

Institut de Chimie Séparative de Marcoule

## Couplage de la réflectivité avec d'autres techniques d'analyse pour l'étude des couches minces et des surfaces

Sandrine Dourdain Ecole de réflectivité 8-11 octobre 2024

Cea





#### Caractérisation des couches minces et des surfaces ?







- 1- Etude structurale XRR, GISAXS, DRX incidence rasante
- 2 Etude de la morphologie et de la topologie AFM, MEB, XRR HS
- 3- Porosimétrie BET, Interférométrie, ellipsométrie, XRR
- 4- Caractérisation des propriétés mécaniques AFM Nano-Indentation, XRR
- 5 Analyse chimique et structure locale IR, Raman, XPS, EXAFS, XRR anomale



#### • 1- Etude structurale – XRR, GISAXS, DRX incidence rasante

- 2 Etude de la morphologie et de la topologie AFM, XRR, MEB
- 3- Porosimétrie BET, Interférométrie, ellipsométrie, XRR
- 4- Caractérisation des propriétés mécaniques AFM, Nano-Indentation, XRR
- 5 Analyse chimique et structure locale IR, Raman, XPS, EXAFS, XRR anomale



#### Caractérisation des surfaces et les couches minces

- Rugosité σ
- Densité ρ
- Epaisseur des couches E



#### **Comment ça marche ?**





Réflectivité spéculaire des rayons X



Allure générale pour une surface







$$\theta \text{ ou } q ?$$

$$\vec{q} = \vec{kr} - \vec{ki} \qquad \|\vec{kr}\| = \|\vec{ki}\| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$q = 4\pi \sin\theta/\lambda$$

Mesures comparables sur n'importe quel instrument

## Surfaces rugueuses





## **Couche mince sur un substrat**





Faisceau réfléchi = somme des faisceaux réfléchis

$$R \propto \frac{\left|r_{01}\right|^{2} + \left|r_{12}\right|^{2} + 2r_{01}r_{12}\cos(q\,d)}{1 + \left|r_{01}\right|^{2}\left|r_{12}\right|^{2} + 2r_{01}r_{12}\cos(q\,d)}$$

Périodicité :  $qd=p2\pi$   $q=2\pi/d$ 

## Effet de l'épaisseur E





10-4

10-5

10<sup>-0</sup>

0.05

0.1

0.15

0.2

Q [A-1]

0.25

0.3

0.35

0.35

0.3

10 0

0.05

0.1

0.15

0.2

Q [A-1]

0.25

## Effet de la rugosité





#### Déterminer l'épaisseur à partir des oscillation aux petits angles









$$R \propto \frac{|r_{01}|^2 + |r_{12}|^2 + 2r_{01}r_{12}\cos(q\,d)}{1 + |r_{01}|^2 |r_{12}|^2 + 2r_{01}r_{12}\cos(q\,d)}$$

Périodicité :  $qd=p2\pi$   $q=2\pi/d$ 

**Multicouches : formalisme matriciel** 





Profil de densité électronique

#### **Multicouches : formalisme matriciel**





### **Réflectivité des multicouches** Les films mésostructurés



Réflectivité des rayons X





Plateau de réflexion totale des courbes de réflectivité



 $\theta < \theta_{c}(film)$  $\theta > \theta_{c}$ (film) R(q) est  $\theta < \theta_c$ (substrat) maximum

θ



 $\theta > \theta_c$ (substrat) R(q) diminue

Angle critique de réflexion totale  $\theta_c$  relié à la densité électronique  $\rho$ :

 $\theta_c^2 = r_e \lambda^2 \rho / \pi$ 

où  $r_e$ =2.8.10<sup>-15</sup>m est le rayon classique de l'électron

 $\rho = 711 \, q_c^2$ 



- densité électronique du substrat ρ (substrat)
- densité électronique moyenne du film (film)

## La réflectivité sert à :





- Rugosité σ
- Densité ρ
- Epaisseur des couches E
- Structuration dans la direction z







#### • 1- Etude structurale – XRR, DRX incidence rasante, GISAXS

- 2 Etude de la morphologie et de la topologie AFM, XRR, MEB
- 3- Porosimétrie BET, Interférométrie, ellipsométrie, XRR
- 4- Caractérisation des propriétés mécaniques AFM, Nano-Indentation, XRR
- 5 Analyse chimique et structure locale IR, Raman, XPS, EXAFS, XRR anomale

