

# Ligne InterFaces

## INTRODUCTION

En 2012, la ligne IF a fonctionné parfaitement, délivrant 351 shifts de 8 heures de faisceau pour 24 expériences sélectionnées par les comités de programme. De plus 6 expériences portant sur les thématiques de recherche des groupes locaux ont été faites, 3 périodes de tests ou de mise au point des instruments planifiées, et quelques shifts dédiés à l'accueil d'étudiants. Avec 22 publications, la production scientifique reste à un niveau constant par rapport aux années précédentes

Sur le plan technique, plusieurs faits marquants sont à souligner ; la mise en service du nouvel instrument de microdiffraction avec des performances bien meilleures que l'ancien système, et l'obtention des premières croissances de nano-fils de Ge et Si avec l'installation UHV-CVD. Nous avons aussi obtenu un financement EQUIPEX CRG/F dont une part conséquente va permettre la jouvence de l'instrument de croissance *in situ* (INS) et du diffractomètre associé.

Si le personnel permettant de développer et d'exploiter les instruments microdiffraction et GMT est suffisant, la situation sur l'instrument INS est plus critique.

En effet, d'une part la thématique UHV-CVD a été lancée par un jeune chercheur CEA, Tobias Schüllli, qui est parti à l'ESRF il y a trois ans pour prendre la responsabilité de la ligne ID01 et n'a pas été remplacé. Ce sujet est porté par un thésard et un post-doctorant qui doit de surcroît assurer une partie du rôle de « local contact ». Le contrat de post-doctorant s'est terminé fin septembre. Le recrutement d'un nouveau post-doctorant est en cours et sera prochainement finalisé ; cependant l'embauche d'un chercheur en contrat permanent serait plus que souhaitable pour prendre en charge cette thématique particulièrement complexe.

D'autre part, le poste de technicien CEA qui a disparu en 2007 fait clairement défaut sur la ligne, où il ne reste plus qu'un seul technicien CNRS, en charge de la maintenance de l'ensemble de la ligne et du fonctionnement de l'instrument INS, avec pour mission première la préparation de l'instrument pour les expériences des utilisateurs. Or avec le déploiement du projet de jouvence de l'instrument (INS2) l'expertise de ce technicien est indispensable et il faut qu'il puisse sur les 3 ans à venir consacrer une grande partie de son temps (il y est affecté à 90%) à ce projet. Si dans ce laps de temps correspondant à la phase d'étude et de construction du projet INS2 on souhaite continuer à ouvrir l'instrument INS aux utilisateurs externes, l'embauche d'un technicien pour prendre en charge une partie du fonctionnement quotidien est aujourd'hui indispensable.

Sans ces deux postes, l'équipe de la CRG-IF ne peut garantir à la fois, le bon fonctionnement de la l'instrument INS en tant qu'instrument ouvert à une communauté, le développement de la thématique UHV-CVD et l'avancement du projet de jouvence d'INS.

Afin d'illustrer l'activité de la ligne, nous présentons pour chaque instrument les développements techniques puis quelques résultats importants. Nous donnons par la suite la liste des publications auxquelles les chercheurs ou membres de l'équipe de la ligne Interface sont associés.

# **1.Développements techniques**

## **1.1 Projet EquipeX CRG/F : INS2**

Un élément majeur du projet EquipeX CRG/F consiste à développer un nouvel ensemble diffractomètre + chambre ultra-vide, cœur de l'instrument INS. Nous avons lancé la phase de pré-étude de ce projet, que nous nommons INS2, dès le printemps 2012.

Les principes guidant cette pré-étude sont :

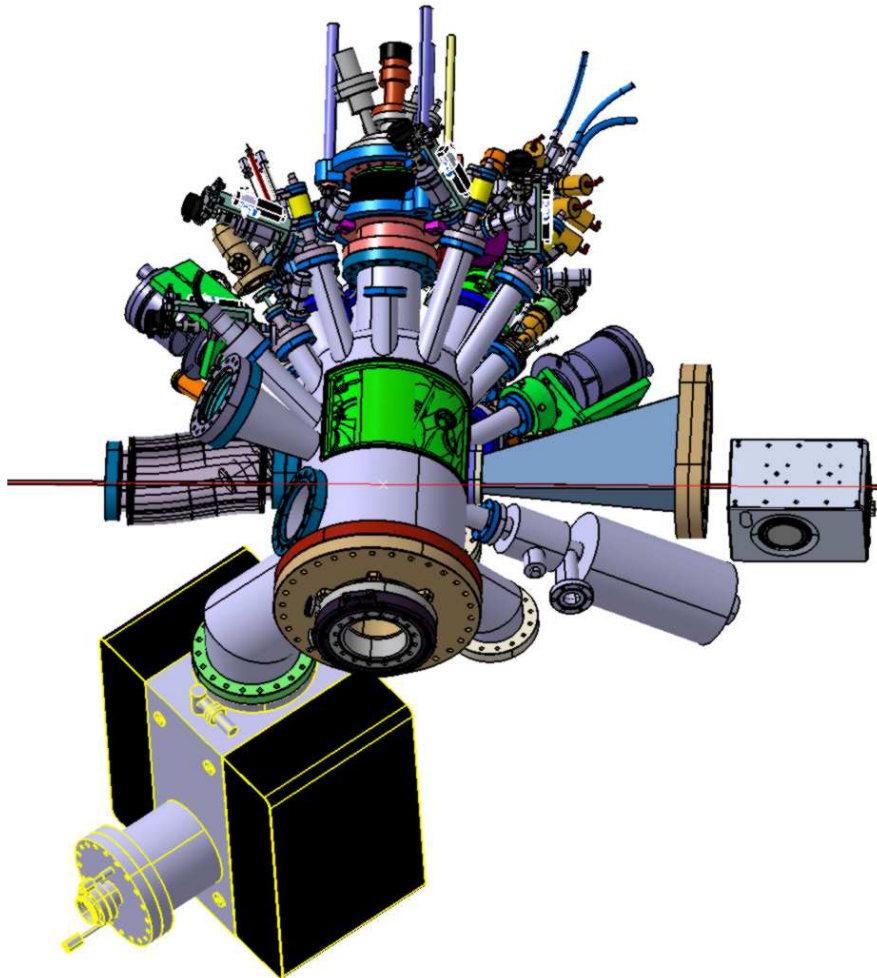
- 1- Une chambre ultra-vide plus versatile, se rapprochant encore plus d'une MBE, comportant un grand nombre de sources et d'instruments de caractérisation, permettant de minimiser les ouvertures/étuvages ;
- 2- Une conservation des trois techniques principales (GISAXS, GIXD et Réflectivité) couplées pour caractériser les nanomatériaux durant leur élaboration, en les améliorant;
- 3- Une possibilité d'accélérer les mesures afin d'étudier des croissances (de boîtes quantiques, de nanofils etc...) par MBE ou CVD en temps réel, à l'échelle de la seconde.

Nous avons dans un premier temps cherché des solutions complètement nouvelles, pour finalement aboutir à un projet similaire sur le principe à l'instrument actuel, mais comprenant un grand nombre d'améliorations. Parmi celles-ci, la fenêtre de béryllium d'entrée est à présent fixe et éloignée de la chambre, suivie de fentes en ultra-vide et d'un long soufflet, permettant d'accommoder le mouvement de définition de l'angle d'incidence, et deux fenêtres de béryllium sont prévues en sortie, l'une pour la diffraction aux grands angles ; l'autre pour la diffusion aux petits angles (GISAXS et réflectivité), elle aussi très éloignée de la chambre, ce qui permet d'éloigner le « puits » d'arrêt du faisceau direct, donc d'augmenter la résolution aux petits angles et donc la taille des objets étudiés.

La plupart des sources d'épitaxie par jets moléculaire et des instruments développés au cours des années précédentes peuvent être montés simultanément sur la chambre ultra-vide, bien plus grosse que la précédente, de même que des outils supplémentaires, tels que des écrans pour le faisceau X diffusé ou pour les jets moléculaires, des pyromètres couvrant toute la gamme de température de 500 K à 1800 K ou encore des outils de polarisation de l'échantillon. Nous réutiliserons le four développé ces dernières années, qui donne entière satisfaction.

La chambre ultra-vide avec ses fenêtres de béryllium soudées par bombardement électronique, cœur de l'instrument, est en fin de pré-étude, et sa faisabilité est à présent évaluée par les fabricants de fenêtres de béryllium. En parallèle, nous commençons à étudier l'ensemble de couplage de la chambre au futur diffractomètre, comportant entre autres un passage tournant à pompage différentiel *ad hoc*. L'étape suivante sera une pré-étude succincte d'un gros diffractomètre entraînant la chambre et couplé à celle-ci et de l'intégration de ces deux éléments, avant envoi d'un cahier des charges aux fabricants potentiels.

L'étude détaillée de la chambre ne pourra commencer qu'une fois les principes généraux des deux éléments (chambre et diffractomètre) validés, donc probablement au printemps 2013.



*Figure 1 : Chambre ultra-vide en cours d'étude*

## 1.2 Instrument de micro-diffraction en faisceau blanc

Nous avons mis à profit l'arrêt long de l'ESRF pour terminer le développement et tester le nouvel instrument de micro-diffraction en faisceau blanc. Les objectifs visés par ce nouveau projet étaient multiples :

- Fournir un faisceau blanc de taille plus petite, typiquement 200x300 nm avec une densité de flux augmentée d'un facteur 15 au minimum
- Améliorer notablement l'ergonomie de l'instrument en termes de réglage de faisceau et de mise en place des échantillons
- Étendre le champ des mesures possibles en offrant de nouvelles géométries de détection.

La taille du faisceau produit par l'instrument précédent était limitée principalement par la qualité des miroirs, leur système de courbure et de positionnement. Notre choix pour le nouvel instrument s'est donc porté sur des miroirs en verre à courbure fixe avec un dépôt de platine (Fig.1). Ces miroirs d'une qualité optique exceptionnelle ont été fabriqués au Japon par Jtec. Cette compagnie utilise un procédé de polissage EEM (Elastic Emission Machining) permettant d'obtenir des miroirs à la courbure fixée et avec des rugosités ultimes. Ainsi que nous le soulignons déjà dans le rapport précédent, les mesures de vérification faites à l'ESRF ont confirmé des erreurs de pente inférieures à 0.15  $\mu$ rad, des erreurs de forme inférieures à 1.6 nm et une rugosité de l'ordre de 0.2 nm. Les deux miroirs sont positionnés par des hexapodes avec des résolutions inférieures à 50 nm pour les translations et 200 nrad pour les angles. La partie microscope optique permettant de régler le faisceau en le visualisant sur un cristal mince de YAG a elle aussi été améliorée. Si l'optique du microscope a été conservée, les translations mécaniques portant cette colonne ont été repensées afin de garantir une excellente reproductibilité. La caméra du microscope a été remplacée par une caméra numérique beaucoup plus performante et offrant un champ plus grand. Le système pour porter l'échantillon a été conservé pour des raisons de compatibilité avec tous les dispositifs susceptibles d'être utilisés pour les différentes mesures : machines de traction, four, rotation pour les mesures de tomographie



Figure 1 : Miroirs et hexapodes



Figure 2 : Instrument de micro-diffraction en faisceau blanc

Laue, système de fil pour les mesures en 3D. Tout l'ensemble est porté par une table anti-vibrations active. Les caméras de détection avec lesquelles sont collectés les diagrammes de Laue ont été conservées, ainsi que la détection de fluorescence. Par contre les caméras sont maintenant orientables par rapport à l'axe du faisceau (rotation de 0 à 45°, translation de  $\pm 100$ mm). Elles sont portées par une translation motorisée ayant une très grande reproductibilité. L'ensemble du logiciel de contrôle de l'instrument a été réécrit. Nous disposons maintenant d'un système avec une interface utilisateur plus conviviale et aussi plus performante, ce qui apporte un gain de temps sur les acquisitions.

