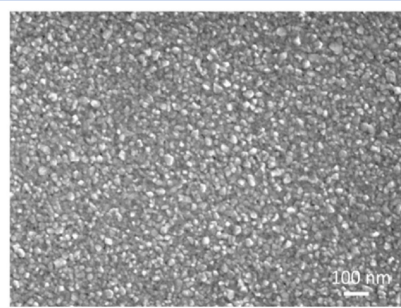
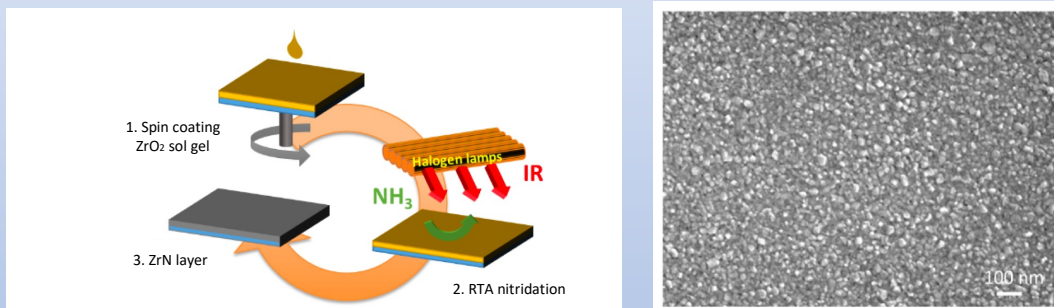
GIXRD(20 - 110°C) de couches VO₂ (20 nm)

Refroidissement in situ @ 110, 80, 70, 60, 50, 40 et 30°C



- MIT identifiée autour de 65°C au refroidissement, conforme à la mesure de la Transmittance
- L'intensité du VO₂ M1 est moins « marquée » au terme du refroidissement
- Hystérésis de l'ordre de 10°C entre chauffage et refroidissement

GIXRD(25-500°C) de couches ZrN (50 nm) par aminolise de ZrO₂ Sol Gel



- Couche mince ZrN 50 nm Cubic Fm3m(225)
- Taille des cristallites : 22 nm +/- 3 nm obtenue par Scherrer avec étalon LaB₆ acquis dans les mêmes conditions

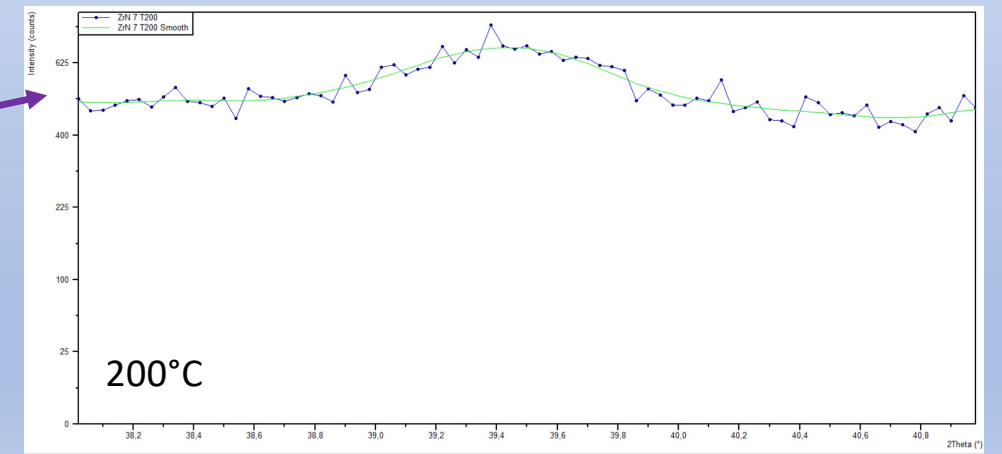
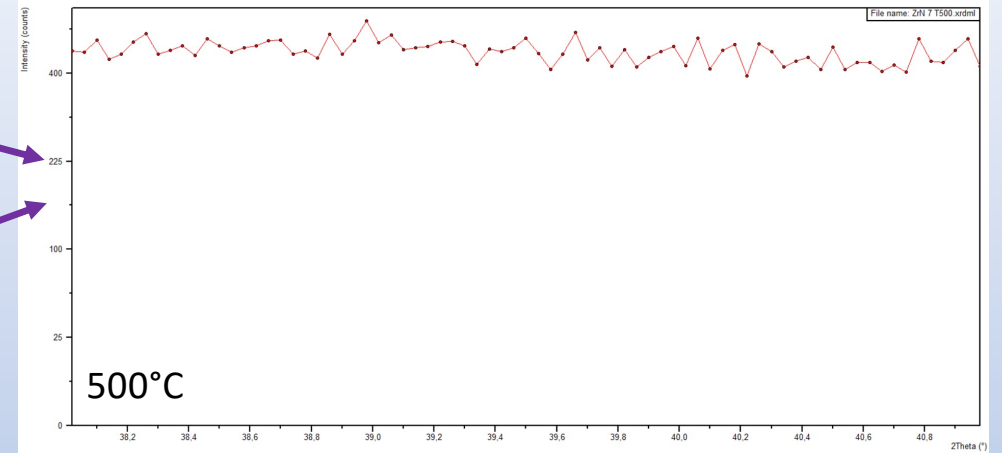
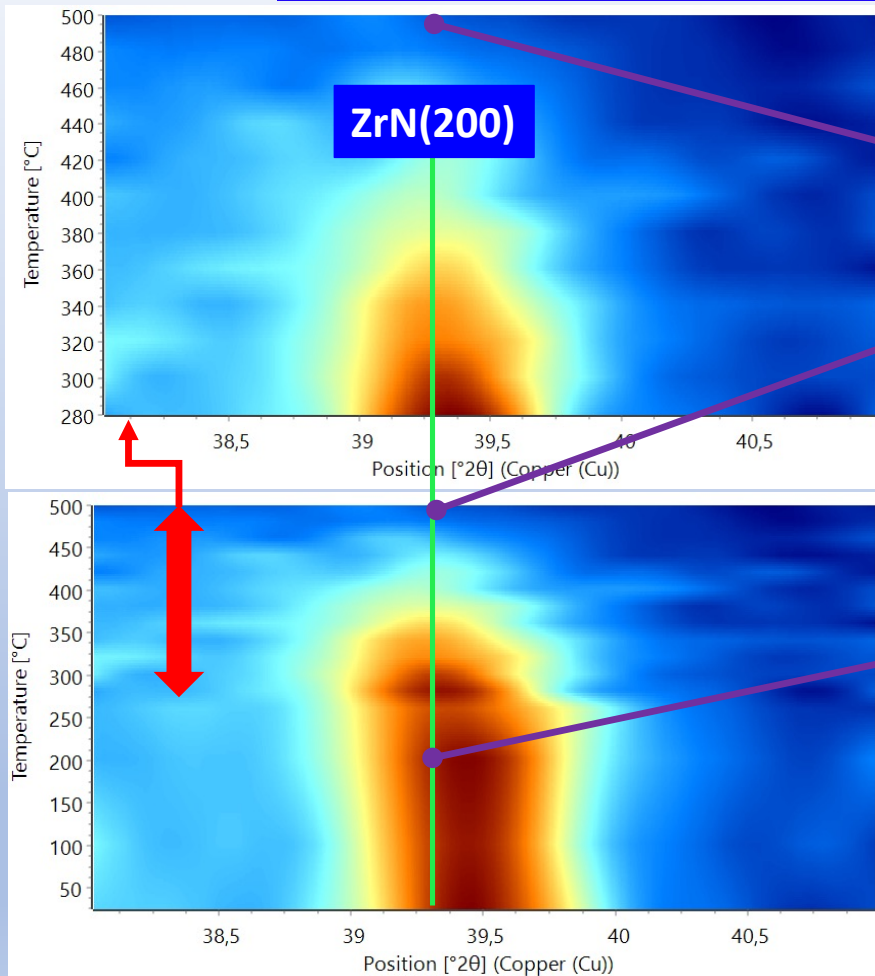
GIXRD(25 - 500°C) de couches ZrN (50 nm)

Mesures GIXRD centrées sur $2\theta = 38-41^\circ$ (200) à 16 températures successives :

