



Experiment title: Test des performances de la nouvelle station de microdiffraction en faisceau rose et applications à l'élucidation des liens structure propriétés dans les couches minces

Experiment number: 32-02/653

Beamline:
BM32

Date of experiment: 3 periods in 2006
from: June 28th to July 4th, from July 12th to 14th, from November 29th to December 5th.

Date of report:
Feb. 04th 2007

Shifts:
54

Local contact(s):
Dr. Odile Robach

Received at ESRF:

Names and affiliations of applicants (* indicates experimentalists):

Dr Odile ROBACH (a)* Dr Xavier BIQUARD (a)*, Dr. François RIEUTORD (a)*
Dr. Eric DOORYHEE (b)*, Dr Pauline MARTINETTO (b)*, Dr Guy FEUILLET (c)*, Dr. Patrice GERGAUD (c)*, Dr. Patrick GOUDEAU (g)*, Dr Sylvain MAITREJEAN (c)*, Dr. Ing. Jean Sébastien MICHA (d)*, Dr. Guy ROLLAND (c)*, Dr. Olivier SICARDY (e)*, Dr. / Pr. Olivier THOMAS (f)*

(a) : CEA/Grenoble, DRFMC /SP2M , (b) CNRS / Labo de Cristallographie, Grenoble

(c) : CEA / Grenoble, LETI , (d) CNRS / UMR5819-SPrAM, Grenoble

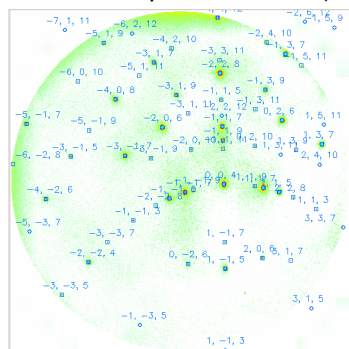
(e) : CEA/ Grenoble; LITEN, (f) : Université Marseille, TECSEN, (g) CNRS / LMP, Poitiers

Report:

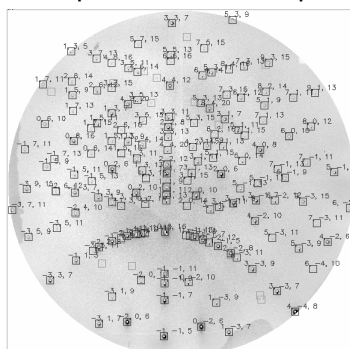
La campagne d'expérience s'est déroulée sur deux périodes, 2 semaines en juin-juillet et une semaine en novembre-décembre. L'instrument a été modifié entre les deux périodes, pour améliorer la stabilité à long terme de la position et de la taille verticales du faisceau, et la sensibilité et la convivialité du système de visualisation du faisceau. Les deux modes de fonctionnement du faisceau ont été testés : faisceau blanc en juin-juillet (détermination des orientations et des déformations déviatoriques des grains) et faisceau monochromatique en novembre décembre (détermination de la dilatation).

Un premier objectif était de tester les performances du dispositif en terme de résolution spatiale, de sensibilité à la détection de petits grains, et de précision sur la détermination des déformations, en reproduisant notamment des mesures effectuées sur un dispositif similaire situé sur la ligne de N. Tamura à l'ALS.

La mesure du diagramme de Laue d'un simple cristal de silicium fait clairement apparaître la plus grande étendue de la gamme d'énergies dans le faisceau blanc par rapport à l'ALS (fig. 1) : le cliché pris à l'ALS montre 55 pics, avec le pic de plus haute énergie (317) à 16.6 KeV, alors que le cliché pris sur BM32 montre 148 pics indexés (sans compter les harmoniques), avec la (-1 1 13) à 23.5 KeV.