Les premiers tests réalisés valident les différents choix. La taille du faisceau mesurée est bien celle attendue, soit 200x300 nm (FWHM), avec un faisceau dont le profil est très propre. Contrairement à l'ancien dispositif le faisceau produit est en effet beaucoup mieux défini notamment dans les pieds qui ne présentent pas de surintensité. Ceci est obtenu en utilisant toute la longueur utile des deux miroirs focalisants. Le gain en densité de photons est bien celui attendu soit un facteur 16, un facteur 4 provenant de la réduction de taille, et un autre facteur 4 de la plus grande acceptation des 2 miroirs focalisants. D'autre part la table filtrant les vibrations activement apporte une atténuation de 30 dB dans la bande de fréquences 2-60Hz, et les images du microscope prises avec la nouvelle caméra sont de très bonne qualité et permettent un repérage aisé sur les échantillons. À ce jour nous sommes encore confrontés à un problème de stabilité du positionnement de l'échantillon par rapport au faisceau, qui lui a une taille stable au cours du temps. Nous travaillons sur la résolution de ce problème en analysant plus particulièrement les aspects thermiques afin de corriger les dérives.

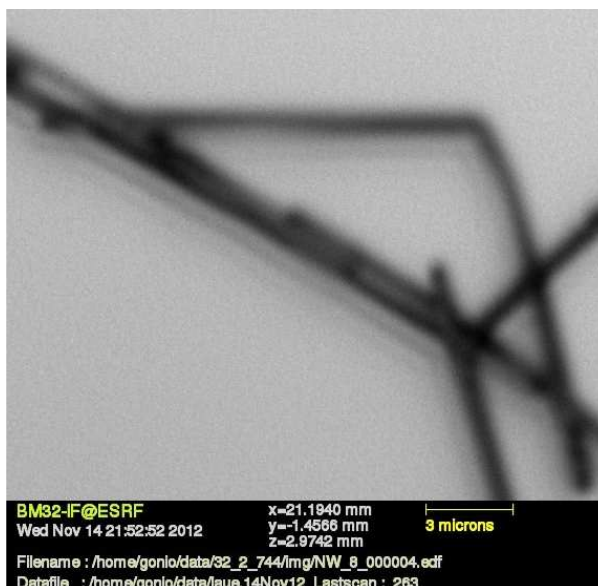


Figure 3 : Nanofils de Cuivre 250 nm sur substrat Si, microscope optique

Parallèlement au développement de l'instrument nous développons aussi les codes de calcul (projet LaueTools). Les routines d'affichage des cartographies d'orientation et de contrainte ont progressé. La figure 4.a montre par exemple les orientations locales de l'axe  $\pm z_{\text{échantillon}}$  et de l'axe  $\pm x_{\text{échantillon}}$  dans les axes cristallographiques, dans un polycristal de CdTe (grain avec les pics les plus intenses). L'échelle de couleur utilisée pour cette figure est représentée à gauche sur la figure 4.b. Elle est équivalente à l'échelle de couleur utilisée dans XMAS, représentée à droite sur la figure, à une normalisation près. La figure 5 montre par exemple les déformations élastiques déviatoriques locales dans un polycristal d'UO<sub>2</sub>. L'analyse d'une série de diagrammes de Laue est fonctionnelle sur la station de stockage. Elle a permis d'analyser pratiquement "online" les données collectées sur le CdTe en juillet 2012.

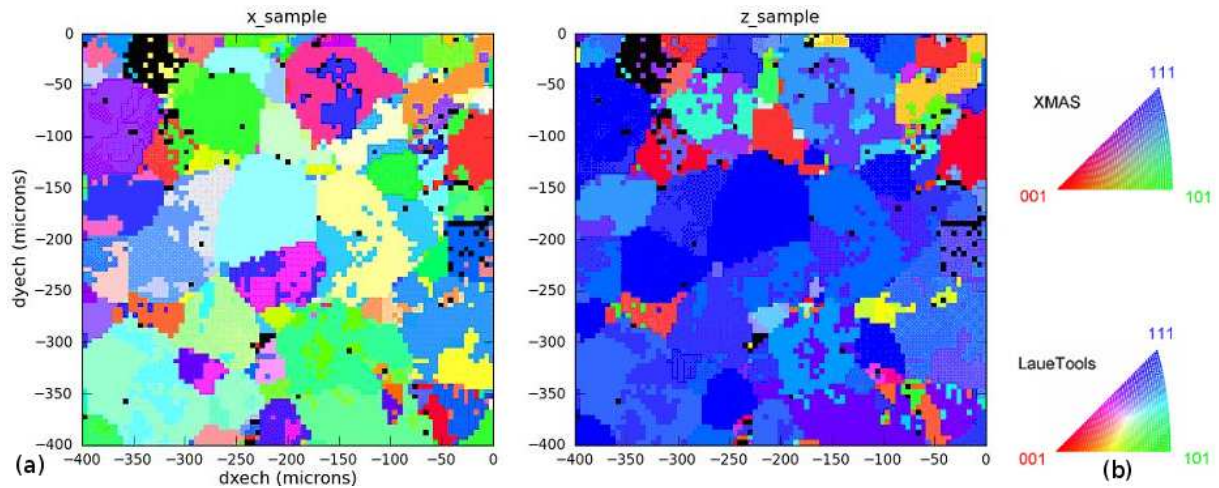


Figure 4.a : Cartographie d'orientation dans un polycristal de CdTe. L'orientation locale de la maille cubique est complètement décrite par la donnée de l'orientation de deux axes (ici  $x$  et  $z$ ) du porte-échantillon dans les axes du cristal. L'application des 24 opérations de symétrie cubique de déterminant 1 à la matrice d'orientation du cristal permet de ramener soit  $x$  soit  $-x$  dans le premier triangle de la projection stéréographique. Figure 4.b : code couleur utilisé pour décrire l'orientation d'un axe (typiquement la normale  $z_{\text{sample}}$  à la surface de l'échantillon) par rapport aux axes cristallographique locaux d'un polycristal, pour un cristal de symétrie cubique. Gauche : code LaueTools, droite : code XMAS. Les deux codes utilisent les mêmes vecteurs  $rgb = [R,G,B]$  mais normalisés différemment ( $\max(rgb) = 1$  pour LaueTools,  $\text{norme}(rgb)=1$  pour XMAS). La quantité de rouge avant normalisation est donnée par le ratio  $dM/dA$ , où  $M$  et  $A$  sont deux points sur une sphère de rayon 1 et de centre  $O$ , avec  $OM$  parallèle à  $z_{\text{sample}}$  et  $OA$  parallèle à  $[001]$ , et  $dM$  (resp.  $dA$ ) sont les distances entre  $M$  (resp.  $A$ ) et le plan  $(O,[111],[101])$ .

Le tracé des frontières entre les grains (pour faciliter la lecture des cartographies de déformation) reste à implémenter, ainsi que le passage aux cartographies de contraintes.

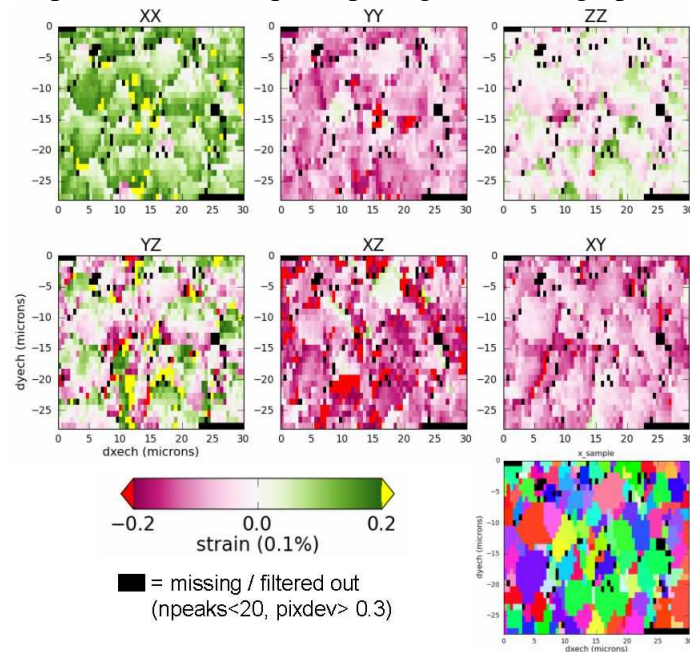


Figure 5 : cartographie des 6 composantes du tenseur de déformation déviatorique dans un polycristal d'UO2, dans le repère échantillon ( $z$  perpendiculaire à la surface,  $x$  et  $y$  dans le plan). 3 des composantes sont liées ( $xx+yy+zz=0$ ). Les composantes  $xy$ ,  $xz$  et  $yz$  correspondent à des cisaillements de la maille cubique (variations des angles  $\alpha$   $\beta$   $\gamma$ ), et les composantes  $zz-xx$ ,  $zz-yy$ ,  $yy-xx$  à des tétragonalisations (rapports  $c/a$ ,  $c/b$ )

et b/a). L'échelle de couleur couvre une gamme de  $\pm 2.10^{-4}$ , donc des niveaux de déformation faibles. La structure en grains codée par les orientations cristallographiques de l'axe  $x_{\text{sample}}$  est représentée en bas à droite. Les diagrammes de Laue à l'origine de ces cartographies sont multi-grains, et seul le grain donnant les spots les plus intenses est représenté ici.

## **2.Synthèse de l'activité scientifique**

### **2.1 Résumé de l'activité GMT**

Le temps de faisceau d'août 2011 à octobre 2012 dans la cabane GMT a été partagé entre des expériences avec le goniomètre multitechnique et (en majorité) le montage de microdiffraction Laue.