25°C	100°C	200°C	260°C	280°C	300°C
320°C	340°C	360°C	380°C	400°C	420°C
440°C	460°C	480°C	500°C		

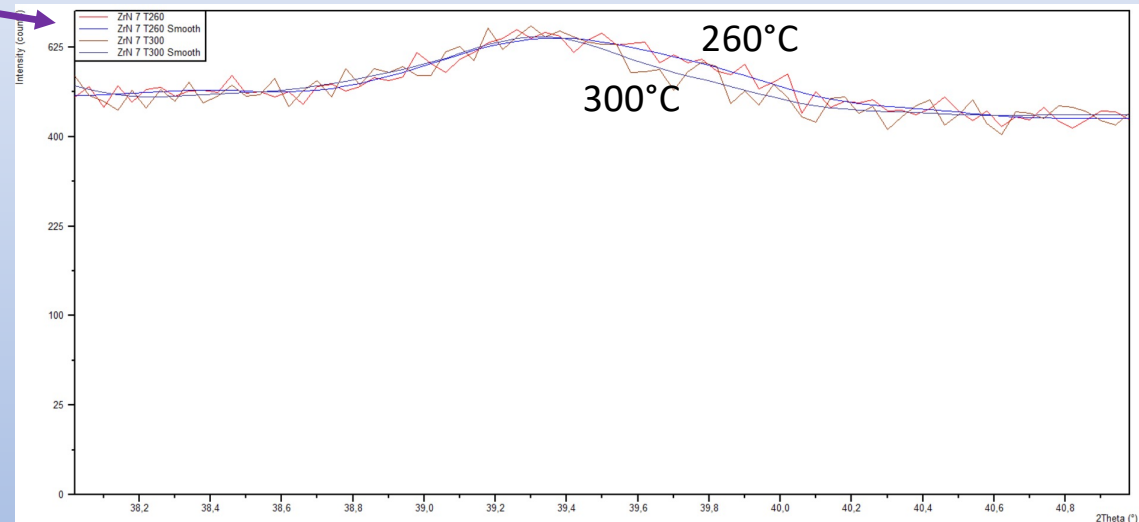
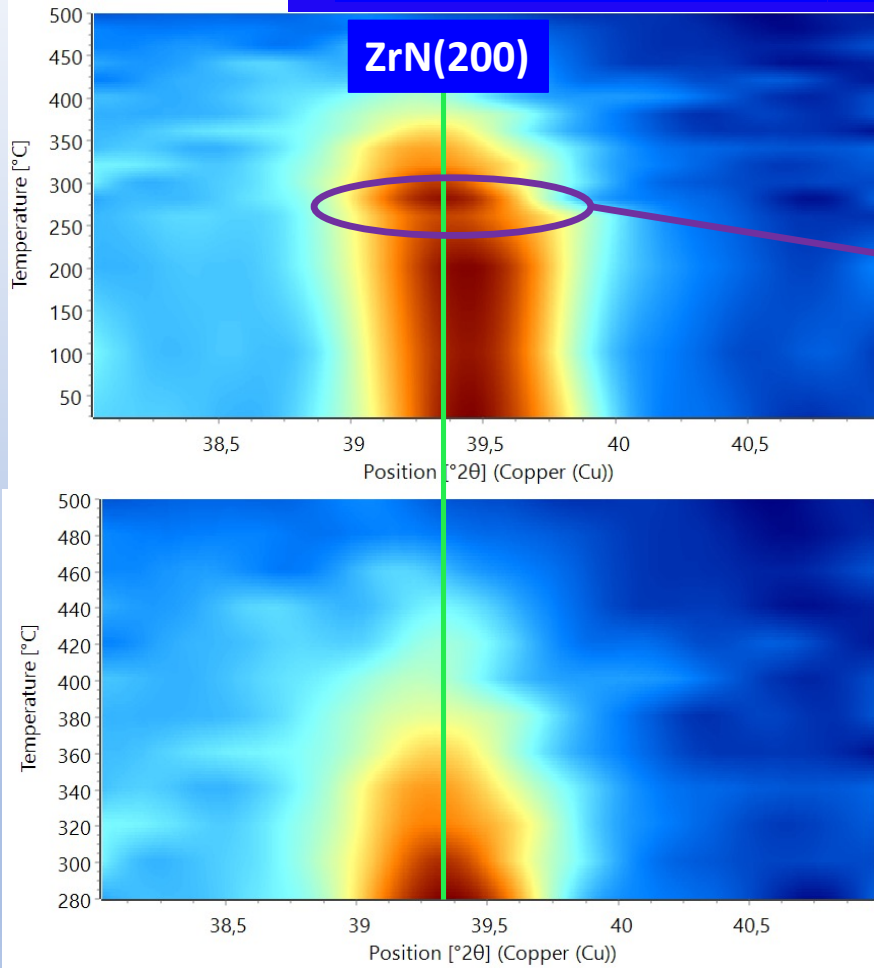
- Step Size 0.04°
 - Time per Step 10 s
 - Single Scan. 12 minutes d'acquisition par température
 - Durée totale de chauffage de 100°C à 500°C : 15×12 minutes = 180 mn
- Pas forcément bien optimisé...

GIXRD(25 puis 300-500°C) de couches ZrN (50 nm)



Le pic ZrN(200) décroît de 360°C à 460°C pour disparaître au-dessus de 460°C

GIXRD(25 puis 300-500°C) de couches ZrN (50 nm)



Le pic ZrN(200) se décale légèrement vers un angle plus faible pour $T > 260^\circ\text{C}$

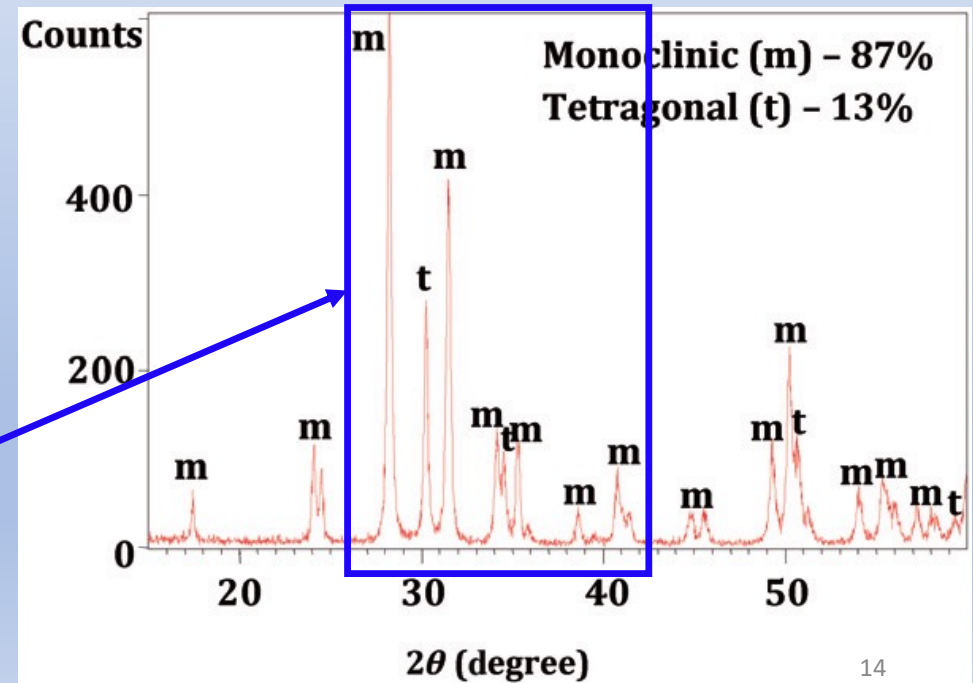
GIXRD(25-500°C) de couches ZrN (50 nm)

- ZrN s'oxyde en ZrO₂ en température
- La phase ZrO₂ tétragonale est métastable à P, T ambiantes, mais peut être stabilisée à T ambiante dans certaines conditions : insertion de cations plus petits, substitution de cations plus gros, taille de grains...



GIXRD(25-500°C) sur 26-42°

Système cristallin	Monoclinique ⁵	Tétragonal ⁶	Cubique ⁶
Groupe d'espace	$P2_1/c$ (n° 14)	$P4_2/nmc$ (n° 137)	$Fm\bar{3}m$ (n° 225)
Paramètres cristallins	$a = 513,8$ pm $b = 520,4$ pm $c = 531,3$ pm $\beta = 99,2^\circ$	$a = 509,4$ pm $c = 517,7$ pm	$a = 512,4$ pm
Domaine de température	jusqu'à 1 173 °C	de 1 173 à 2 370 °C	de 2 370 à 2 680 °C
Masse volumique	5,85 g/cm ³	6,10 g/cm ³	6,09 g/cm ³



GIXRD(25-500°C) de couches ZrN (50 nm)

- Mesures GIXRD longue ($2\theta = 15-90^\circ$) & brève ($2\theta = 26-42^\circ$) à 25°C de ZrN

Pour les températures T = 300, 350, 400, 450 & 500°C :

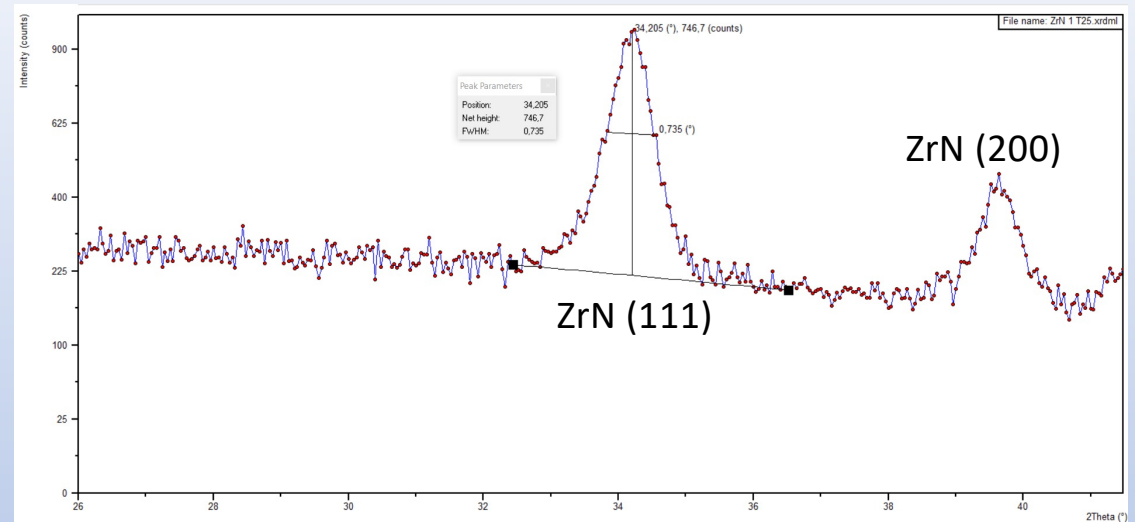
- Chauffage de 30°C à T°C Rampe + 150°C/mn. Maintien à T°C pendant 60 mn
- Mesure GIXRD brève centrée sur $2\theta = 26-42^\circ$ à T°C
- Refroidissement de T°C à 30°C Rampe - 150°C/mn
- Mesure GIXRD longue ($2\theta = 15-90^\circ$) à 25°C

Attention : les 6 échantillons sont différents !