ALS



ESRF-BM32

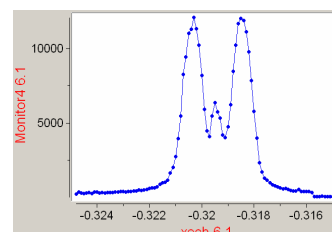


Fig.2 : fluorescence ligne Cu

Fig.1 Comparaison des diagrammes de Laue du Si

Cette extension de la gamme d'énergie, en augmentant le nombre de pics pour un grain donné,

permet d'améliorer la précision sur les déformations, qui sont obtenues par raffinement des paramètres de la maille sur les positions expérimentales des pics. Elle engendre par contre pour les échantillons épais (0.7 mm) et transparents comme le silicium des elongations en y des pics de Laue d'énergie élevée, le volume sonde s'étendant sur toute l'épaisseur de l'échantillon au lieu de se limiter à sa surface. Ceci oblige à de plus grandes précautions lorsqu'on utilise un diagramme de Laue du Si comme référence pour calibrer la géométrie du système faisceau incident / caméra en situation "cristal non déformé". Pour les expériences futures, un autre type d'échantillon standard devra être trouvé.

Concernant la résolution spatiale, une taille de faisceau projetée sur l'échantillon de $0.8 \mu\text{m}$ ($H = x$) par $2 \mu\text{m}$ (" V " = y à 40° de l'horizontale) a été obtenue de façon routinière. L'association du microscope optique (résolution $0.5 \mu\text{m}$) et du détecteur de fluorescence de faible encombrement permet un positionnement précis de l'échantillon par rapport au faisceau et une vérification fréquente de la taille du faisceau. La figure 2 montre par exemple la fluorescence du cuivre lors d'un scan en x sur 3 lignes de Cu sur Si orientées suivant y. L'épaisseur de Cu est de 250 nm et la largeur de la ligne centrale est de 170 nm .

L'observation avec le microscope d'un cristal de YAG mince placé sur le porte échantillon fournit de son côté un diagnostic rapide de position et taille du faisceau dans la phase de pré-réglage de la focalisation. Pour les expériences futures, nous envisageons de réduire encore l'épaisseur du YAG ($5 \mu\text{m}$ au lieu de $100 \mu\text{m}$) pour limiter l'élongation en y du spot lumineux liée à la fluorescence du YAG situé dans l'épaisseur de la lame (le YAG étant transparent aux X et dans le visible).

En terme de sensibilité lors de la mesure des diagrammes de Laue, la limite actuelle (pour des temps de pose raisonnables pour une cartographie) se situe vers :

- une largeur de ligne de Cu de 300 nm pour du Cu polycristallin de 250 nm d'épaisseur sur Si (temps de pose 60s , $(I_{\text{pic}} - I_{\text{fond}}) / I_{\text{fond}} = 662/475 - 1 = 0.4$)
- une épaisseur de silicium de 100 nm pour une ligne de Si monocristallin de $3 \mu\text{m}$ de large sur Si (technologie SOI), le réseau cristallin de la ligne étant tourné de 45° par rapport au substrat. (temps de pose = 60s , $(I_{\text{pic}} - I_{\text{fond}}) / I_{\text{fond}} = 9112/600 - 1 = 14.2$)

Notons que pour un échantillon à grains de taille macroscopique ($\sim 0.5 \text{ mm}$), on observe facilement (lorsque le matériau fluoresce dans une gamme adaptée) des lignes de Kossel en plus du diagramme de Laue. La figure 3 montre un cliché pris sur un échantillon d'alliage à mémoire de forme CuAlBe pour un temps de pose de 5s , après soustraction du fond. L'analyse des Kossel devrait permettre de déterminer la partie manquante (dilatation) du tenseur des déformations sans avoir à passer en faisceau monochromatique.