### **DRX en incidence rasante – GISAXS**





Couches minces ou extrême surface : Incidence rasante

#### Incidence rasante – Profondeur de pénétration angle critique





 $q < q_C \rightarrow$  très faible qq nm

 $q>q_C \rightarrow$  Du nm à qq dizaines de  $\mu$ m



> Incidence rasante –  $\theta_i$  proche de l'angle critique









Facteur de forme et de structure



Orientation des structures





Structure 2D hexagonale indéxée Structure 3D hexagonale indéxée en symétrie rectangulaire centré

Pics de Bragg comme en DRX

#### GISAXS – Nano objets sur une surface, monocouches



Rémi Lazzari – Logiciel IsGISAXS David Babonneau – FitGISAXS Alain Gibaud?

#### GISAXS - Caractérisation des films mésostructurés

Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering (GISAXS)



Diagramme de phase des films mésostructurés par le tensioactif P123 :

Diagramme de phase des films mésostructurés par le tensioactif CTAB :



## **GISAXS – Mesures** in situ



Paramètres clés au cours de l'élaboration



Sur le type de structure pendant les premières minutes :



#### GISAXS - Information sur les distances latérales



Résultats obtenus pour le film structuré en 2D hexagonal (P123)

<i>t</i> 1	<i>t</i> <sub>2</sub>	ρ <sub>1</sub>	ρ₂ <sup>= ρ</sup> murs
(nm)	(nm)	(e⁻/ų)	(e⁻/ų)
5.3	3.2	0.16	0.5

 $t_{II} = 10.8 \pm 1.8$  nm



Résultats obtenus pour le film structuré en 3D hexagonal (CTAB)

<i>t</i> <sub>1</sub>	<i>t</i> <sub>2</sub>	ρ <sub>1</sub>	ρ₂
(nm)	(nm)	(e⁻/ų)	(e⁻/ų)
2.5	1	0.24	0.56



Distorsion des pores :

 $t_{l1} = \sqrt{\frac{\Phi_{m\acute{e}so}9b^2 \tan 30(t_1 + t_2)}{\pi t_1}} = 4.7 \text{nm}$ 



• 1- Etude structurale – XRR, GISAXS, DRX incidence rasante

#### • 2 - Etude de la morphologie et de la topologie – AFM, MEB, XRR HS

- 3 Porosimétrie BET, Interférométrie, ellipsométrie, XRR
- 4 Caractérisation des propriétés mécaniques AFM, Nano-Indentation, XRR
- 5 Analyse chimique et structure locale IR, Raman, XPS, EXAFS, XRR anomale

## **AFM – Topologie et rugosité**





- AFM : Résolution latérale et de la rugosité limitées par la taille de la pointe (nm) Champ étroit (100 - 1000 nm<sup>2</sup>)
- XRR : Résolution de la rugosité de l'ordre de λ (A)
   Champ large moyenné sur toute la surface (cm<sup>2</sup>)

## **Microscopie électronique - MEB**



- Topologie de surface
- Topologie de la section
- Contrôle de l'épaisseur





MEB FEG Zeiss, pas de métallisation



- > D'autant plus sensible que le matériaux est conducteur
- Silices poreuses : impossible de voir des pores de diamètre < 3nm

### **MEB - Ouverture des pores en surface**







Gravure par faisceau d'ions (Ar) (Ion Beam Etching, PTA)



Cylindres (symétrie hexagonale)



 $\rightarrow$  Nouveaux masques pour la lithographie :



Masques inorganiques Motifs mono-disperses (2-20nm) et organisés.