GIXRD(25-500°C) de couches ZrN (50 nm)

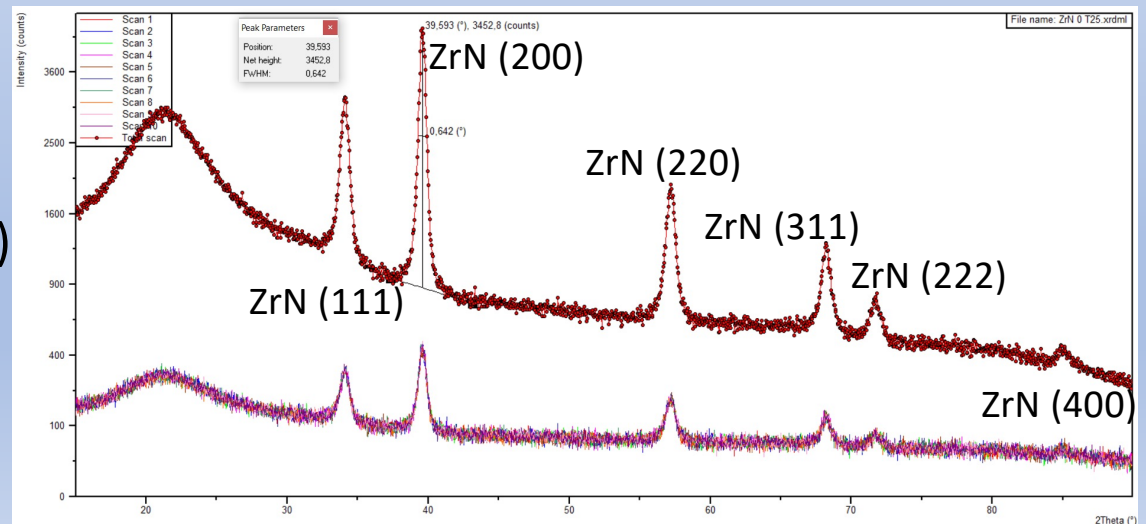
Acquisition brève sur 2θ d'intérêt :

- Fenêtre acquisition ZrN, ZrO₂ M & T :
 $2\theta = 26-42^\circ$
- Step Size 0.04° (16 points > FWHM)
- Time per step 10 s
- 1 cycle
- Durée : 64 mn

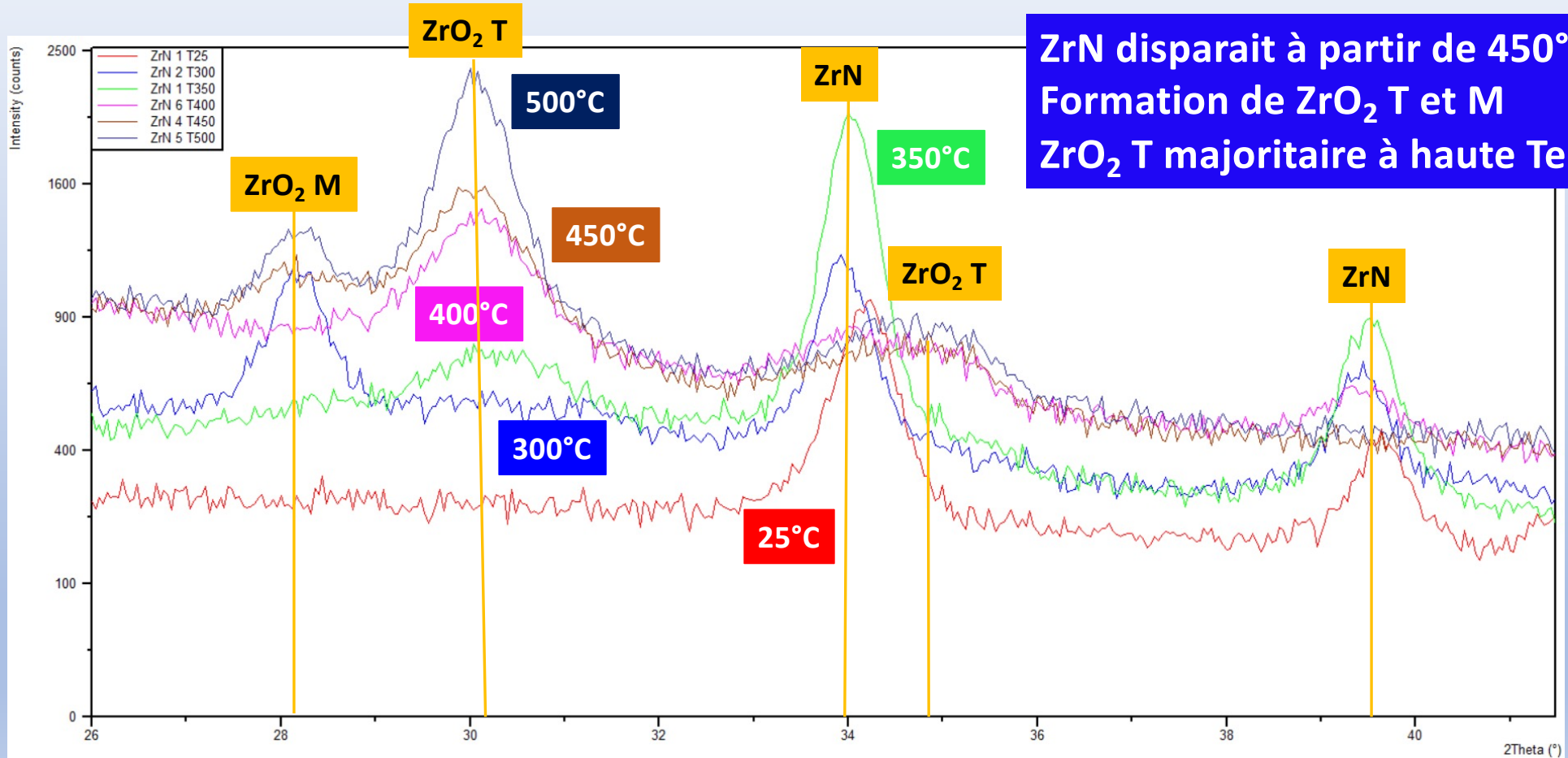


Acquisition longue (large $\Delta 2\theta$) à T ambiante suite aux recuits :

- Scan $2\theta = 15-90^\circ$
- Step Size 0.04° (15 points > FWHM)
- Time per step 2 s
- 10 cycles
- Durée 10 h