Les expériences avec le goniomètre ont été menées par deux équipes du CEA-Grenoble, animées par F. Rieutord et G. Gébel, et une équipe des Pays-Bas. F. Rieutord *et al* ont poursuivi leurs études des mécanismes de collages de wafer de Si couvert par une fine couche d'oxyde de silicium (voir plus bas). Dans la thématique des batteries au lithium, G. Gébel *et al* ont mesuré *in situ* par réflectivité des rayons X l'intercalation des atomes de lithium dans l'électrode de Si provoquant le gonflement et l'augmentation de la rugosité de la surface. La formation de la phase intermédiaire entre l'électrolyte et l'électrode solide (Solid Electrolyte Interphase) a été aussi suivie en variant le potentiel de la cellule électrochimique conçue spécialement pour la caractérisation sur BM32. Harkema *et al* de l'université de Twente et Nijmegen ont caractérisé à l'aide de la diffraction de surface en incidence rasante (SXRD) la structure atomique d'une couche mince de  $\text{SrCuO}_2$  déposée sur un substrat de  $\text{SrTiO}_3$  par ablation laser (*ex situ*). La structure, nature (notamment la présence d'atomes d'oxygène) et la polarité électrostatique de la dernière couche restent en effet très mal connues alors qu'elles interviennent dans un grand nombre de propriétés physiques et catalytiques.

Concernant la microdiffraction, l'équipe autrichienne de Leoben (Kirchlechner et al), qui appuie largement son activité de recherche sur cet instrument, a réalisé deux séries d'expériences cette année portant sur l'étude de la plasticité à l'échelle du micromètre dans des micro-éprouvettes soumise à diverses sollicitations (torsions, flexion, compressions et tractions). La dynamique des dislocations prédites par des modèles ou des simulations numériques peut être comparée aux mesures locales par diffraction de Laue, ce qui permet d'identifier les systèmes de glissement activés à l'origine de la plasticité et de suivre l'accumulation aux joints de grains ou en surface, ou l'échappement des dislocations du matériau, selon la géométrie de l'éprouvette et son orientation cristalline par rapport à la direction du chargement mécanique. Dans le cadre de l'étude des mécanismes de dégradation du revêtement d'oxyde de chrome servant à la protection des alliages métalliques dans des conditions oxydantes extrêmes, Goudeau et al ont mesuré la déformation autour de cloques dans le but de la comparer aux contraintes mesurées en Raman et de vérifier les hypothèses des théories prédisant l'apparition des cloques et décrivant leur évolution en fonction de la contrainte. Enfin, une équipe du CEA-Marcoule a mesuré localement les déformations dans une céramique frittée similaire d'un point de vue morphologique à l' $\text{UO}_2$  (combustible nucléaire) afin de suivre l'évolution des défauts et des déformations résiduelles proches des joints de grains pendant la dissolution à l'acide nitrique (dissolution accélérée par rapport à celle pouvant avoir lieu pendant l'entreposage à court terme ou définitif sous terre).

L'installation du nouveau montage a été réalisée au cours de l'été et a donné entière satisfaction puisque les objectifs en taille de faisceau ont été atteints voire dépassés. Désormais, BM32 possède le plus petit faisceau blanc au monde ( $h=200\text{nm}$   $v=300\text{nm}$ ) ouvrant le champ de caractérisation des déformations et des défauts cristallins aux très petits objets, tels que les nanofils. Ce développement instrumental majeur s'est accompagné de développements de méthodes expérimentales afin d'augmenter la précision des données en déterminant la profondeur du cristal diffractant et en mesurant l'énergie des photons correspondant aux tâches de diffraction. Pour gagner encore plus en rapidité (résolution en énergie égale), O. Robach a conçu une nouvelle méthode de mesure de l'énergie des tâches de diffraction à l'aide du faisceau transmis par un cristal de diamant.

Une expérience en collaboration avec R. Barabash d'Oak Ridge (Tennessee, USA) et les scientifiques de la ligne (R. Barabash, C. Kirchlechner, O. Robach *et al*) a ainsi été menée dans le cadre de l'étude de la forme des tâches de Laue quand les déformations et désorientations de la maille varient spatialement dans le volume sondé par les rayons X (aspects théorique et méthodologique): matériaux modèles (bi-cristal) et développement de la microdiffraction Laue résolue en profondeur (DAXM), à l'aide du masquage des spots par un fil. L'analyse des données devrait permettre de comparer cette technique de mesure avec celles pratiquée depuis plusieurs années à l'APS (Argonne, MI, USA). Cette technique a été aussi employée par Palancher *et al* du CEA-Cadarache (endommagement du combustible  $\text{UO}_2$  polycristallin) et par W. Ludwig *et al* sur un alliage TiAl pour compléter des mesures réalisées à l'ESRF avec d'autres méthodes émergentes basée sur la tomographie (résolution spatiale et incertitude sur la détermination des déformations moins bonnes).

Dans le cadre de l'ANR AMOS, trois expériences ont été réalisées pour poursuivre 1) le développement de la tomographie Laue (P. Gergaud, P. Bleuët *et al*), 2) la validation de la nouvelle méthode mise au point pour la mesure rapide de l'énergie des tâches de diffraction avec un détecteur résolu en énergie (O. Robach, O. Sicardy *et al*, voir plus bas) et enfin 3) la cartographie des orientations et déformations dans un via en cuivre polycristallin entouré de silicium (voir Krauss *et al* plus bas).

Enfin, l'instrument de microdiffraction de Laue a accueilli 4 x 4 heures de travaux pratiques dans le cadre des cours européens spécialisés HSC14 portant sur l'apport des grands instruments (rayons-X et neutrons) à l'étude des matériaux pour l'énergie. De par la simplicité de sa mise en œuvre (pas de préparation d'échantillon, méthodes non destructives), sa résolution spatiale et sa sensibilité aux très faibles déformations, la microdiffraction de Laue est bien adaptée à cette thématique (1 à 2 expériences par an).

L'instrument de micro-diffraction en faisceau blanc, qui reste à ce jour unique en Europe, est impliqué dans 3 ANR.

**ANR AMOS:** (*coordinateur: Jean-Luc Rouvière, INAC / LEMMA*)

**Mesure des Orientations et des Déformations dans des nanostructures**

*Début : décembre 2010 ; Durée 3 ans*

Dans le précédent rapport, nous avons décrit une méthode "en faisceau-blanc" pour mesurer l'énergie des spots de Laue à l'aide d'un détecteur ponctuel résolu en énergie monté sur deux tables de translation (méthode Energy-Resolved "ER"). Les spectres mesurés par cette méthode comportent à la fois des pics de fluorescence de l'échantillon et le pic de diffraction désiré, avec ses harmoniques.

L'objectif était de disposer d'une méthode plus fiable et plus rapide que la méthode monochromatique pour la mesure absolue des distances inter-réticulaires (partie hydrostatique du tenseur des contraintes).



Un des inconvénients de la méthode "ER" est qu'elle reste réservée aux utilisateurs experts : le diagramme de Laue collecté sur le détecteur 2D doit être analysé avant de mesurer le spectre, pour pouvoir calculer l'orientation des faisceaux diffractés et positionner le détecteur ponctuel. Cette position change d'un point à l'autre de l'échantillon, suivant l'orientation du grain éclairé, et aussi d'un faisceau diffracté à l'autre d'un même grain. Ceci implique des déplacements supplémentaires du détecteur si l'on souhaite mesurer les énergies de plusieurs rayons diffractés pour chaque grain pour avoir plus de statistique.

Une deuxième méthode de mesure des énergies des spots en faisceau blanc, plus simple d'emploi, et accessible aux non-experts, a été mise en place en juin 2012 (méthode "Rainbow").

Cette méthode, décrite plus en détail par la suite, consiste à insérer une lame de diamant monocristalline dans le faisceau incident, en amont de l'optique de microfocalisation, pour enlever du faisceau incident un certain nombre d'énergies discrètes, qui sont diffractées par le diamant. La rotation du diamant décale les énergies filtrées et permet ainsi d'éteindre successivement de nombreux pics de Laue de l'échantillon. La méthode "Rainbow" a été appliquée en septembre en lieu et place de la méthode précédente ("energy-resolved") pour l'expérience officielle de mesures de contraintes dans le SOFC de O. Sicardy et al.

**ANR MICROSTRESS** (*coordinateur O. Castelnau, ENSAM Paris*)

**Hétérogénéités du champ de contraintes à l'échelle du (sub)micromètre dans les polycristaux élasto-plastiques**

*Début : janvier 2012 ; Durée 4 ans*

Parmi les actions prévues pour ce projet, l'action actuelle de l'équipe CRG-IF est centrée sur le développement du mode 3D. Rappelons que la résolution spatiale le long du faisceau incident est obtenue en scannant un fil absorbant (diamètre 50 microns) parallèlement à la surface de l'échantillon (à 300 microns de la surface), pour localiser la source d'un rayon diffracté par triangulation, à partir de la position du spot sur le détecteur et de la position du fil à laquelle ce spot disparaît. Les directions à développer pour la construction du code d'analyse ont été résumées dans un document en mai. Les méthodes d'alignement ont été reprises, notamment pour déterminer la géométrie du système de translation du fil ainsi que l'orientation précise des axes du porte-échantillon dans le repère de la caméra.

Les techniques de vérification des données en cours d'expérience ont progressé, avec un code (aussi utilisé pour la méthode "Rainbow") qui permet de tracer rapidement les évolutions des intensités d'une centaine de pixels du détecteur (typiquement sur les pics de Laue) au cours d'un scan du fil. Ceci permet de vérifier la stabilité du diagramme de Laue, cruciale pour la reconstruction des diagrammes "résolus en profondeur". Le code a notamment permis de vérifier la qualité des données acquises pendant l'expérience de W. Ludwig *et al.* en Octobre 2012. Ces données, collectées sur un échantillon déjà caractérisé par Diffraction Contrast Tomography sur ID19, seront utilisées pour le test du code d'analyse. L'utilisation d'une caméra FRELON lors de cette expérience a permis de gagner un facteur 2 sur la vitesse de collecte par rapport à la caméra ROPER.

Le recrutement de Fanny Grennerat (CDD CEA-Grenoble d'un an démarré le 8/10/12) a permis de lancer le travail d'écriture du code de reconstruction, avec pour commencer les routines de calibration de la géométrie du fil, qui utilisent un scan du fil sur le monocristal de Ge(111) "standard". L'arrivée de Jean-Baptiste Marijon (thèse ENSAM-PIMM Paris démarrée début octobre 2012, encadrée par O. Castelnau) va aussi renforcer l'équipe travaillant sur le mode 3D.

Concernant l'action menée pour la corrélation d'images sur les diagrammes de Laue, la translation du détecteur 2D a été intégrée au nouveau setup de microdiffraction et est utilisée depuis fin juillet.

**ANR MécaNIX** (coordinateur O. Thomas, IM2NP Marseille)

**Mécanique des Nano-objets étudiée In situ par diffraction X: étude in situ des déformations et des défauts (diffraction cohérente des rayons X) au cours d'un chargement mécanique (AFM)**

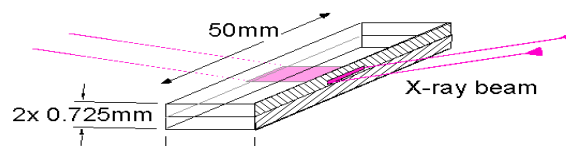
*Début : octobre 2011 ; Durée 4 ans*

Les premières expériences liées à cette ANR ont été faites fin novembre, l'installation d'un AFM développé par l'IM2NP de Marseille se fera courant 2013.