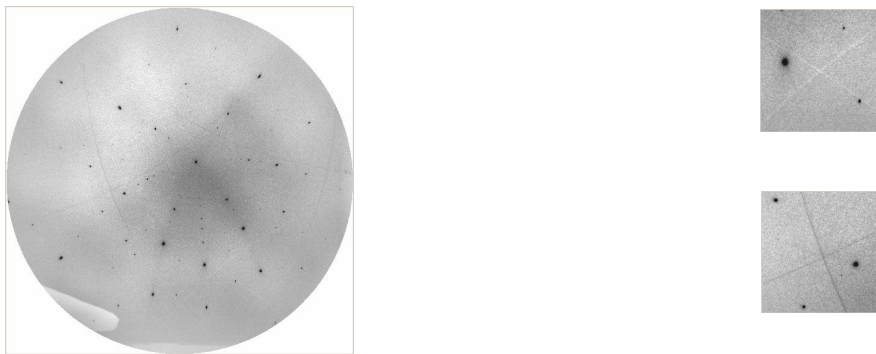


Fig.3 CuAlBe avec détail lignes de Kossel (intensité en échelle log)

Dans le cas d'un diagramme de Laue "mono-grain", la précision sur la détermination des déformations dépend principalement :

- du nombre de taches de diffraction théoriquement disponibles qui varie, pour une gamme d'énergie de $5\text{-}24 \text{ KeV}$, d'environ 62 taches pour du cuivre, 139 pour du Si, à 293 taches pour du CdTe, simplement du fait du paramètre de maille.
- de l'état de distorsion des taches, sous l'effet de défauts du réseau intra-grain et de la longueur de pénétration, qui influe sur la précision de détermination de la position x,y de leur centre.
- de la précision de la calibration de la géométrie expérimentale, lorsqu'une détermination absolue des déformations est souhaitée, et pas seulement une détermination relative entre un point de l'échantillon et un autre.
- de la qualité de la correction de grille de la caméra.

La figure 4b montre la variation avec l'énergie maximum d'analyse (i.e. avec le nombre de taches utilisées) des rapports b/a et c/a obtenus à partir du diagramme de Laue de la figure 4a. L'échantillon est ici

un wafer de Si(001) non contraint, et l'analyse a été effectuée avec le programme XMAS développé par N. Tamura.

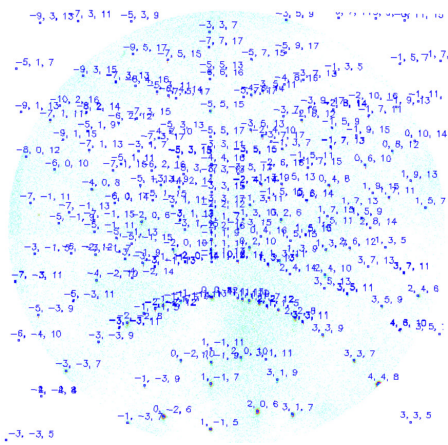


Fig 4a: wafer Si (4-25keV)

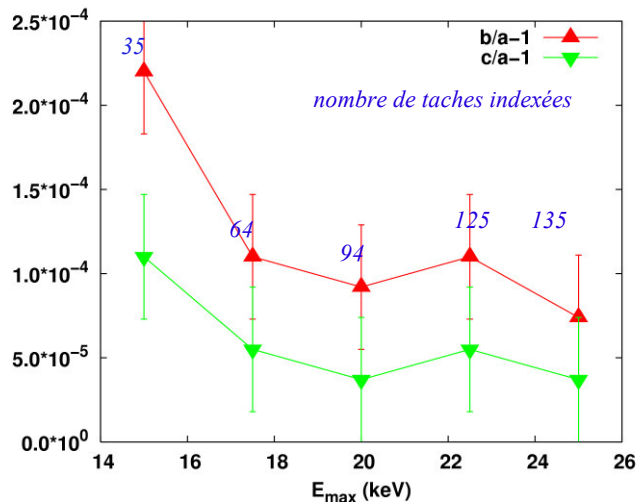


Fig 4b: précision de mesure des contraintes

La figure 4b montre que la précision augmente avec le nombre de taches indexées et qu'au delà de 64 taches indexées, la précision de mesure des déformations est inférieure à 10^{-4} . Pour atteindre cette précision, on cherchera donc à maximiser le nombre de taches de diffraction par grain, ce qui conduit à étendre le spectre en énergie du faisceau blanc vers les hautes énergies.