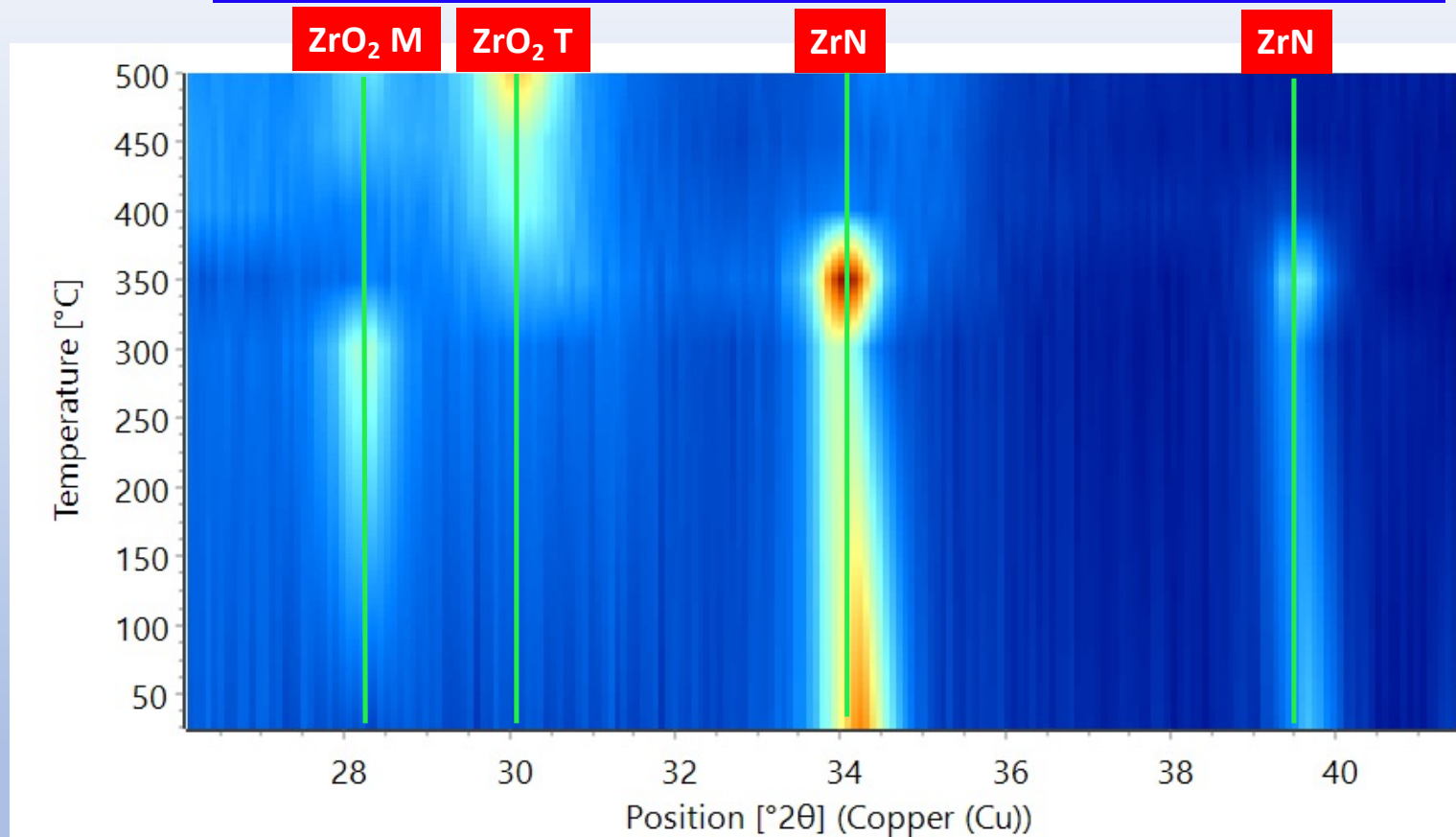


GIXRD(25-500°C) de couches ZrN (50 nm)



ZrN disparaît à partir de 450°C
Formation de ZrO₂ T et M
ZrO₂ T majoritaire à haute Temp.

GIXRD(25-500°C) de couches ZrN (50 nm)

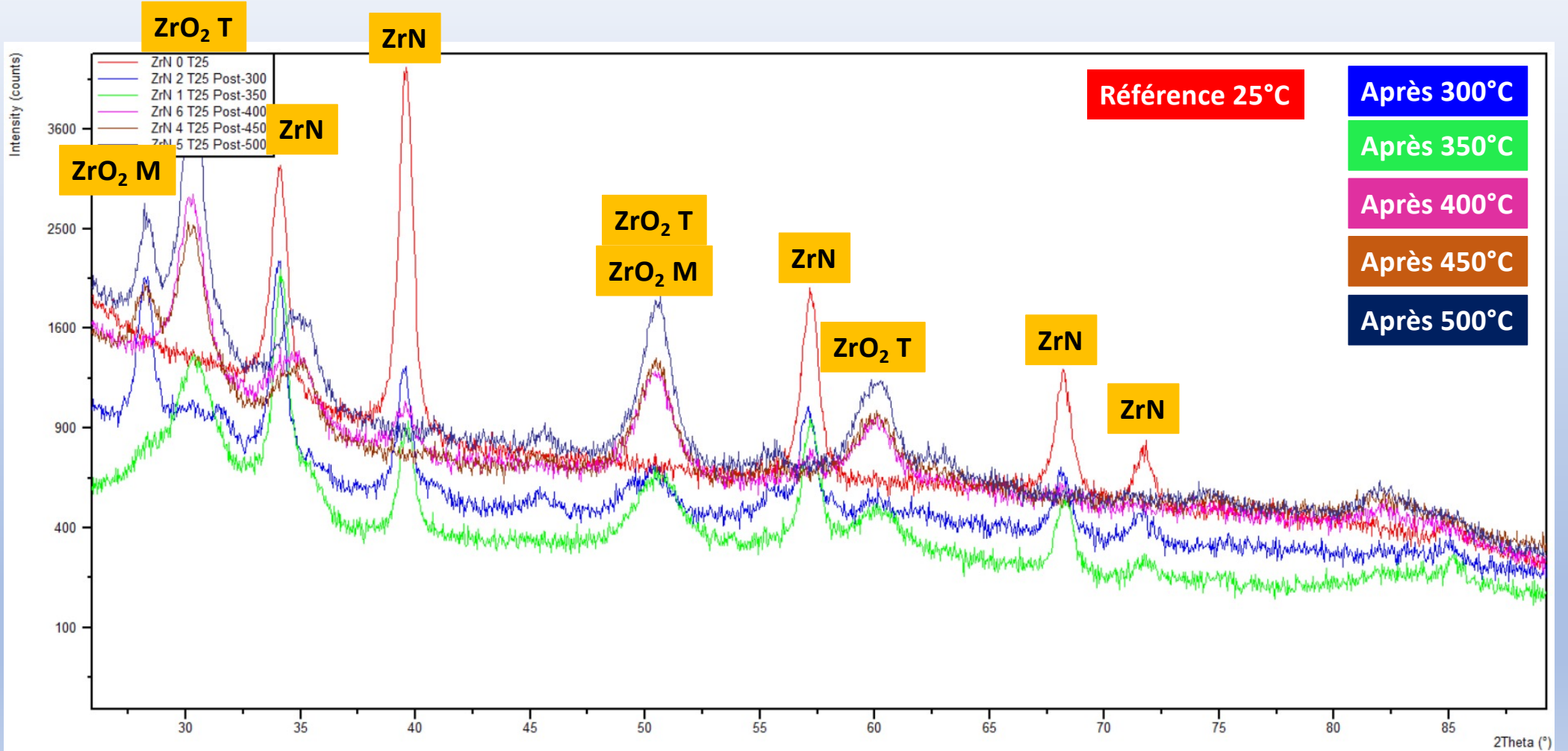


Attention : les 6 échantillons sont différents !

Les fonds ont été normalisés sur la base du 25°C

Malgré cela, la carte T/2θ ne permet pas une comparaison « exacte » des intensités des différents pics.¹⁸

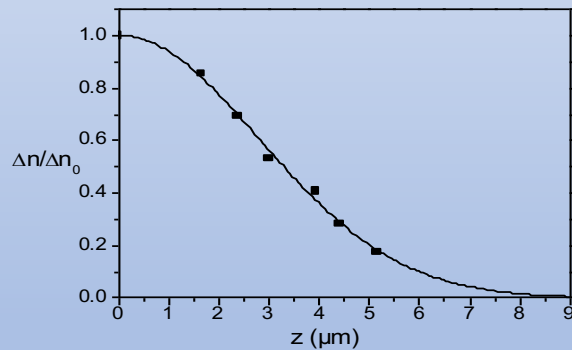
GIXRD(25°C) post-chauffages



GIXRD(25-500°C) de Ag⁺ / NP(Ag) dans verre

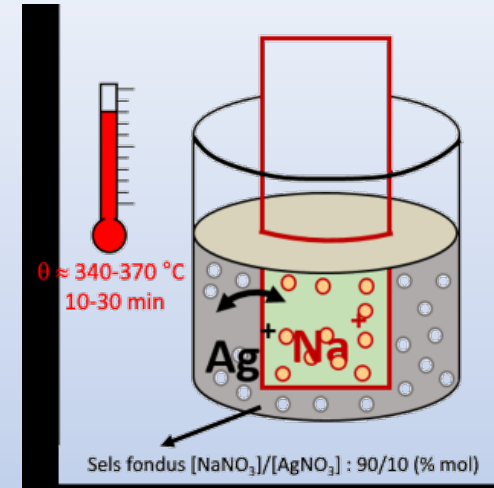
Tite et al., Sensors and Actuators B 242 (2017) 127

- Incorporation d'ions argent (Ag⁺) par échange d'ions au voisinage de la surface d'une lame de verre :
- Répartition des ions Ag⁺ depuis la surface sur 6-7 μm.
[Ag⁺] maximum à la surface du verre :
[Ag⁺] diminue avec la profondeur :



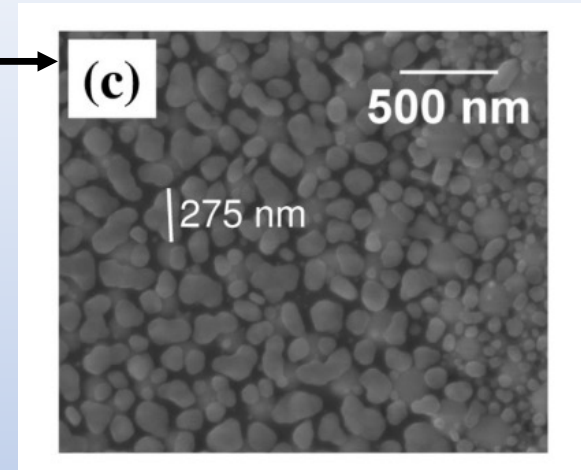
- [Ag⁺] augmente avec la durée d'échange :
[Ag⁺] augmente avec la température d'échange