### **Étude des interfaces de collages oxyde de silicium/oxyde de silicium.**

*F. Rieutord (INAC), H. Moriceau (LETI)*

La technique du collage direct (wafer bonding) est une technologie attractive car elle permet d'assembler des matériaux à basse température, sans nécessité de relation d'épitaxie entre les différentes structures [1]. Cette technique est mise en œuvre dans la fabrication du silicium sur isolant (SOI) par la technologie SmartCut®. Dans cette technologie, on transfère du silicium monocristallin sur un substrat recouvert d'oxyde de silicium amorphe. Dans les premières versions de la technologie, le collage s'effectuait en collant silicium sur silicium oxydé. En réalité, il s'agissait déjà d'un collage « oxyde de silicium sur oxyde de silicium », le silicium étant recouvert d'une fine couche d'oxyde natif. Nous avons étudié à l'aide de la réflectométrie interfaciale (réflectométrie solide/solide) les mécanismes à l'œuvre au cours du collage et de sa consolidation, par recuit à différentes températures. L'avantage de la réflectométrie solide/solide est qu'il s'agit d'une des rares méthodes donnant une information sur la structure de l'interface à l'échelle du nanomètre tout en étant compatible avec la traversée des épaisseurs importantes de matériau nécessaire pour accéder la zone de collage (Fig.1). Cette technique est bien adaptée aux caractéristiques de notre ligne de lumière, avec un flux optimum au-delà de 20keV : on travaille typiquement à 30keV pour ces études, compromis entre la réduction de l'absorption (souhaitable) et la réduction de l'amplitude angulaire (néfaste).



*Fig.1. Géométrie d'étude d'une interface solide/solide. Le faisceau entre par la tranche de l'échantillon et ne touche pas les interfaces externes.*

Sur de telles interfaces, la réflectométrie renseigne sur la fermeture du gap interfacial, lié à l'espace résiduel entre les deux systèmes de rugosité associés aux deux surfaces en vis-à-vis. Mais elle donne également des informations sur l'évolution de la zone autour de l'interface et notamment l'évolution des films d'oxyde. Nous avons montré dans nos études le rôle clé joué par l'eau piégée à l'interface. La gestion de cette eau interfaciale est d'une grande importance et diffère selon la nature et l'épaisseur d'oxyde. Par exemple, dans le cas de l'oxyde natif, celui-ci est traversé par l'eau qui va réagir avec le silicium pour produire de l'hydrogène, qui peut être responsable de défauts de collage [2]. La signature de cette oxydation est une augmentation de l'épaisseur de l'oxyde, corrélée à une diminution de la densité électronique à l'interface. Dans le cas de deux oxydes thermiques [3], l'eau

interfaciale ne peut diffuser facilement vers l'intérieur du matériau et reste bloquée dans des cavités à l'interface, que nous avons mises en évidence pour la première fois par une observation d'un élargissement du profil à « surface » constante (Fig.2a). Ce mécanisme a ensuite été confirmé par d'autres techniques (mesures TEM par exemple, Fig.2b).

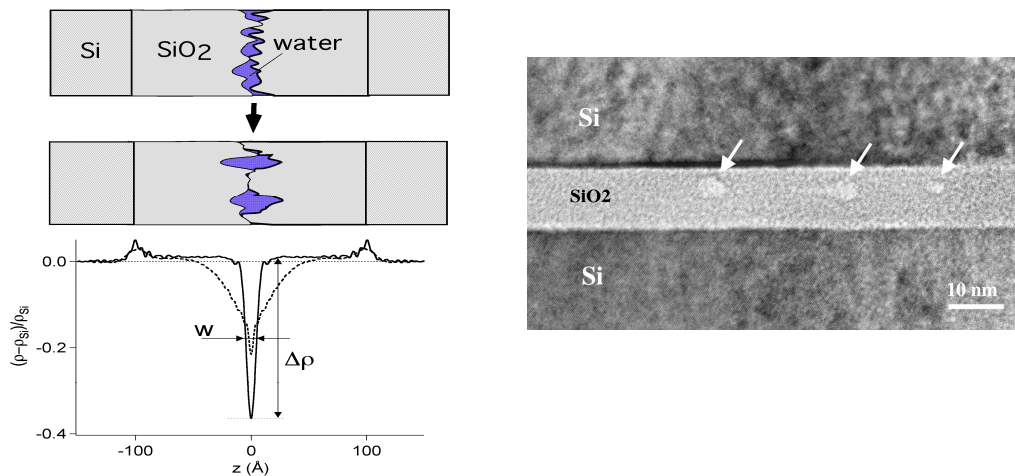


Fig. 2. Evolution de l'interface oxyde thermique/oxyde thermique montrant la création de « poches » d'eau par concentration de l'eau interfaciale suite au mécanisme de fermeture. a) évolution du profil entre température ambiante (ligne continue) et recuit à 200°C (pointillé), montrant un élargissement à surface constante. b) image TEM d'un échantillon recuit à 200°C.

Plus récemment, nous avons étudié l'évolution de collages de films d'oxyde déposés par PECVD [4]. Là encore, la capacité d'absorption d'eau par ces films d'oxyde joue un rôle déterminant. L'intérêt de maîtriser ce type d'assemblage est que le dépôt de film de SiO<sub>2</sub> est une brique technologique générique qui peut s'implémenter dans de nombreux procédés technologiques [5].

## Références

- [1] H. Moriceau, F. Rieutord, F. Fournel, C. Moulet, L. Libralesso, P. Gueguen, R. Taibi, and C. Deguet, "Low temperature direct bonding: an attractive technique for heterostructures build-up," *Microelectronics Reliability*, pp. 331-341, 2012.
- [2] F. Rieutord, S. Vincent, J. D. Penot, H. Moriceau, and I. Radu, "Defect formation at hydrophilic silicon bonding interfaces," *ECS Transactions*, vol. 33, pp. 451-456, 2010.
- [3] C. Ventosa, C. Morales, L. Libralesso, F. Fournel, A. M. Papon, D. Lafond, H. Moriceau, J. D. Penot, and F. Rieutord, "Mechanism of thermal silicon oxide direct wafer bonding," *Electronic and Solid State Letters*, vol. 12, pp. H373, 2009.
- [4] C. Sabbione, L. D. Cioccio, L. Vandroux, J.-P. Nieto, and F. Rieutord, "Low temperature direct bonding mechanisms of tetraethyl orthosilicate based silicon oxide films deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition," *Journal of Applied Physics*, vol. 112, pp. 063501, 2012.

## An alternative pathway for understanding plasticity at the micron scale

C. Kirchlechner<sup>1,2</sup>, C. Motz<sup>1</sup>, P.J. Imrich<sup>2</sup>, W. Liegl<sup>1</sup>, J. Keckes<sup>1</sup>, O. Thomas<sup>5</sup> S. Labat<sup>5</sup>, J.S. Micha<sup>3,4</sup>, O. Ulrich<sup>3,4</sup>, G. Dehm<sup>1,2</sup>

1 Department of Materials Physics, Montanuniversität Leoben, Austria

2 Erich Schmid Institute of Materials Science, Austrian Academy of Sciences, Austria

3 CEA-Grenoble/ Institut Nanosciences et Cryogénie, France

4 CRG-IF BM32 at ESRF, France

5 IM2N Université Paul Cézanne, Faculté des Sciences et Techniques de St Jérôme France

The flow stress of a material, being the stress where a permanent change in sample shape occurs, inherently depends on the chemical composition and the microstructure of the material, including also the density and type of lattice defects. From a classical point of view, the flow stress should not depend on the geometrical sample dimensions. This assumption, valid over centuries and used as a fundamental base of design in mechanical engineering, was proven to be incorrect less than a decade ago. Uchic and co-workers [1] have reported on the tremendous increase of the flow stress when sample sizes are reduced and reach micron or even sub-micron dimensions. This size effect is not only interesting from a scientific point of view, but also a challenge for future developments. The on-going trend in miniaturization – for instance in microelectronics – requires a thorough understanding of the material properties at this length scale.

The reason for the unexpected increase in flow stress is, however, not fully understood. Advanced techniques in material science, like *in situ* scanning electron microscopy (SEM, see Fig. 1) or transmission electron microscopy (TEM) have been applied to small scale samples but haven't completely shed light on the fundamental mechanisms increasing the strength. Thus, alternative pathways like *in situ*  $\mu$ Laue diffraction are needed and have been applied successfully at beamline CRG-IF at the BM32 synchrotron source.

Compression, bending, and tensile samples ranging from 3 to 10  $\mu$ m in width were produced out of macroscopic single crystalline copper using focussed ion beam milling (FIB). Subsequently, the samples were loaded in displacement controlled mode with a force resolution typically of 10  $\mu$ N. During loading, a

1  $\mu$ m sized polychromatic X-ray beam was focussed on the sample allowing for an *in situ* characterization of microstructural changes like crystal rotations, formation of deviatoric strains and the dislocation densities. The site specific investigations of the dislocation densities were used to link the defect structure to the mechanical response of the material. Furthermore, raster scanning as presented in Fig. 2 leads to a global image of dislocation storage across the entire sample. In regions with a high density of excess dislocations the diffraction spot is elongated (i.e. “streaked”), whereas in regions with low excess dislocation content the peak appears circular.

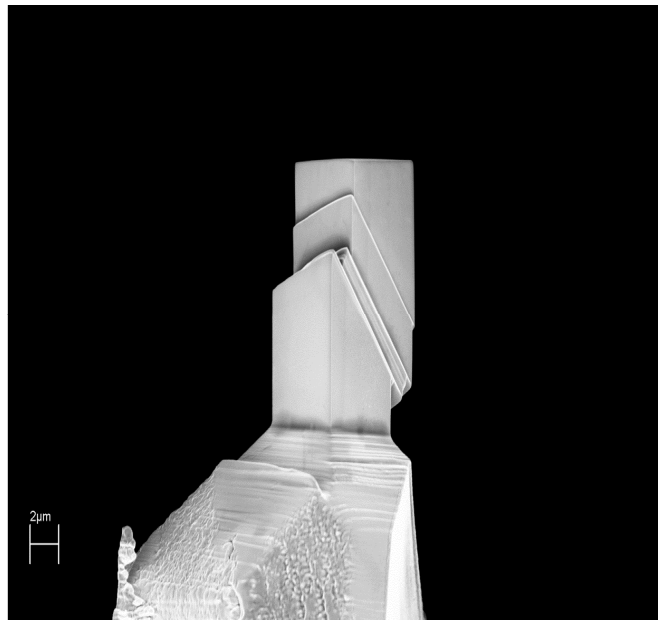
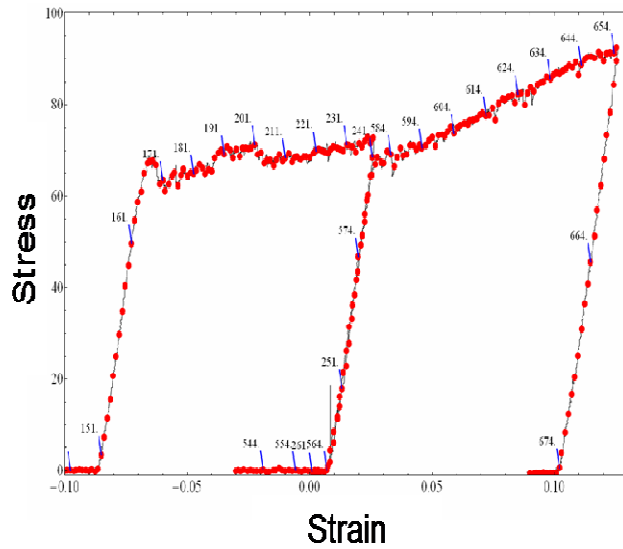


Fig. 1 SEM image of a micron sized single crystalline copper pillar deformed at BM32 with slip steps only on one {111} crystallographic plane.