Le deuxième objectif était de cartographier par microdiffraction des échantillons associés aux différentes thématiques scientifiques décrites dans la proposition d'expérience. Vu le peu de temps imparti à chaque groupe, nous avons surtout étudié la faisabilité des mesures sur les différents échantillons, en terme notamment de possibilité d'utilisation de la fluorescence pour le repérage sur l'échantillon, de sensibilité de la mesure pour différentes tailles de grains, et "d'analysabilité" des diagrammes de Laue. L'idée étant de fournir aux utilisateurs suffisamment de clichés de Laue pour qu'ils puissent 1) s'entraîner à les analyser, 2) évaluer les barres d'erreur sur les déformations dans le cas particulier de leurs échantillons, et 3) pouvoir ensuite proposer des expériences en partant sur des bases solides de faisabilité et de temps nécessaire aux mesures.

Lors de la campagne de décembre, plusieurs groupes d'utilisateurs non inclus dans la proposition initiale ont aussi pu bénéficier de mesures de faisabilité, en prévision de demandes ultérieures officielles de temps de faisceau.

Nous décrivons ci dessous les résultats obtenus par les différents groupes lors de ces tests de faisabilité.

1) Mesures en faisceau blanc

Sur les films épais de CdTe de G. Feuillet et V. Consonni (CEA/LETI/DOPT) (cf proposition) nous avons pu explorer la variation de la microstructure et des contraintes le long de l'axe de croissance (échantillon "tranche") et cartographier la microstructure en surface d'un film (échantillon "vue plane"). La fluorescence du Cd permet d'imager les frontières entre grains. Le grand nombre de pics par grain et la forte intensité des pics permettent une bonne détermination des contraintes. Dans certains clichés, on observe des pics excédentaires sur les axes de zone du grain principal, qui proviennent sans doute de macles σ_3 (grains supplémentaires avec une relation d'orientation simple par rapport au grain principal). Des tiges de diffusion joignant les pics de diffraction ont également été observées, dont l'origine reste à déterminer (fautes d'empilement ?).

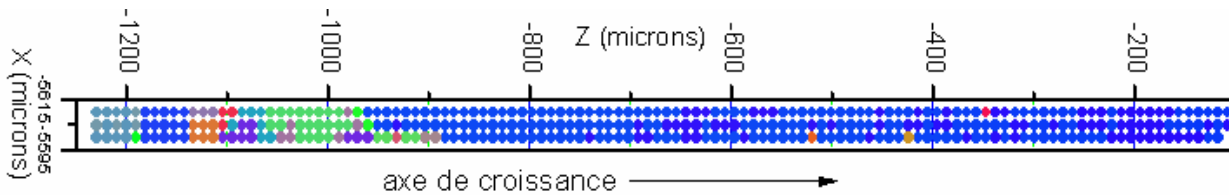


Fig. 4 : cartographie suivant l'axe de croissance z des orientations des grains dans le CdTe. échelle de couleur : bleu = [111] suivant z, rouge = [001] suivant z, vert = [011] suivant z. La texture (111) du film est de mieux en mieux définie lorsqu'on s'éloigne du substrat

Sur les DVD de 3^{ème} génération dits super-résolus de B. Hyot (CEA/LETI), les clichés en faisceau blanc ne montrent pas de diagramme de Laue, vraisemblablement à cause d'une trop faible taille (diam. 20nm) et épaisseur (7nm) des grains. Ces expériences ont fait apparaître l'intérêt d'un porte échantillon transparent associé à un puits pour le faisceau transmis en aval de l'échantillon, pour éviter les pics de diffraction parasites dans les clichés.