$\theta \approx 340^\circ\text{C}$

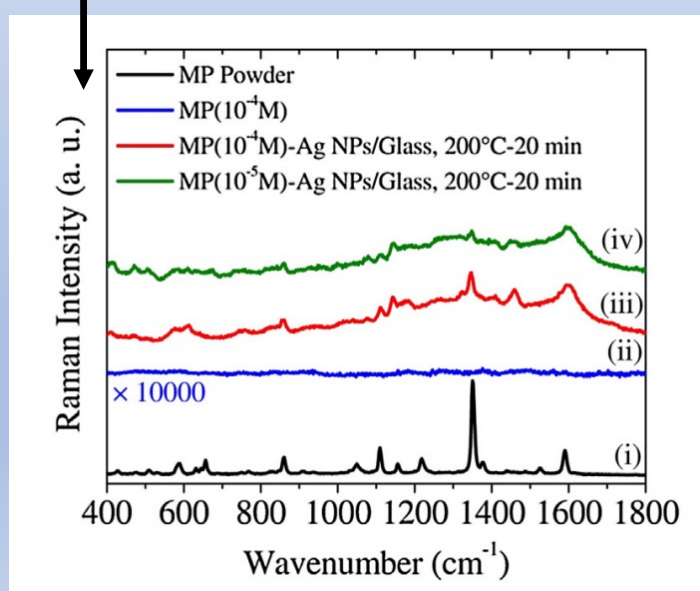


GIXRD(25-500°C) de Ag⁺ / NP(Ag) dans verre

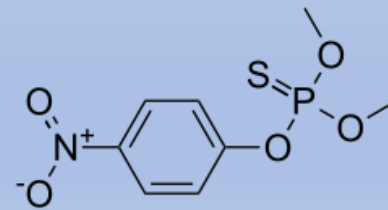
- Précipitation des ions Ag⁺ en nanoparticules d'Ag par Recuit Thermique dans l'air à T > 400°C en quelques mn
GIXRD avec module chauffant entre 400 et 500°C
La Tg du verre est 600°C (DSC)



- Détection de molécules très peu concentrées en phase liquide par effet "SERS" : Surface Enhanced Raman Spectroscopy



Détection de traces de Méthil Parathion
(insecticide interdit dans l'UE)



GIXRD(25-500°C) de Ag⁺ / NP(Ag) dans verre

Acquisition brève à T°C :

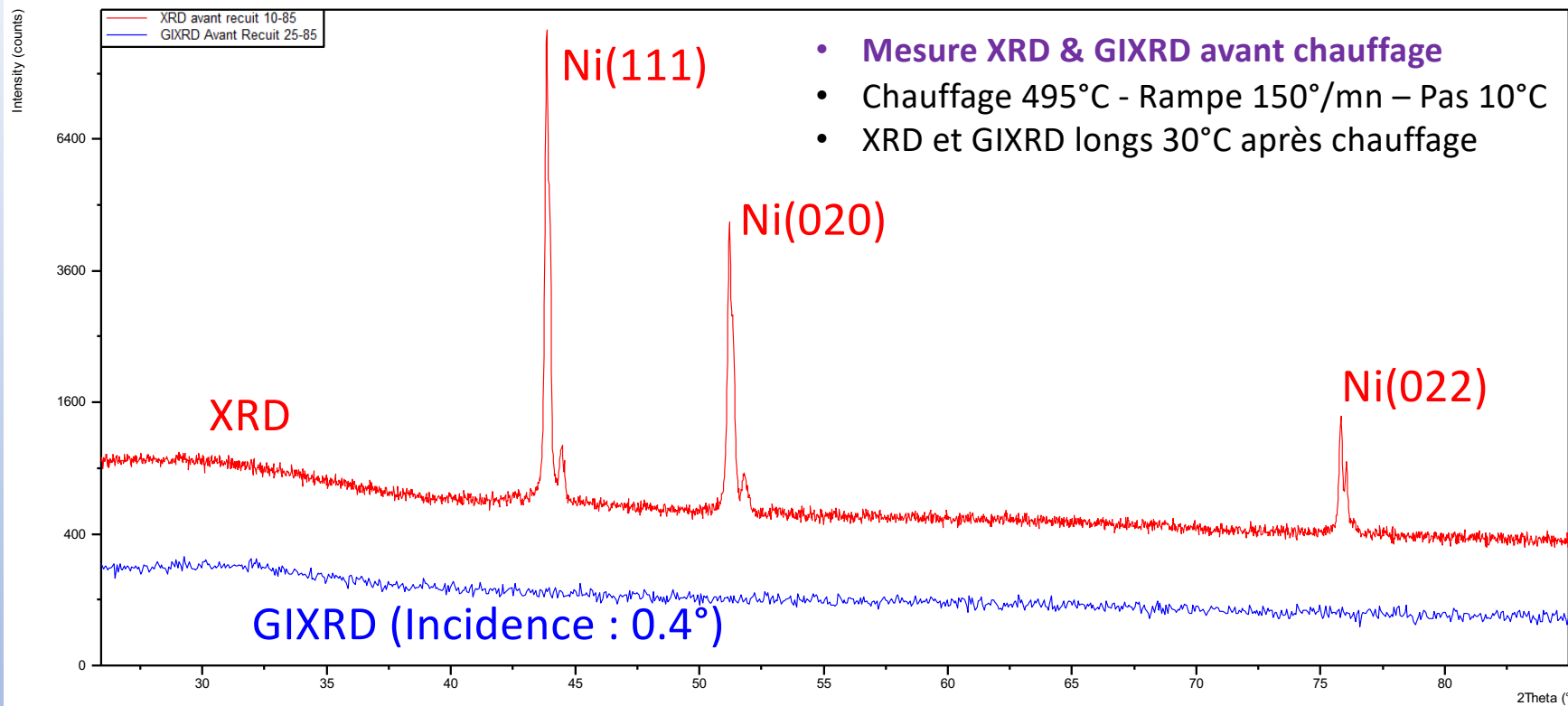
- Scan $2\theta = 37-39^\circ$ Pic (111) 100%
- Step Size 0.04 s
- Time per step 10 s
- 1 cycle
- Durée : 8 mn

Acquisition longue (large $\Delta 2\theta$) à T ambiante :

- Scan $2\theta = 15-90^\circ$
- Step Size 0.04 s
- Time per step 2 s
- 10 cycles
- Durée 10 h

+ Essais en mode XRD conventionnel

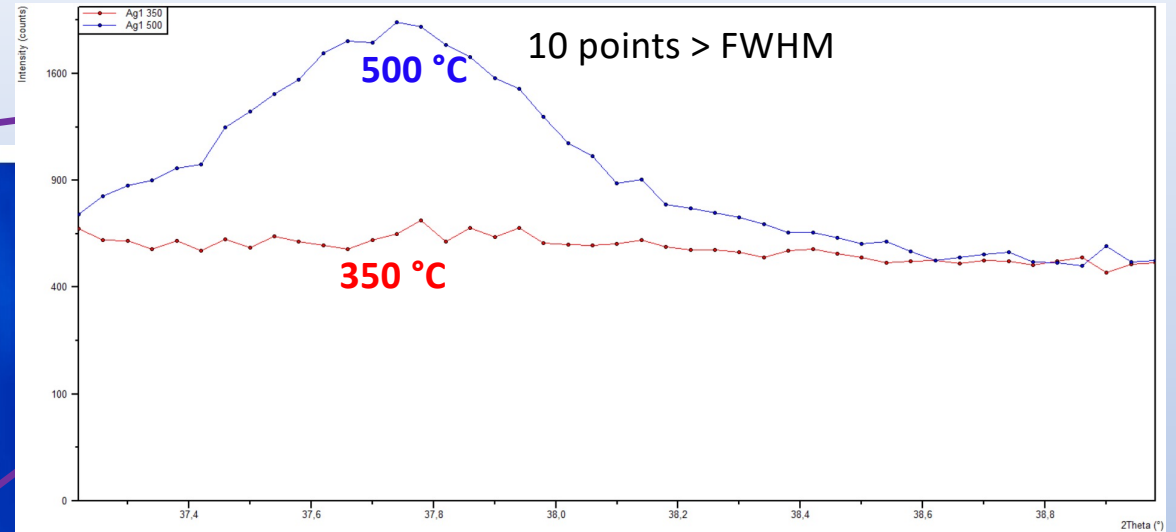
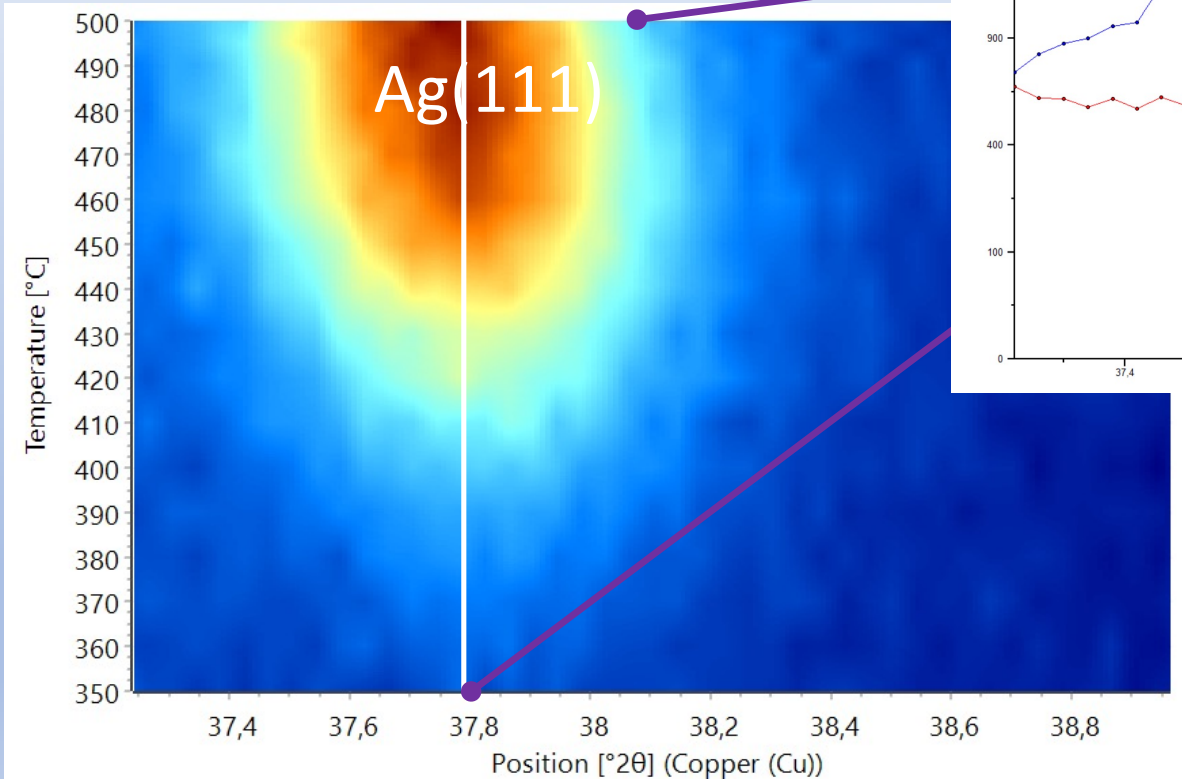
GIXRD(25-500°C) de Ag⁺ / NP(Ag) dans verre