Are we able to perform a perfect compression test?

- Yes, but very hard to control
- Single slip only attainable:
  - at low strains
  - for high aspect ratios

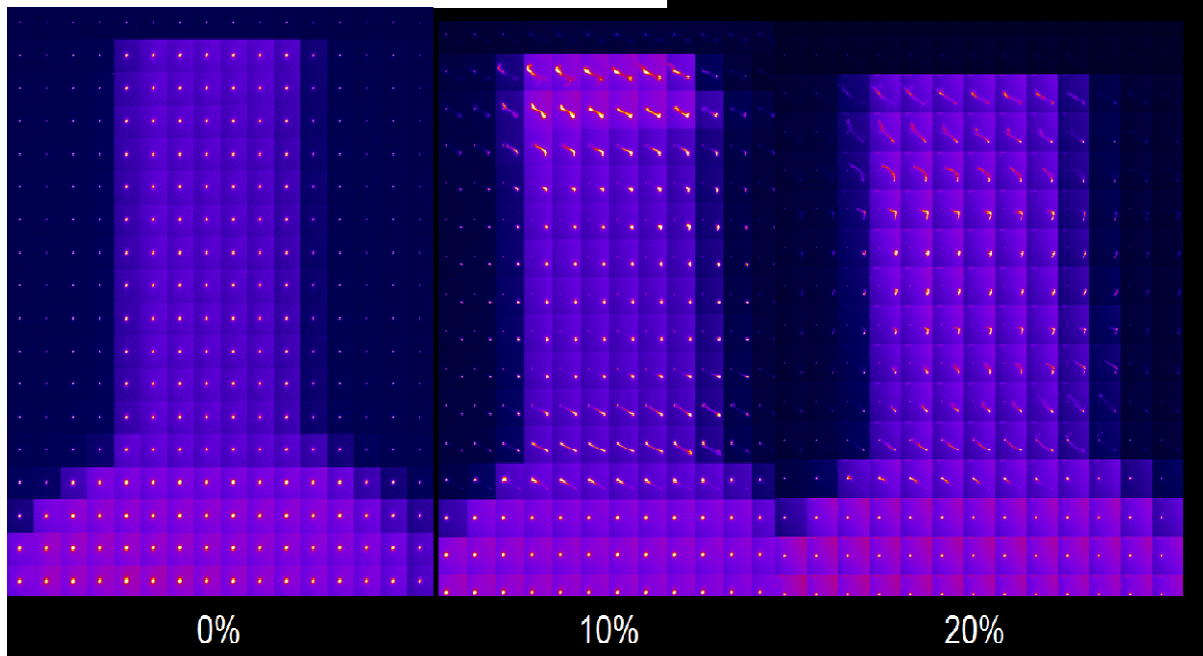


Fig. 2 Corresponding map of the (111) Laue spot across the entire sample. In the sample base (bottom) and in the sample center the Laue spot appears circular (no excess dislocations), whereas at the top and the end of the gauge section the spot is streaked, indicating the storage of excess dislocations on the primary slip system.

In the underlying studies we demonstrated the severe impact of sample misalignments on the storage of excess dislocations in micron sized compression pillars [2], the critical influence of the initial dislocation source size statistics onto the deformation behaviour at the micron scale during tensile testing [3] and, finally, the reversibility of dislocation movement in bending beams due to internal stress fields [4].

[1] Uchic MD, Dimiduk DM, Florando JN, Nix WD. Sample dimensions influence strength and crystal plasticity. *Science* 2004;305:986.  
 [2] Kirchlechner C, Keckes J, Motz C, Grosinger W, Kapp MW, Micha JS, Ulrich O, Dehm G. Impact of instrumental constraints and imperfections on the dislocation structure in micron-sized Cu compression pillars. *Acta Materialia* 2011;59:5618.  
 [3] Kirchlechner C, Imrich PJ, Grosinger W, Kapp MW, Keckes J, Micha JS, Ulrich O, Thomas O, Labat S, Motz C, Dehm G. Expected and unexpected plastic behavior at the micron scale: An in situ  $\mu$ Laue tensile study. *Acta Materialia* 2012;60:1252.

[4] Kirchlechner C, Grosinger W, Kapp MW, Imrich PJ, Micha JS, Ulrich O, Keckes J, Dehm G, Motz C. Investigation of reversible plasticity in a micron-sized, single crystalline copper bending beam by X-ray  $\mu$ Laue diffraction. Philosophical Magazine 2012;92:3231.

### **Strain-stress determination in silicon around copper filled TSVs using Laue microdiffraction**

*C.Krauss, S. Labat, S. Escoubas, O. Thomas, M. Bouchoucha, L.L. Chapelon, P. Chausse, J.-S. Micha, O. Ulrich*

3D integration is presently an emerging technology, which will enable the realization of highly integrated and complex systems by vertically stacking and connecting various materials, technologies and functional components together. The aim is to miniaturize the interconnections between the dies and to improve performances in electronic devices. In this technology the dies are vertically interconnected with metal filled holes etched in active chips or silicon substrates. These interconnections are called Through Silicon Vias (TSV). The very different thermo-mechanical properties of the metal filler and of the surrounding material (silicon substrate) can lead to significant induced stress in and around the TSVs. This may highly impact the performances of final devices and also their reliability. The knowledge of the impact distance of TSVs influence in the silicon single crystal helps in the micro-electronic field to determine the so-called “Keep-out Zone”, where the mobility of the charge carrier is too much modified to being used as substrate in the active chips. Strain field in the silicon wafer around the TSVs is due to difference of thermal expansion coefficient between silicon and TSV metal as well as to the residual stress in the metal filler. Active chips sustains thermal cycles during the manufacturing process so that the TSV thermal expansion will strongly impact the surrounding wafer.

We propose here to explore the stress state of the silicon substrate around the TSVs. Here the TSVs are called Vias Last because their production was performed at the end of the chip process. The sample, provided by the CEA-Leti, is composed of Copper TSVs sets of 12 by 6 vias, of 10 $\mu$  m diameter, 80 $\mu$  m depth and a pitch of 20 $\mu$ m between vias (figure 1a). The figure 1a exhibits a SEM cross-section view, obtained with focusing ion beam, of the first rank of a TSVs set. This matrix is embedded in a Silicon Wafer (001) and coated with a copper layer. This SEM image exhibits an observable sample surface almost oriented with (202) Silicon plane parallel to the surface. In order to determine the stress locally, a X- ray beam with high brilliance and low size dimensions (less than 1 $\mu$  m<sup>2</sup> ) is required. Experiments are carried out at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), on beamline BM32.

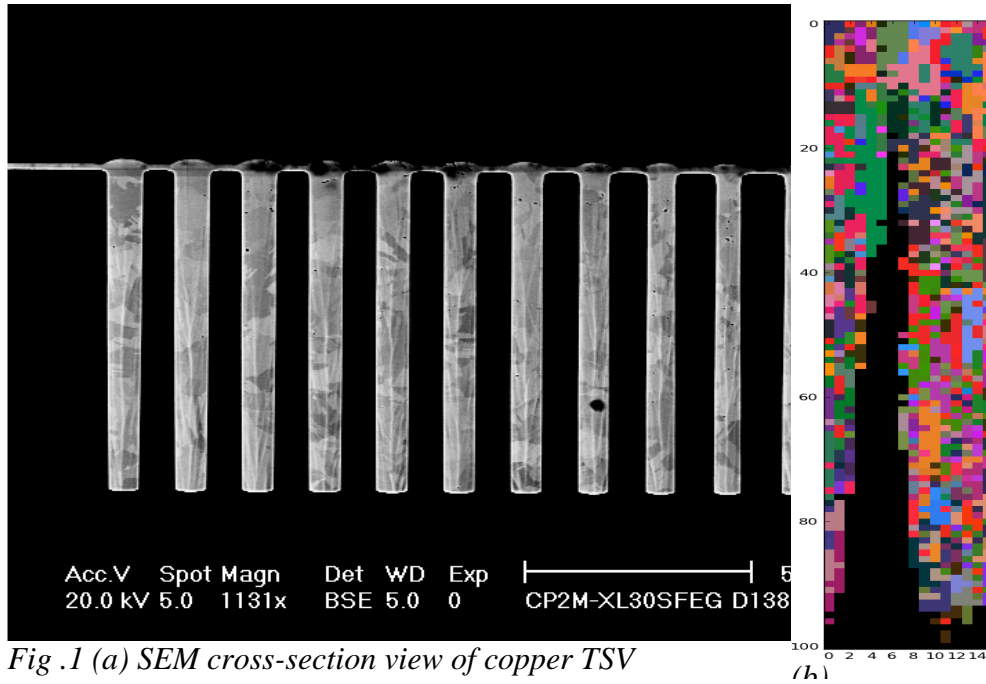


Fig. 1 (a) SEM cross-section view of copper TSV

(b) orientation map from Laue microdiffraction

We use a polychromatic X-Ray beam (Energy range: 5 – 22 keV) to measure the Laue pattern in order to extract the stress state in the probed silicon. A 60 $\mu$  m scan was performed across the middle of the 3 first TSVs, with a 1 $\mu$  m step. A typical Laue pattern obtained in-between the TSVs is shown in figure 1b. The accurate positioning of the silicon diffracted spots is achieved with different procedures: individual peak fitting and image correlation. This second method shows better accuracy in terms of peak displacement measurement. In a second step, the deviatoric strain tensor is extracted through the mechanical transformation gradient defined as:

$$M' = F \cdot M_0$$

where  $M_0$  (**a**, **b**, **c**) is the reference unit cell and  $M'$  (**A**, **B**, **C**) is the deformed unit cell of the considered crystal and the mechanical transformation gradient

F is defined as:

$$F = I + \varepsilon + \omega$$

$$F = \begin{bmatrix} 1 + \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} + \omega_{xy} & \varepsilon_{xz} + \omega_{xz} \\ \varepsilon_{xy} - \omega_{xy} & 1 + \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} + \omega_{yz} \\ \varepsilon_{xz} - \omega_{xz} & \varepsilon_{yz} - \omega_{yz} & 1 + \varepsilon_{zz} \end{bmatrix}$$

With  $\varepsilon$  the strain tensor and  $\omega$  the rotation tensor.