Un échantillon de lignes de SOI contraint et tourné sur Si a été apporté par O. Thomas, M. Zschornak, B. Panicaut, B. Imbert (TECSEN, Marseille) et P. Gergaud (CEA/LETI), pour une comparaison entre la distribution des déformations obtenue par des mesures macroscopiques (diffraction haute résolution, thèse A. Loubens) et celle obtenue par des mesures microscopiques (microdiffraction). Une dizaine de pics de diffraction du SOI est détectable sans traitement de l'image, en comptant 60s par point. Les taches présentent des traînées diffuses obliques, qui évoluent au cours de la traversée de la ligne, et doivent contenir de l'information sur les déformations. Un effort d'extraction des pics de SOI par des techniques de traitement d'image est nécessaire avant de trancher sur la faisabilité de la mesure de déformation à partir des positions des pics, 10 pics étant la limite inférieure pour une précision correcte sur les déformations.

Les films de NiSi sur Si fabriqués au LETI et apportés par le même groupe ne donnent pas de diagramme de Laue en faisceau blanc (sauf celui du Si), du fait de grains trop petits, conformément aux résultats obtenus à l'ALS.

Les films de NiSi apportés par D. Borivent (CNRS/L2MP, Marseille) et obtenus par réaction entre un dépôt de Ni et le substrat de Si lors d'un recuit, donnent par contre des diagrammes de Laue bien marqués. La structure très hétérogène en dômes + corolles concentriques du dépôt a été cartographiée en faisceau blanc. Ces mesures devraient permettre d'identifier les phases cristallographiques Ni_xSi_{1-x} présentes en différents points, et de déterminer leur orientation et état de contrainte.

Sur un échantillon de lignes de cuivre Damascène de S. Maîtrejean et V. Carreau (CEA/LETI) (cf proposition) nous avons effectué des tests de sensibilité des mesures de fluorescence et des mesures de Laue du cuivre, en fonction de la largeur des lignes. Le cliché pris sur une ligne de largeur 300 nm montre assez de pics pour indexer un grain, alors qu'à 150 nm il n'y a plus assez de pics de Cu visibles (à 60s par point). Une cartographie sommaire a été réalisée sur une ligne de 1 μ m de large, afin d'estimer le degré de complexité de l'analyse, les données prises à l'ALS sur ce type d'échantillon présentant plusieurs difficultés (diagrammes multigrains avec macles, faible nombre de pics utiles par grain). Le positionnement sur un échantillon à motifs complexes s'est révélé beaucoup plus facile qu'à l'ALS, grâce au système de microscope + petit détecteur de fluo.

Deux échantillons apportés par O. Sicardy (CEA/LITEN) et comportant sur 1cm² des lignes de Cu sur Si de 0.3 μ m et 3 μ m respectivement, régulièrement espacées, ont été cartographiés partiellement. Le tenseur complet des déformations avait précédemment été obtenu par des mesures macroscopiques de diffraction de poudre, pour les deux familles de grains orientées [001] et [111] de l'échantillon 0.3 μ m. Une comparaison contraintes macro - contraintes micro est donc prévue pour cet échantillon, en plus de l'étude "d'analysabilité" des Laue sur les deux échantillons.

Un échantillon de poterie sous forme de tranche, apporté par E. Dooryhée et C. Dejoie (CNRS, LdC) a été cartographié en fluorescence pour localiser les différentes couches de la structure (matrice céramique, vernis, ...). Plusieurs raies de fluorescence ont été testées (Fe, Ca, ..) pour faire ressortir les différentes phases chimiques présentes. Un scan de microdiffraction perpendiculaire aux couches est en cours d'analyse pour identifier et localiser les nombreuses phases cristallographiques présentes dans le vernis.

Une cloque de Si de 10 μ m de diamètre formée par implantation d'hydrogène sous la surface d'un cristal de Si, suivie d'un recuit, apportée par G. Geandier et P. Goudeau (CNRS/LMP, Poitiers) (cf proposition) a été cartographiée en microdiffraction. La cloque produit des arcs d'ellipse diffus autour des pics de Si, qui se déplacent en rotation autour des pics lors du déplacement sur la cloque. Ce déplacement

n'avait pas été observé aussi clairement à l'ALS, l'ellipse complète étant toujours visible. Ceci pourrait provenir d'une plus petite taille de faisceau pour les mesures sur BM32.