Surfaces nano-structurées inorganiques

Sphères (symétrie cubique)



+ gravure en incidence rasante :

#### $\rightarrow$ Localisation de nano-objets sur une surface



Nanoparticules de FePt : disque dur de stockage 1000 fois plus grand

#### XRR – MEB : Irradiation des films mésoporeux





 $\rho_{SiO_2}$ 

#### **Topologie de surface – XRR hors spéculaire**





J. Daillant and O. Bélorgey Surface scattering of x rays in thin films. Part I. Theoretical treatment J. Chem. Phys. 97, 5824 (1992); https://doi.org/10.1063/1.463741 Sinha, S K; X ray diffuse scattering as a probe for thin film and interface structure, J. Phys. III France 4 (1994) 1543-1557

Capillary waves



- 1- Etude structurale XRR, GISAXS, DRX incidence rasante
- 2 Etude de la morphologie et de la topologie AFM, XRR, MEB

#### • 3- Porosimétrie – BET, Interférométrie, ellipsométrie, XRR

- 4- Caractérisation des propriétés mécaniques AFM, Nano-Indentation, XRR
- 5 Analyse chimique et structure locale IR, Raman, XPS, EXAFS, XRR anomale

#### 35

#### Le problème de la mesure de porosité sur les films minces

> Paramètre essentiel car il détermine les propriétés du matériau.

• Pour les poudres et les matériaux massifs :

Porosité (micro et méso) et Surface spécifique

→ méthodes d'adsorption gazeuse (mesures BET)

basées sur une mesure volumétrique du gaz adsorbé dans les pores.

• Pour les films minces :

constitués d'une très faible quantité de matière,

le volume adsorbé est très faible, difficile à mesurer précisément

- → BET sur 100 couches minces ou BET Kripton
  - d'autres méthodes sont nécessaires





#### Porosimétrie par ellipsométrie / Interférométrie





En pratique, l'ellipsométrie mesure le rapport  $\rho$  (complexe) de ces deux coefficients, à savoir :

$$\rho = \frac{\mathbf{r}_{p}}{\mathbf{r}_{s}} = \left| \frac{\mathbf{r}_{p}}{\mathbf{r}_{s}} \right| \exp[\mathbf{j}(\delta_{p} - \delta_{s})] = \tan \psi \cdot \exp(\mathbf{j}\Delta)$$
(1)

où :

- $\tan \psi = \left| \frac{\mathbf{r}_p}{\mathbf{r}_s} \right|$  représente le rapport des modules des coefficients de réflexion ( $0 < \psi < 90^\circ$ )
- Δ= δ<sub>p</sub> δ<sub>s</sub> représente le déphasage introduit par la réflexion (0 < Δ < 360°).</li>

L'équation (1) est l'équation de base de l'ellipsométrie. Les angles  $\psi$  et  $\Delta$  sont appelés **angles ellipsométriques** : ce sont les deux grandeurs accessibles par la mesure.



Périodicité reliée à l'épaisseur à l'indice de réfraction de la couche

#### Information sur le couple (n, e)

#### Porosimétrie par ellipsométrie / Interférométrie





Ex : film de silice très poreuse (80%) sur wafer de slilicium



Exemple V. Rouessac IEM

## Mesure de la porosité par XRR



Plateau de réflexion totale des courbes de réflectivité



Angle critique de réflexion totale  $\theta_c$  relié à la densité électronique  $\rho$ :

 $\theta_c^2 = r_e \lambda^2 \rho / \pi$ 

où  $r_e$ =2.8.10<sup>-15</sup>m est le rayon classique de l'électron



densité électronique moyenne du film
 (film)

 $\rho_{SiO2} - \rho_{film}$ Porosité totale  $\rho_{Si02}$ 

#### Micro – Mésoporosité ? Calcul et ajustement des courbes de réflectivité





#### Méso, Micro porosité et surface spécifique XRR - GISAXS







Microporosité = porosité des murs :  

$$\rho_{murs} \sim 0.5 \text{ e}^{-}/\text{Å}^{3} < \rho_{silice} = 0.66 \text{ e}^{-}/\text{Å}^{3}$$

$$\Phi_{micro}^{murs} = \frac{\rho_{silice} - \rho_{2}}{\rho_{silice}}$$



#### Résultats obtenus pour les films P2D (P123) et C3D (CTAB) :

	$\Phi_{\it m\acute{e}so}$	$\Phi_{\it micro}$	SS (m²/g)
2D	43%	12%	258
3D	41%	9%	446

#### **Isothermes d'adsorption par XRR** comme en BET, éllipsométrie, interférométrie



#### Mesures in situ :

Cellules contrôlées en humidité ou en pression de vapeur d'un autre gaz



GISAXS

Réflectivité

Remplissage de deux types de mésostructures :

### Structure 2D hexagonale



### Structure 3D hexagonale







Intensité intégrée et distribution de tailles de pores :