With this specific geometry (copper TSVs cylinders embedded in silicon wafer) the probing depth takes an important part in the strain measurement. From dynamical

theory we estimate that the strain is averaged over a silicon depth of about 5 – 10 $\mu$  m.

The deviatoric strain and stress tensors are then determined along the 60 $\mu$  m scan. The stress evolution matches the presence of copper TSV and exhibits maxima variation of 80MPa. An axi-symmetric analytical model, assuming radial stress with a decreasing factor of  $1/r^2$ , is compared to our results.

### Méthode "Rainbow" pour la mesure des contraintes hydrostatiques en microdiffraction Laue

O. Robach, J.-S. Micha, O. Ulrich, O. Geaymond, O. Sicardy, J. Härtwig, F. Rieutord

Nous décrivons ici quelques résultats expérimentaux concernant la méthode "Rainbow", décrite dans l'introduction de la partie "microdiffraction en faisceau blanc".

La méthode "Rainbow" [ref. 1], décrite sur la figure 1, permet de tracer les profils en énergie des spots de Laue d'un échantillon en restant en faisceau blanc. Elle procède de façon inversée par rapport à un monochromateur, en enlevant dans le faisceau incident plusieurs raies

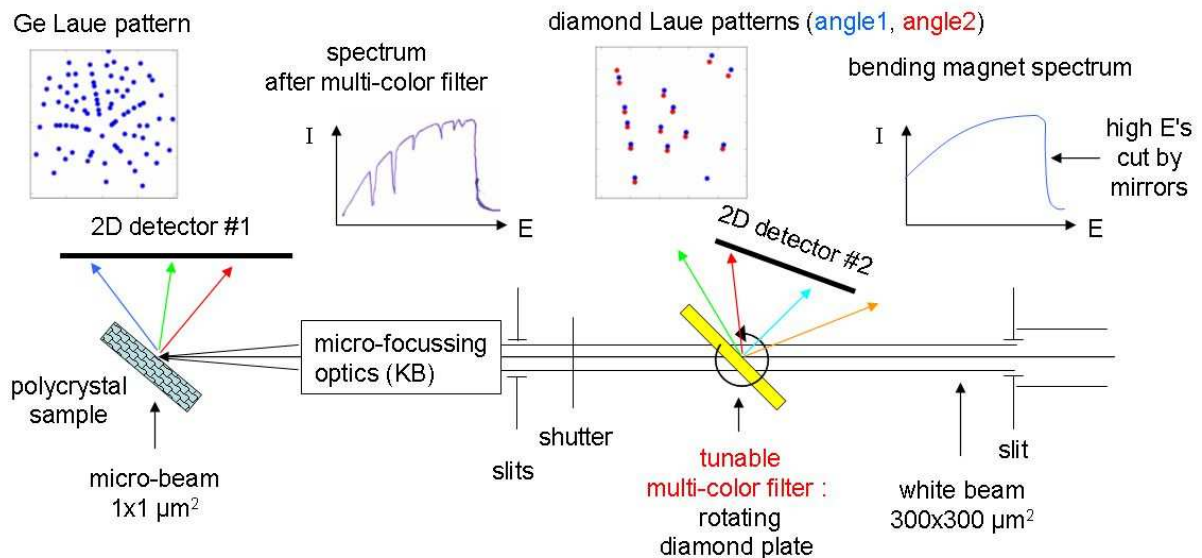


Fig 1 : schéma du montage de la méthode "Rainbow" : les raies diffractées par le cristal de diamant produisent dans le spectre blanc du faisceau incident des creux à des énergies bien définies. La rotation du diamant permet de décaler les énergies de ces creux. Lorsque l'énergie d'une raie intense du diamant coïncide avec l'énergie d'un spot intense de l'échantillon, le spot de l'échantillon subit une atténuation : ce phénomène est utilisé pour mesurer les énergies des spots de l'échantillon. L'orientation du diamant, qui permet de calculer les énergies enlevées du faisceau incident, est calibrée en mesurant le diagramme de Laue du diamant avec un deuxième détecteur 2D, pendant le scan en rotation, simultanément avec la mesure du diagramme de Laue de l'échantillon.

d'énergie bien définies (peigne), à l'aide d'un monocristal de diamant placé dans le faisceau avant l'échantillon. La rotation du diamant permet de décaler le peigne en énergie.

Cette méthode est similaire à celle développée par J.C. Marmeggi pour les neutrons [réf. 2], à la différence qu'ici c'est le filtre qui tourne et pas l'échantillon.

La figure 2 montre par exemple les intensités de 32 des pics de Laue d'un échantillon polycristallin de zircone yttrée, en fonction de l'angle  $\theta_{\text{filtre}}$  de rotation du filtre. Le diagramme de Laue multi-grains correspondant est représenté schématiquement sur la figure 3



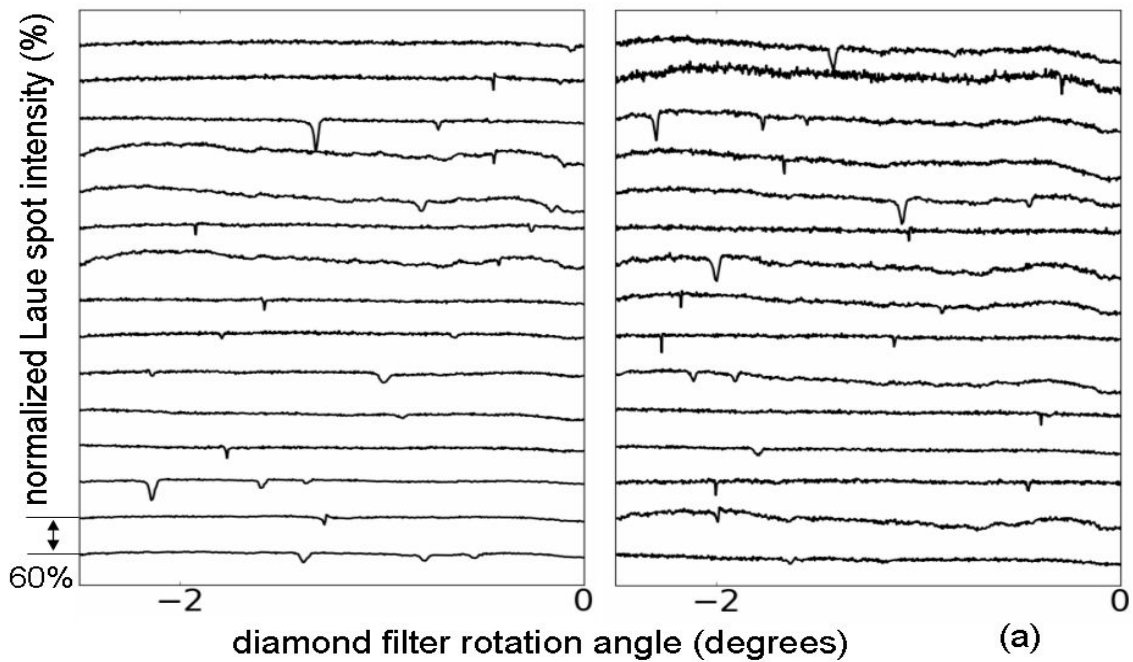


Fig. 2 :intensités des pics de Laue des grains de zirconne illuminés par le faisceau incident (taille projetée à  $40^\circ$  :  $0.8 \times 1.7 \mu\text{m}^2$ ) en fonction de l'angle de rotation du filtre en diamant. Chaque courbe correspond au suivi d'un seul pixel par spot sur le détecteur 2D. Les creux aigus viennent de la coïncidence entre l'énergie d'une raie intense du diamant et l'énergie du spot. La largeur des creux est variable. Des formes en "S" sont observées pour certains creux. Certaines courbes présentent plusieurs creux. La profondeur des creux atteint 50%. Les fluctuations d'intensité de grande période sont vraisemblablement causées par de petites fluctuations de position du faisceau par rapport à la structure en grain de l'échantillon. La comparaison des formes de ces fluctuations d'une courbe à l'autre permet de reconnaître quels spots appartiennent au même grain, avant même d'indexer les diagrammes.

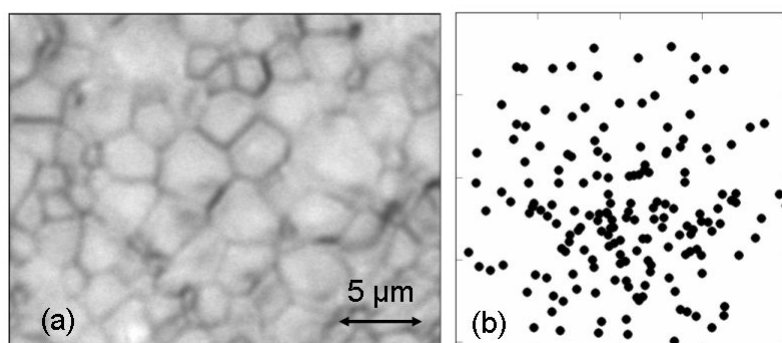


Fig. 3 :(a) vue au microscope de l'échantillon de zirconne. (b) Schéma des positions des 173 spots les plus intenses dans le diagramme multi-grains local de la zirconne. Les courbes de la figure 2 proviennent d'un tri de ces spots pour sélectionner ceux présentant des creux marqués.

Chaque creux observé fournit, via sa position en  $\theta_{\text{filtre}}$ , une mesure de l'énergie  $E_{\text{HKL}}$  du pic de Laue (HKL) considéré. La combinaison de  $E_{\text{HKL}}$  avec l'analyse du diagramme de Laue fournit une mesure du "a", grâce à la connaissance du  $\theta_{\text{HKL}}$  du pic (lié à l'orientation du grain) et de la relation entre dHKL et "a" (liée à la déformation déviatorique).

Pour connaître précisément les énergies extraites du faisceau incident par le diamant à une certaine position angulaire, le plus simple est de déterminer l'orientation du diamant par rapport au faisceau incident. Ceci est obtenu en enregistrant le diagramme de Laue du diamant pendant le scan angulaire, à l'aide d'un deuxième détecteur 2D.

L'attribution d'un creux particulier sur un pic HKL\_sample de l'échantillon à une raie HKL\_filtre donnée du filtre est pour l'instant faite manuellement, par l'examen d'un graphe utilisant un paramètre de maille approximatif pour l'échantillon. Cette étape devrait être automatisée ultérieurement.