Six barreaux massifs d'alliage de Ti présentant un mélange de deux phases cristallographiques, apportés par G. Geandiet, ont été rapidement testés en Laue. Cinq des échantillons ont été immédiatement rejetés, leur surface "brute de polissage" donnant des Laue non analysables, avec des pics diffus de 1-2 cm de diamètre sur la caméra. Le dernier échantillon qui était recuit donne des Laue analysables et a été cartographié.

Une éprouvette de traction d'alliage à mémoire de forme CuAlBe, à grains de taille millimétrique, apportée par B. Malard (ILL), a été partiellement cartographiée en Laue, pour étudier la faisabilité des mesures avant proposition d'expérience. L'expérience prévue est une étude in situ, dans une machine de traction, de la transformation austénite / martensite induite dans un grain particulier d'alliage par l'application d'une déformation. Les clichés sont de bonne qualité (cf. Figure 3) avec même des lignes de Kossel. Des clichés pris à l'ALS sur le même échantillon sont disponibles pour comparaison.

Deux pastilles d' UO_2 polycristallin apportées par P. Martin (CEA Cadarache) et ayant subi deux traitements de recuit différent, ont été cartographiées en Laue, toujours en vue d'une proposition d'expérience ultérieure. L'étude prévue concerne la simulation (par implantation d'He, irradiation et recuit) de la diffusion, dans les crayons de combustible nucléaire, de l'He formé lors de la réaction de fission. Des variations de contraintes entre coeur et coquille dans les grains sont attendues du fait de variations de concentration en He. Les clichés de Laue sont de bonne qualité. La comparaison des deux échantillons fournit déjà un début de l'étude prévue.

Un monocristal d' UO_2 apporté par L. Quémard (CEA Cadarache) a été brièvement testé en Laue, en vue d'une étude ultérieure in situ de l'oxydation haute température de la surface de l' UO_2 en U_3O_7 et U_3O_8 (simulation d'accident avec entrée d'oxygène dans le coeur du réacteur). La difficulté est ici d'extraire le Laue des oxydes de surface du Laue beaucoup plus intense du substrat. Les Laue mesurés devraient permettre de dire si cette extraction est possible.

2) Mode monochromatique

Le mode monochromatique a été testé à 9.5 KeV, en focalisant sagittalement le faisceau sur la source secondaire avec le second cristal du monochromateur, en plus de la focalisation verticale. Le faisceau monochromatique a pu être visualisé grâce à un écran fluo placé sous le microscope, mais sa taille n'a pas été mesurée, l'échantillon standard de lignes de cuivre fournissant trop peu de signal de fluorescence. Une méthode alternative de mesure de la taille du faisceau devra être trouvée. Le décalage entre le faisceau blanc et le faisceau monochromatique a pu être mesuré (<5 μm en x et y) en visualisant le faisceau au microscope (sans qu'on tente de réduire ce décalage pour l'instant).

Théoriquement, pour mesurer le tenseur de déformation complet (avec la dilatation) dans un polycristal, on commence par enregistrer un Laue en faisceau blanc au point (x,y) et on indexe le grain présent en ce point, ce qui permet de déterminer l'énergie approximative des pics. Ensuite on sélectionne une tache (HKL) intense de basse énergie E_0 (8-10 KeV), on passe en faisceau monochromatique à E_0 , en ramenant le faisceau au même point (x,y), puis on réalise un scan en énergie en enregistrant des clichés, de façon à déterminer l'énergie de la tache (HKL) avec une précision de l'ordre de 1-2 eV.

Cette méthode implique des allers retours très fréquents (pour chaque point (x,y) de la cartographie) entre les modes blanc et monochromatique, et nécessite une bonne reproductibilité de la position du faisceau entre les deux modes, et une analyse "en ligne". Les positions précises des éléments d'optique de la ligne nécessaires pour effectuer correctement ces allers retour n'ayant pas encore été déterminées, nos mesures en faisceau monochromatique se sont limitées à des cas ne nécessitant pas ces allers retours.