Equation de Kelvin

$$\ln(HR) = -\frac{2\gamma W_m}{rRT}\cos(\vartheta) \qquad r = -\frac{2\gamma W_m}{RT\ln(HR)}\cos(\vartheta)$$

Distribution de tailles de pores

0.8 nm < r < 1.3 nm

#### **Isothermes d'adsorption par XRR** comme en BET, éllipsométrie, interférométrie







- 1- Etude structurale XRR, GISAXS, DRX incidence rasante
- 2 Etude de la morphologie et de la topologie AFM, XRR, MEB
- 3- Porosimétrie BET, Interférométrie, ellipsométrie, XRR

#### • 4- Caractérisation des propriétés mécaniques - AFM, Nano-Indentation, XRR

• 5 – Analyse chimique et structure locale – IR, Raman, XPS, EXAFS, XRR anomale





Selon raideur du cantilever et résistance mécanique de la couche

→ Détermination du module d'Young et de la dureté



Mais selon l'épaisseur et la composition des couches Valeur parfois surestimée à cause de la dureté du substrat

## **XRR – Propriétés mécaniques**



Adsorption d'eau dans les pores :



## **XRR – Propriétés mécaniques**



#### Détermination du module d'Young des films



47

#### Quelques propriétés mécaniques des films mésoporeux



Méthode de détermination du « module d'Young » des films

Influence du type de surfactant structurant	CTAB	P123
Structure 2D hexagonale :	1.1 < E < 1.4 GPa	0.4 < E < 1.2 GPa
Influence du type de structure poreuse	3D hexagonale	2D hexagonale
Tensioactif CTAB :	2.5 < E < 5.6 GPa	1.1 < E < 1.4 GPa

Influence des conditions de synthèse

Traitements favorisant la condensation de la silice implique de plus grandes valeurs de E :

- traitement acide
- traitement de séchage et de calcination



- 1- Etude structurale XRR, GISAXS, DRX incidence rasante
- 2 Etude de la morphologie et de la topologie AFM, XRR, MEB
- 3- Porosimétrie BET, Interférométrie, ellipsométrie, XRR
- 4- Caractérisation des propriétés mécaniques AFM, Nano-Indentation, XRR

#### 5 – Analyse chimique et structure locale – IR, Raman, XPS, EXAFS, XRR anomale







## **Couplage XRR / in situ ATR-FTIR**



## Couplage XRR / AFM / in situ ATR-FTIR



## **Spectrométrie Raman**





### **XPS - X ray Photo electron Spectrocopy**





Exemple de spectre XPS (source Al Kα) film de ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / MgO (Réf : P. Delichère, S.Daniele, L.G. Hubert- Pfalzgraf : Surface Science Spectra, 2001, **8**, 30)

- Analyse élémentaire : qualitative et quantitative, position et hauteur des pics

- Environnement chimique : léger déplacement des pics: changements d'états électroniques, nature des liaisons chimiques, variation de degrés d'oxydation

#### Sonde l'extrême surface des couches : 2 à 10 nm

## **GI - EXAFS**



#### Principe :



Quand l'énergie des RX du seul d'absorption d'un atome :

- → éjection d'un photoélectron
- → rétro diffusé par les atomes voisins

- Proche du maximum d'absorption : XANES Etat électronique de l'élément

Loin du seuil d'absorption : EXAFS
 Oscillations : Distance entre l'atome et ses premiers voisins
 Nature de ces premiers voisins



XANES: X ray Absoprtion Near Edge Spectroscopy

EXAFS: Extended X ray Absorption Fine Structure

#### !! En incidence rasante !!

> Apporte des informations sur l'environnement atomique d'un élément donné

## **XRR** anomale



Principe :

Comme XRR classique, mais sur un synchrotron pour faire varier l'énergie du faisceau (énergie- $\lambda$ )

## Comme pour l'EXAFS, on se place autour du seuil d'absorption d'un élément





https://www-ssrl.slac.stanford.edu/content/sites/default/files/documents/science-highlights/pdf/superlattices-201202.pdf

> Permet de déterminer la présence et la localisation d'un élément dans la couche



 $\mathbf{x}_{i} = \mathbf{x}_{i}$ 



# Merci pour votre attention







58





Omega scan ou rocking curve