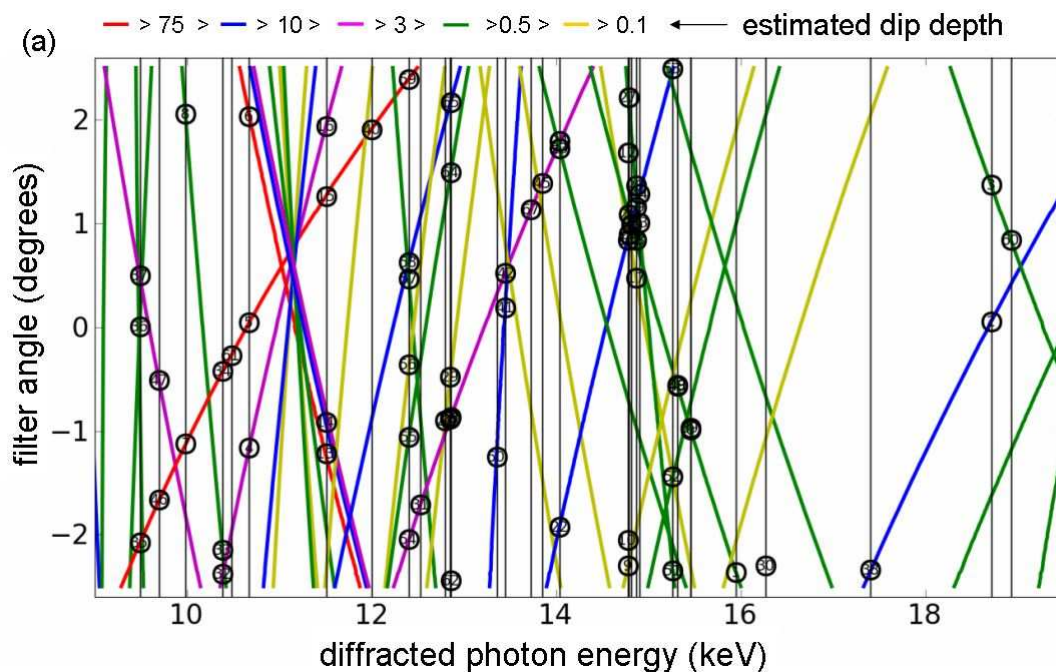


Fig. 4: ce graphe angle-énergie combine les informations provenant de deux types de mesures. Les diagrammes de Laue du diamant, collectés à différents angles de rotation du diamant, permettent de tracer les lignes colorées inclinées, qui représentent les énergies enlevées dans le faisceau incident par les raies intenses du diamant. Une ligne inclinée correspond à une raie (HKL) du diamant. Les raies les plus intenses sont les {111} en rouge. La combinaison du diagramme de Laue de l'échantillon de Ge monocristallin, et d'une hypothèse sur le paramètre de maille du Ge, permettent de positionner les lignes verticales, qui sont les énergies théoriques des spots de Laue du Ge. Sur chaque ligne verticale est reportée un point (ou plusieurs) correspondant situé à l'angle pour lequel un creux est observé (cf figure 2). L'attribution d'un creux donné (un point) à une certaine raie du diamant (ligne inclinée) est ensuite faite visuellement.

La figure 4 montre par exemple le graphe réalisé pour l'attribution des creux pour un monocristal de Ge.

Une première tentative d'analyse quantitative du paramètre du Ge a conduit (en utilisant les 56 creux les plus simples à attribuer) à un écart de  $2.10^{-5}$  par rapport à la valeur tabulée (5.6575 angstroms), ce qui est satisfaisant. L'analyse des données sur la zirconne reste à faire.

Cette méthode ouvre un champ peu exploré pour les études de déformation plastique *in situ*, la bonne résolution en énergie permettant d'envisager un suivi de la densité totale de dislocations (liée à la largeur en énergie des spots). Les études par Laue se limitent en effet le plus souvent aux dislocations non appariées ("géométriquement nécessaires") qui produisent des élargissements des spots sur le détecteur 2D, en oubliant les dislocations appariées.

#### Références :

1 : O. Robach, J.-S. Micha, O. Ulrich, O. Geaymond, O. Sicardy, J. Härtwig, F. Rieutord "A tunable multi-color "rainbow" filter for improved stress and dislocation field mapping in polycrystals using x-ray Laue microdiffraction"

<http://arxiv.org/abs/1207.2868>, submitted to Acta. Cryst. A

2 : "Détermination des Indices hkl en Rayonnement Polychromatique par la Méthode des Marqueurs de Longueurs d'Onde. Application à l'Etude de Structures Modulées."

J.C Marmeggi, J. Appl. Cryst. (1984). 17, 286-292

## 2.2 Résumé de l'activité INS (In situ Nanostructure growth on Surfaces) : étude *in situ* de nano-objets durant leur croissance sur des surfaces

Durant cette courte année 2012, l'utilisation de l'instrument d'étude *in situ* de nanoobjets durant leur élaboration sur des surfaces s'est recentrée autour de quelques thématiques :

- des études (Gunther Springholtz, Univ. Linz) de GISAXS/GIXD couplées durant la croissance de nanostructures de Ge sur des surfaces de Si nanostructurées, se situant dans la continuité des thématiques passées (thèse de Marie-Ingrid Richard) et utilisant notre savoir-faire dans ce système SiGe;

- des études de la structure et de la morphologie de boîtes quantiques de germanium épitaxiées sur des substrats de SrTiO<sub>3</sub>, conduites conjointement par une équipe de l'Institut des Nanosciences (INL) de Lyon (Guillaume Saint-Girons, Bertrand Vilquin, José Penuélas) et par les équipes locales, CEA et CNRS, dans le cadre d'une projet ANR (COMPHETI) – voir l'article ci-dessous soumis à Phys. Rev. Lett.).

- des études de l'équipe CNRS/INéel (Maurizio De Santis) de films ultra-minces composés d'une couche ferromagnétique et d'une couche antiferromagnétique, avec l'objectif de corrélérer croissance et structure observées par diffraction X avec les propriétés mesurées *ex situ* par rotation Kerr magnéto-optique. Les films sont épitaxiés sur substrats métalliques (Ag(100), Pt(100)). La couche ferromagnétique (Fe et PtFe, respectivement) croît de façon pseudomorphique, tandis que la couche antiferromagnétique est composée de CoO. Ces études permettent en particulier de corrélérer la structure de cette dernière couche (épaisseur, rugosité et déformation induite par les contraintes d'épitaxie) aux propriétés de couplage d'échange (température de Néel, température de blocage, décalage d'échange et champ coercitif).

- des études par l'équipe locale CEA (postdoc Nils Blanc, Gilles Renaud), en collaboration avec le CNRS/INéel (Johann Coraux) de la structure de films de graphène épitaxié sur des surfaces métalliques (Gr/Ir(111)), ayant conduit à deux publications soumises, et de la structure et de la morphologie de plots métalliques (Pt, CoPt, Au, Ir) organisés durant leur croissance sur graphène épitaxié (en attente d'analyse du fait du départ de Nils Blanc). -Dans le même esprit, une équipe mixte INSP-Paris et CINAM-Marseille est venue étudier la structure du « silicène », i.e. d'un plan de Si sur Ag, présumé adopter la structure du graphène.

- enfin une grande partie du temps disponible a été utilisée pour finir de mettre au point et réaliser la croissance de silicium et de germanium par la technique d'UHV-CVD. Après avoir trouvé à l'automne 2011 des conditions permettant la croissance de nanofils de Si sur Si(111) à l'état de l'art, des expériences de RX *in situ* ont permis d'étudier certaines caractéristiques de leur croissance (voir rapport ci-dessous). En parallèle, des ajustements techniques ont été réalisés pour améliorer le système de distribution de gaz, et, après maintes péripéties, l'installation d'une bouteille de gaz digermane (Ge<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) a pu être réalisée fin juillet 2012. Depuis, plusieurs expériences ont été consacrées à rechercher les conditions de la croissance *in situ* de nanofils de Ge avec ce gaz, dont la mise au point est toujours en cours. Durant ce temps, d'intéressantes observations (voir rapport) ont été faites par GISAXS sur le changement de forme de la goutte d'eutectique liquide lors de son exposition au gaz, ainsi que du facetage à l'interface fil/goutte.

Afin d'illustrer l'activité scientifique sur l'instrument INS, nous avons sélectionné trois résultats, présentés ci-dessous.

# New Interface Accommodation Mechanism for Weakly Interacting Epitaxial Systems

A. Danescu,<sup>1,\*</sup> B. Gobaut,<sup>1</sup> J. Penuelas,<sup>1</sup> G. Grenet,<sup>1</sup> V. Favre-Nicolin,<sup>2</sup>  
N. Blanc,<sup>2</sup> T. Zhou,<sup>2</sup> G. Renaud,<sup>2</sup> and G. Saint-Girons<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Lyon Institut of Nanotechnology, UMR CNRS 5270 - Ecole Centrale de Lyon,  
36 Av. Guy de Collongue, F-69134, Ecully, France.*

<sup>2</sup> *CEA Grenoble, INAC/SP2M, 17 Rue des Martyrs, F-38054, Grenoble, France*

We report a new interface accommodation mechanism observed by using *in situ* grazing incidence X-ray diffraction in the very early stages of Ge epitaxial growth on SrTiO<sub>3</sub>. This mechanism leads to interface-localized misfit accommodation and involves two regimes: very early dislocation emergence followed by a damped collective oscillatory lattice parameter evolution. We show that this behavior is compatible with the simplest nonlinear Frenkel-Kontorova model assuming the weak elastic-chain/substrate interaction.

**Usage** Secondary publications and information retrieval purposes.

**PACS numbers** 68.35.Gy, 68.35.Ct, 68.47.Jn

In epitaxial systems with lattice mismatch, the growing material undergoes structural modifications caused by physico-chemical interactions with the substrate. These modifications depend on the lattice mismatch itself, as well as on the strength of the chemical bonds between the two materials (adhesion), as shown theoretically by Van der Merwe in early studies [1]. However, in the well-known case where the material/substrate interaction is strong (strong chemical bonding at the interface, as observed for most semiconductor/semiconductor systems), mismatch accommodation can be precisely understood and described without taking into account interface adhesion. Above the so-called critical thickness for plastic relaxation that mostly depends on the mechanical properties of the deposit [2], dislocations nucleate at the free surface of the strained layer and glide towards the interface, leading to progressive relaxation of the elastic energy and to strong degradation of the electronic and optical properties of the deposit. Plastic relaxation may be preceded by the formation of strained islands relying on a two-dimensional wetting layer (Stranski-Krastanov growth mode). In such cases, dislocations appear above a critical volume that can be realistically predicted at least for some well-known systems such as InAs/GaAs [3] or SiGe/Si [4], [5]. For this last system for example, the first dislocation appears in a Si<sub>0.4</sub>Ge<sub>0.6</sub>/Si island (mismatch of 2.5%) when its diameter and height reach 120 nm and 40 nm, respectively ([4], [5], [6] and experimental references therein).

Plastic relaxation in systems having weak material/substrate interaction (metals/metals [7], [8], metals/oxides [9], [10], [11], a few semiconductor/semiconductor systems such as MnAs/GaAs [12] or GaSb/GaAs [13]) has been much less studied, mostly because the Volmer-Weber growth mode often observed for these systems has for long been considered as incompatible with the realization of high quality epitaxial layers. However, recent studies [14], [15], [16] have pointed out the potential interest of such systems for which the lattice mis-

match is entirely accommodated without any threading defect formation by a regular array of edge dislocations confined at the interface. In this area, very little is known about the formation mechanism of these interface dislocations, except that it is affected by the adhesion energy [9], [11].