Pour l'échantillon de NiSi polycristallin de D. Borivent, une série de scans en énergie de grande largeur a tout de même été mesurée lors de la traversée en x d'un dôme précédemment cartographié en x,y en faisceau blanc. L'espoir étant que le repositionnement du faisceau sur l'échantillon au microscope soit suffisamment précis pour pouvoir recoller a posteriori (au vu de la position des taches) le scan en x en monochromatique sur un des scans en x de la cartographie. L'analyse des données permettra de dire si une stratégie de mesure de ce type peut fournir une précision suffisante sur la dilatation.

Un test de scan en énergie autour de l'énergie (9.5 KeV) de la raie (115) du Si a été effectué sur un échantillon de P. Gergaud, comportant un plot de $10 \times 10 \mu\text{m}$ de large et 80 nm d'épaisseur de $\text{Si}_{90}\text{Ge}_{10}$ contraint épitaxié sur du Si(001). Ce type d'échantillon nécessite une étude en monochromatique, vu qu'en faisceau blanc le Laue du SiGe est au même endroit que celui du Si. A première vue, nous n'avons pas détecté de différence notable dans la zone de la raie (115) du Si, entre le scan en énergie réalisé sur le SiGe, et celui réalisé sur le Si seul, en comptant 10s par point. Des comptages plus longs (60s) sont probablement nécessaires, vues les faibles intensités constatées en faisceau blanc sur les échantillons de SOI (O. Thomas) qui sont similaires à ceux de SiGe en terme de quantité de matière diffractante.

La mesure sur le Si seul montre une évolution complexe de la (115) du Si lors du scan en énergie : l'intensité totale de la tache en fonction de l'énergie présente deux pics séparés de 100 eV, et des phénomènes d'allongement et de dédoublement de la tache sont observés aux énergies intermédiaires. Ce comportement n'est pas encore compris, mais semble dépendre de la provenance du substrat de Si, la (115) du Si sur les échantillons de NiSi étant beaucoup plus normale (mise à part une forme allongée). Un tel comportement compromet en tout cas la détection des très faibles pics de SiGe.

Un scan en x a été réalisé en monochromatique sur une cloque (de 50 μm de diamètre) d'un film d'Au partiellement délaminé de son substrat de Si, apporté par G. Geandier et P. Goudeau. Les grains du film d'Au sont trop petits pour être étudiés en faisceau blanc mais donnent des anneaux de poudre en monochromatique (à 1200s par point). L'étude de la distorsion des anneaux de Debye en fonction de x n'a pas permis ici de détecter des variations de l'état de déformation de l'or le long du diamètre de la cloque, ce qui contredit les résultats obtenus à l'ALS sur le même échantillon.

En conclusion, la mise au point de l'instrument a progressé, et les mesures réalisées vont permettre à plusieurs groupes d'évaluer concrètement l'intérêt de mesures ultérieures par microdiffraction pour l'avancement de leurs thématiques.

La nécessité d'un outil alternatif à XMAS pour l'analyse des Laue se précise, le code source de XMAS n'étant pas accessible. Cet outil permettrait de vérifier les tenseurs de déformation obtenus avec XMAS, et aussi d'implémenter dans le programme des fonctionnalités absentes de XMAS : recherche automatique de grains en relation de macles par rapport au grain principal (lors de l'indexation de diagrammes multi-grains), prise en compte de l'élongation des taches de haute énergie dans les échantillons épais, indexation "intelligente" exploitant les ressemblances entre les différents clichés et les symétries visibles dans les diagrammes de Laue.

Un nouveau programme est en cours de développement par J-S. Micha (CNRS/SPrAM). Il permet déjà de calculer les diagrammes de Laue théoriques, et devrait bientôt permettre d'indexer les diagrammes de Laue expérimentaux et de raffiner les contraintes.