- En mode XRD, les RX traversent les 0.8 mm de SiO₂ et diffractent sur le porte-substrat Ni
- Nécessité du mode GIXRD
- Absence de pics Ag : l'argent est sous forme d'ions Ag⁺

GIXRD(25-500°C) de Ag⁺ / NP(Ag) dans verre

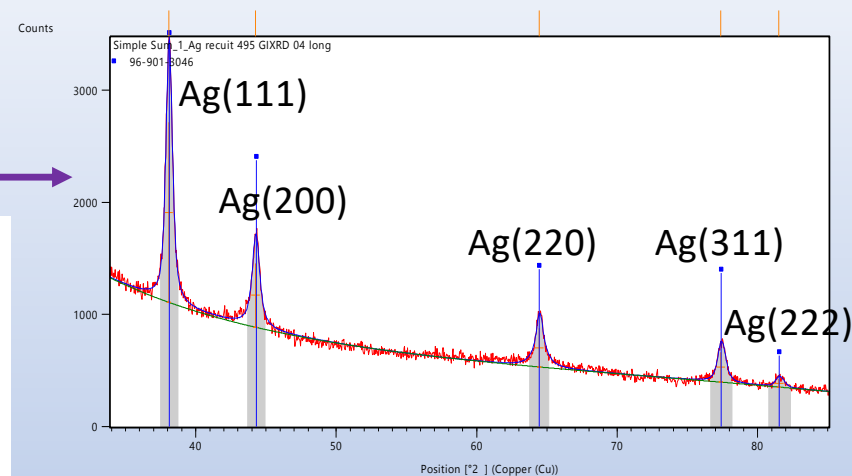
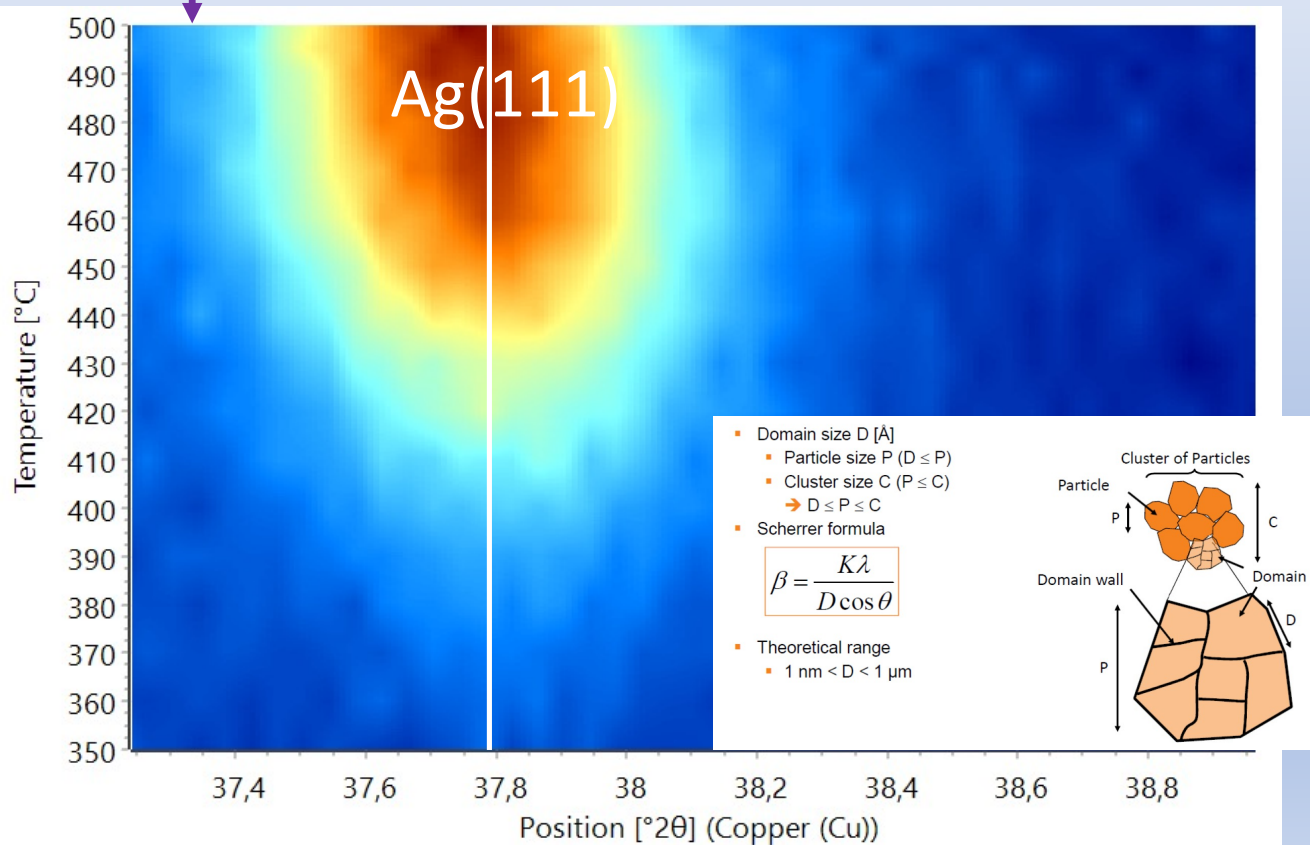
- Chauffage 350-500°C
- Pas de 10°C
- 150°C/mn entre les Pas



- Des cristaux d'Ag dès 420°C et stabilisés à T > 460°C

GIXRD(25-500°C) de Ag⁺ / NP(Ag) dans verre

- Mesure XRD & GIXRD avant chauffage
- Chauffage 500°C - Rampe 150°/mn – Pas 10°C
 - GIXRD 30°C après chauffage

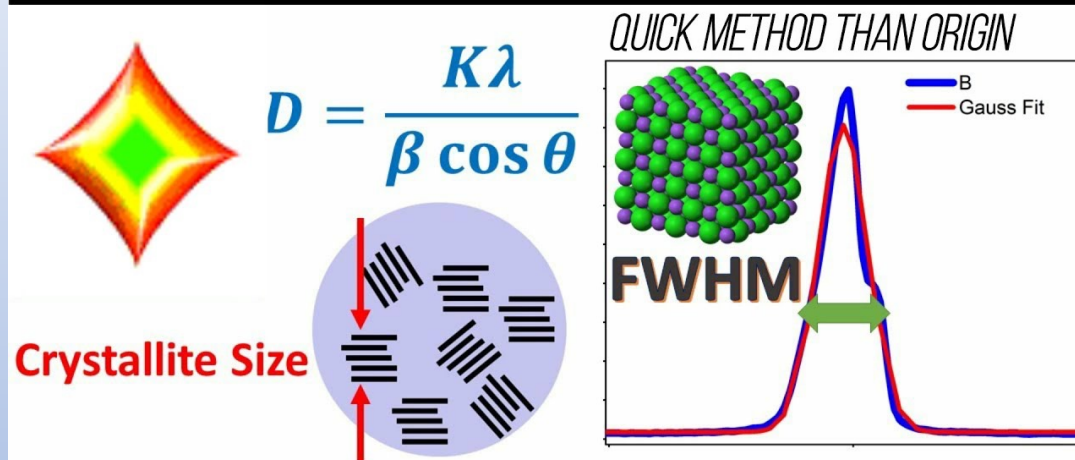


Pos. [°2θ]	Height [cts]	FWHM Left [°2θ]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
38.0856	1187.13	0.7456	2.36089	100.00
44.1940	362.36	0.9063	2.04771	30.52
64.4453	193.81	1.4942	1.44464	16.33
77.4020	207.23	0.6883	1.23197	17.46

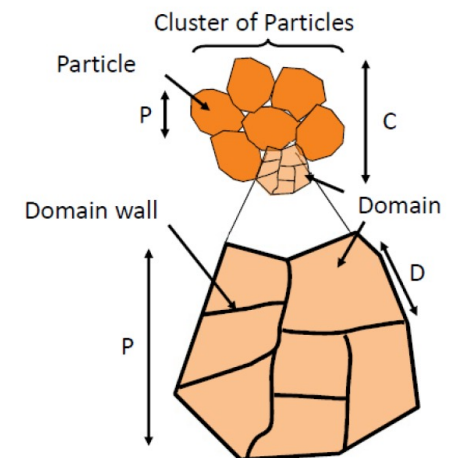
- Des cristaux d'Ag cubique Fm3m(225) dès 420°C
- Taille 18 nm +/- 2 nm par SCHERRER (2 premiers pics)

Taille des grains (SCHERRER) : limite de résolution en GIXRD

CALCULATE THE CRYSTAL SIZE FROM XRD DATA



- Domain size D [Å]
 - Particle size P ($D \leq P$)
 - Cluster size C ($P \leq C$)
 - $\rightarrow D \leq P \leq C$
- Scherrer formula
$$\beta = \frac{K\lambda}{D \cos \theta}$$
- Theoretical range
 - $1 \text{ nm} < D < 1 \mu\text{m}$



D : Taille des cristallites

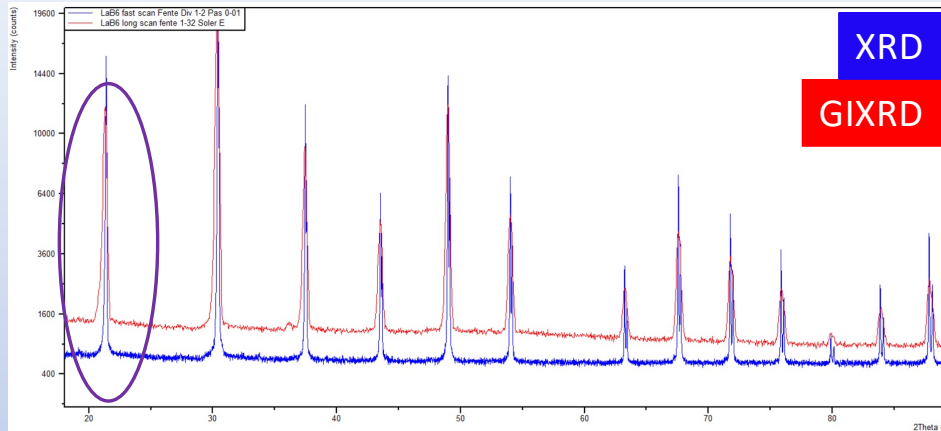
K : Constante dépendant de la forme des cristaux (sphériques = 0.89)

λ : Longueur d'onde RX

θ : Angle de diffraction du pic considéré

β : FWHM (ou intégrale) après avoir soustrait la largeur instrumentale évaluée par un étalon calibré (poudre LaB_6)

Taille des grains (SCHERRER) : limite de résolution en GIXRD



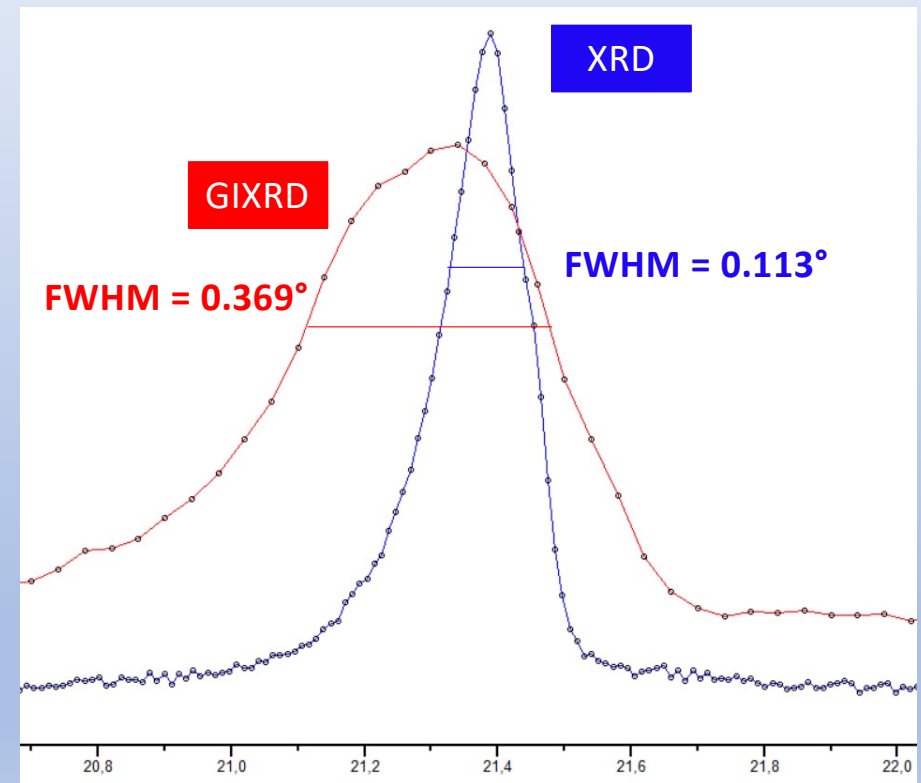
XRD

Scan Axis GONIO
 Filtre Ni $K\beta$
 Fente Soler Entrée 0.04 rad
 Fente anti-diffusion 1/2
 Masque Laiton 13 mm
 Couteau HIGH
 Fente anti-diffusion 9 mm
 Fente Soler Sortie 0.04 rad
 Step Size 0.01
 Acquisition 6 mn

GIXRD

Scan Axis 2θ
 Filtre Ni $K\beta$
 Fente Soler Entrée 0.04 rad
 Fente anti-diffusion 1/32
 Masque Laiton 13 mm
 -
 -
 -
 Step Size 0.02
 Acquisition 10 h

Poudre LaB₆ sur Si monocristal

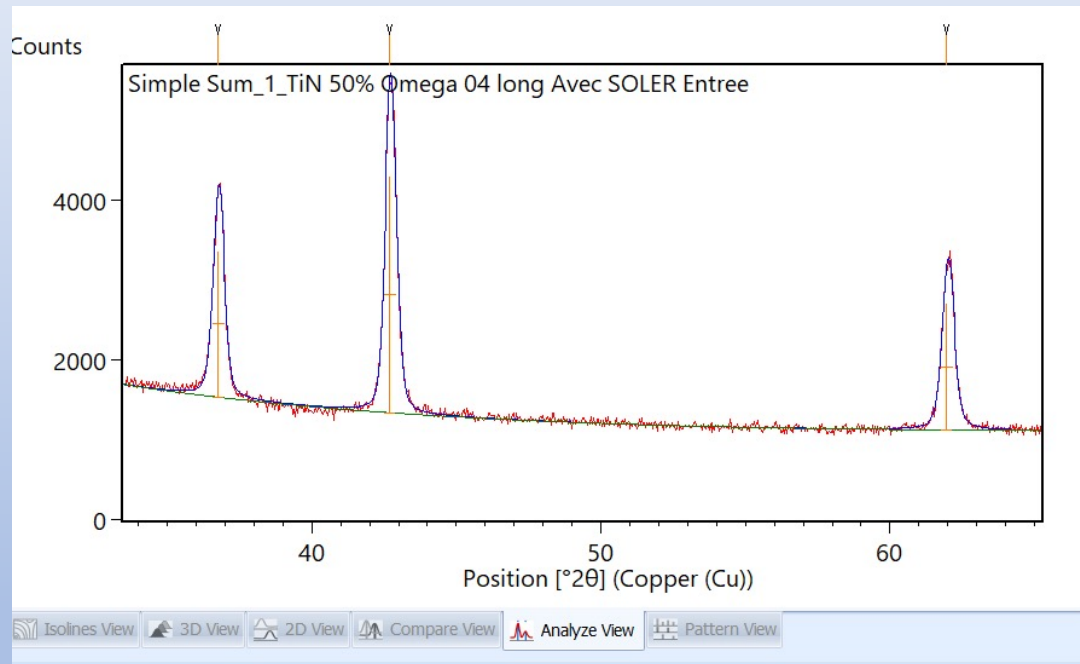


- Résolution 3,3 fois moindre en GIXRD

Taille des grains (SCHERRER) : limite de résolution en GIXRD

Couche TiN (50 nm) / Silice fondue

Estimation taille des cristallites par méthode de SCHERRER avec étalon LaB₆



Peak List

No.	Pos. [°2θ]	d-spacing [Å]	Height [cts]	FWHM Left [°...]	FWHM Right...	Shap...	Shape R
1	36,7556	2,44321	1833,03	0,4406			0,447
2	42,7014	2,11577	2959,00	0,4354			0,380
3	61,9667	1,49634	1591,14	0,4353			0,517

Scherrer Calculator

Anode material: Copper (Cu)

K-α₁ [Å]: 1,540598 K-α₂ / K-α₁ ratio: 0,500000 Mode: Crystallite size

K-α₂ [Å]: 1,544426 Shape factor K: 0,890000 Lattice strain

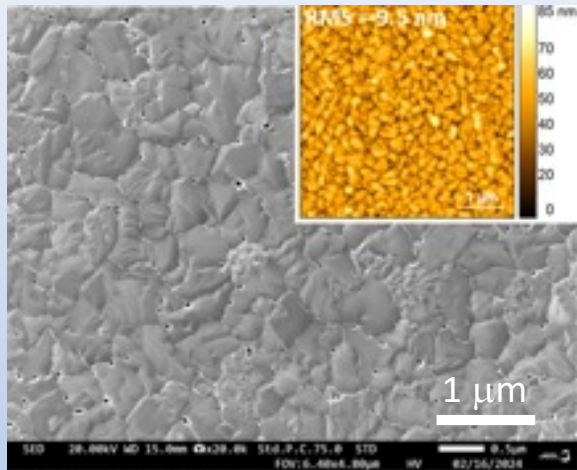
K-α [Å]: 1,541874 Calculation based on: K-Alpha1

No.	B obs. [°2θ]	B std. [°2θ]	Peak pos. [°2θ]	B struct. [°2θ]	Crystallite size [Å]
1	-	-	-	-	-
2	0,441	0,327	36,756	0,114	734
3	0,435	0,337	42,701	0,098	870
4	0,435	0,336	61,967	0,099	936
5	-	-	-	-	-

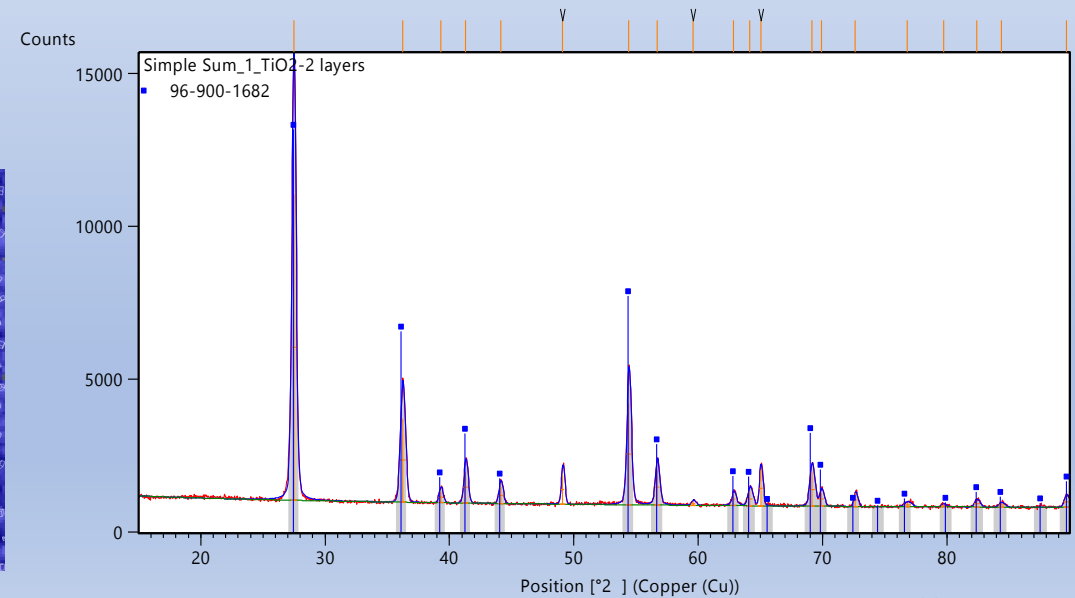
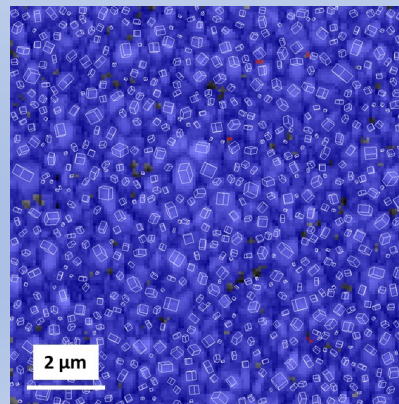
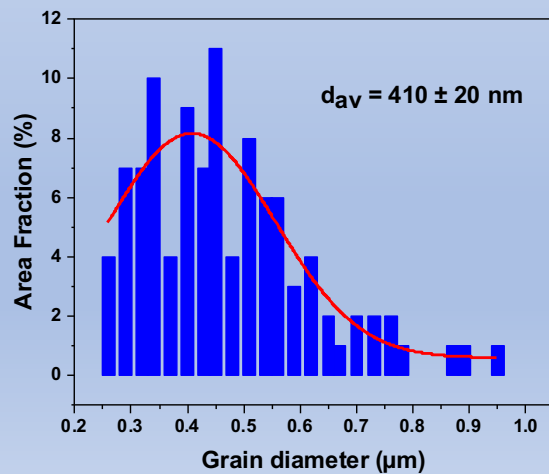
FWHM (3 pics TiN) = 0.437°
FWHM LaB₆ = 0.333°

- Taille des cristallites estimée à 85 nm
- Résultat cohérent avec analyses SEM / TEM

Taille des grains (SCHERRER) : limite de résolution en GIXRD

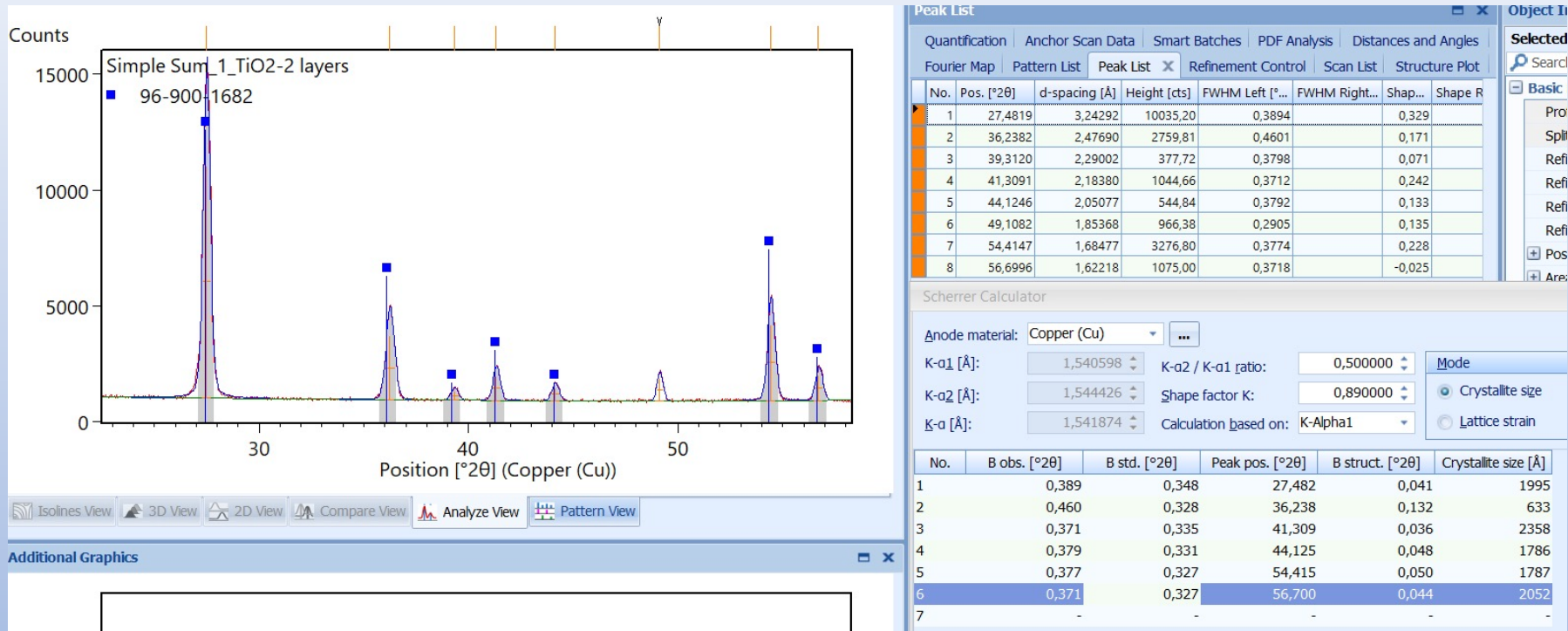


- Couches TiO₂ Rutile 80 nm / Si
- Cristallites de l'ordre de 410 nm par analyse image SEM



Taille des grains (SCHERRER) : limite de résolution en GIXRD

TiO₂



Scherrer appliqué aux seuls pics significatifs et inférieurs à 60° de TiO₂ :

- 177 nm +/- 60 nm avec les 6 pics
- 200 nm +/- 23 nm avec les 5 pics non compris le n°2 qui donne une valeur faible divergente

Mais les pics sont à peine plus larges que ceux du LaB6 !

Donc on ne peut pas quantifier des tailles de cristallites de 410 nm en GIXRD !

- Un couplage opérant entre GIXRD et BTS 500
- Une analyse réussie de couches sub-100 nm en température
- Une résolution angulaire en GIXRD moindre qu'en XRD

Merci pour votre attention
et votre intérêt