In this letter we report a study of the mechanism of interface-localized misfit accommodation in the very early stages of epitaxial growth of Ge islands on SrTiO<sub>3</sub> (STO). We show that, despite a moderate lattice mismatch of 2.58 %, but due to the weak interaction between the Ge islands and the STO substrate, the accommodation mechanism involves (i) very early dislocation formation followed by (ii) a collective oscillatory regime of the lattice parameter. We also demonstrate that the main features of this growth mechanism are well-captured by the one-dimensional Frenkel-Kontorova model under the weak elastic-chain/substrate interaction assumption.

In-situ grazing incidence X-ray diffraction (GIXD) experiments were performed using the *In situ growth of Nanostructures and Surfaces* (INS) apparatus of the BM32 beamline at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) - France [17]. This setup consists in a UHV chamber (base pressure  $\sim 5 \times 10^{-11}$  Torr) equipped with entrance and exit beryllium windows, and mounted on a six-circle diffractometer of “z-axis” type which allows the deposition and the diffraction measurements to be performed simultaneously. Ge was evaporated using a standard Knudsen cell on the TiO<sub>2</sub>-terminated (2×1)+(1×2) reconstructed surface of a STO substrate prepared using the procedure described in [18]. Deposition was performed at a substrate temperature of 450° C and a growth rate of 0.107 Å×min<sup>-1</sup>, calibrated using a quartz microbalance. It should be noted that at 450° C significant Ge desorption from the STO surface occurs so that the real growth rate is significantly lower than that measured using the microbalance. After deposition, Ge islands are formed in the Volmer-Weber growth mode (without a wetting layer - see the Supplemental Mate-

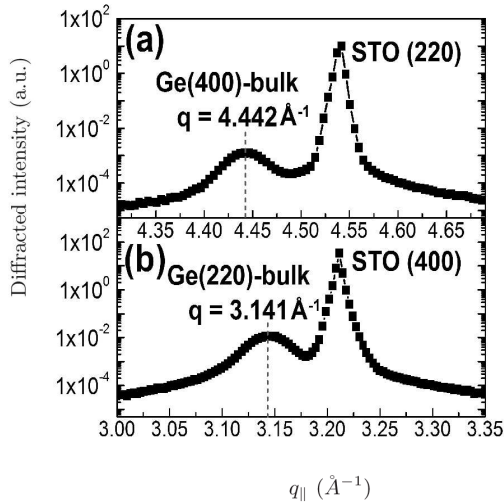


FIG. 1: : Radial GIXRD scans recorded along the STO [220] (a) and STO [400] (b) in-plane directions.  $q_{\parallel}$  is the norm of the in-plane diffraction vector and corresponds to  $q_{\parallel} = 2\pi/d$ , where  $d$  is the interatomic distance. Vertical (red in the online version) dotted lines indicate the positions expected for bulk Ge reflections. The Ge lattice is rotated by  $45^\circ$  around the surface normal to the STO lattice.

rial). Diffraction measurements were performed during Ge deposition, without stopping the growth. The X-ray beam energy was set at 11 keV, and the incident angle of the X-ray beam with respect to the surface was fixed at  $0.17^\circ$  which is below the critical angle for total external reflection, thus minimizing the unwanted bulk scattering. Figure 1 displays radial scans recorded along the STO [220] and the STO [400] in-plane directions respectively, after deposition of an equivalent Ge thickness of 12 monolayers (ML)[35]. The (400) Ge reflection is detected along the STO [220] direction, whilst the (220) Ge reflection is detected along the STO [400] direction. Ge is thus rotated by  $45^\circ$  around the surface normal with respect to the STO lattice, which leads to an indirect epitaxial relationship defined as  $\langle 110 \rangle \text{Ge}(001) \parallel \langle 100 \rangle \text{STO}(001)$  and to an effective compressive lattice mismatch, defined as  $(a_{\text{Ge}} - a_{\text{STO}})/a_{\text{STO}}$  and equal to 2.58% (which is much lower than the 44.5% expected for cube on cube epitaxy). Such an indirect epitaxial relationship is also observed for the STO/Si [19] and the BaTiO<sub>3</sub>/Ge systems [20] as well as for the InP/STO [21], GaAs/STO [22] or Ge/BTO systems [23].

Figure 2 shows the evolution of the Ge in-plane strain, defined as  $(a_{\text{Ge}} - a_{\text{Ge}}^{\text{bulk}})/a_{\text{Ge}}^{\text{bulk}}$ , as a function of the average diameter  $D$  of the Ge islands (for experimental details see the Supplemental Material). When  $D \simeq 10d_{110}$  (where  $d_{110} = 4.011 \text{ \AA}$  is the (110) interatomic distance of Ge at  $450^\circ \text{ C}$ ) the Ge atoms in the islands undergo a 2.6 % compressive strain which corresponds to a situ-

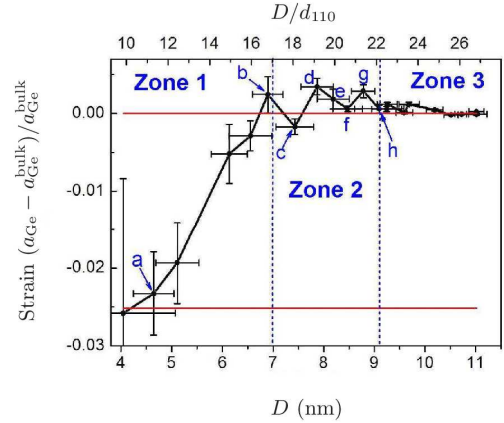


FIG. 2: Evolution of the average strain of the Ge islands along  $\langle 110 \rangle$  (defined as  $(a_{\text{Ge}} - a_{\text{Ge}}^{\text{bulk}})/a_{\text{Ge}}^{\text{bulk}}$ ) as a function of their average diameter. The horizontal lines (red in the online version) correspond to the strain expected for bulk Ge, and for Ge fully strained on STO. The top scale gives the island average diameter in units of Ge (110) atomic distance ( $d_{110}$ ).

ation where Ge adopts the STO(001) lattice parameter ( $d_{110} = a_{\text{STO}} = 3.91 \text{ \AA}$  at  $450^\circ \text{ C}$ ). When  $D$  increases from  $10d_{110}$  to approximately  $17d_{110}$  (Zone 1 in Fig. 2), the strain increases progressively indicating the onset of a strain relaxation mechanism. When  $D \simeq 17d_{110}$ , the strain is positive which means that the Ge in-plane lattice parameter is larger than its bulk value. When  $D$  exceeds  $17d_{110}$  and up to approximately  $23d_{110}$  (Zone 2 in Fig. 2) the strain shows a damped oscillatory evolution with a (quasi)-period of about  $2d_{110}$ . In this regime, the strain remains positive (except at  $D \simeq 18d_{110}$ ) and the amplitude of the oscillations progressively decreases. Above  $23d_{110}$ , oscillations are no longer observed, at least within experimental precision, and the average strain tends to zero. Thus, the Ge/STO strain relaxation process described above presents two very specific features. First, strain relaxation starts at very small island size, namely a few nanometers, while at comparable mismatch for the Ge/Si system strain relaxation corresponds to an islands size in the 120 nm range [4]. Moreover, a transitory regime is observed where the Ge strain exhibits a very short period oscillatory evolution.

In the following, (i) we show that the qualitative behavior reported above can be captured by the simplest one-dimensional nonlinear prototype - the Frenkel-Kontorova (FK) model and (ii) we discuss several issues related to the validity of these results in the multi-dimensional setting. It is well-known that the FK model [24] covers the main features of the collective motion of an elastic chain interacting with a periodic potential and it has been successfully used to describe lattice defects and dislocation dynamics [25], magnetic chains, absorbed

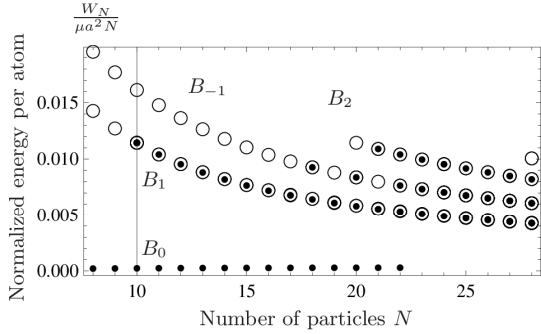


FIG. 3: Normalized total energy per atom as a function of  $N$  for the meta-stable (empty circles) and stable (dots) “free-end” branches for  $\eta = 4.66$  and  $8 \leq N \leq 28$ .

atomic layers diffusion [26], [27] relaxation [28] and interfacial slip [29], [36].

The FK model considers  $N$  particles interconnected by  $N - 1$  elastic springs with reference length  $b$  and accounts for particle-substrate sinusoidal interaction potential with period  $a$  and depth  $w$ . Denoting  $x_i$  the displacement (measured in substrate spacing units) of the particle  $i$  and  $\mu$  the chain stiffness, the total potential energy of the system is

$$W_N = \frac{\mu a^2}{2} \left[ \sum_{i=2}^N \left( x_i - x_{i-1} - \frac{1}{P} \right)^2 + \frac{1}{\eta^2} \sum_{i=1}^N \sin^2(\pi x_i) \right] \quad (1)$$

where  $P = a/(b - a)$ , and the non-dimensional parameter  $\eta^2 = \frac{\mu a^2}{2w}$  accounts for the competition between the elasticity of the chain and the chain-substrate interaction. Scaling the energy by  $\mu a^2$ , the potential energy in (1) has three parameters: the number of particles  $N$ , the misfit  $1/P = (b - a)/a$  and the non-dimensional parameter  $\eta$ .

Since we intend to explain the behavior of  $\langle 110 \rangle \text{Ge}(001) \parallel \langle 100 \rangle \text{STO}(001)$  we consider the equilibrium length in the elastic chain equal to  $d_{110}$  in Ge and the periodicity of the substrate potential to  $a_{\text{STO}}$  so that we obtain  $1/P = 0.0258$ . At fixed  $\eta$ , using a method similar to that of [30] we compute the meta-stable and stable stationary points of the potential energy (1) as a function of  $8 \leq N \leq 28$  (covered by the experimental data in Fig. 2). Due to the nonlinearity of the interaction potential, multiple solutions occur. Excepting the ground state solution, where the positions of the  $N$  particles are very close to consecutive  $N$  substrate potential minima, all solutions contain kinks (dislocations). We denote by  $B_0$  the ground state solution branch, by  $B_{\pm 1}$  solutions for which  $N$  particles cover  $N \pm 1$  potential sites, etc.

We illustrate in Fig. 3 all meta-stable and stable points of the system for  $\eta = 4.66$ . According to [31], [32] and [25] this value is above the critical  $\eta_c$  corresponding to

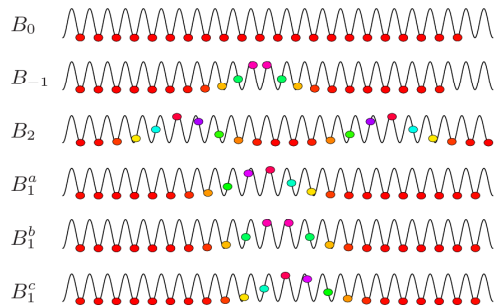
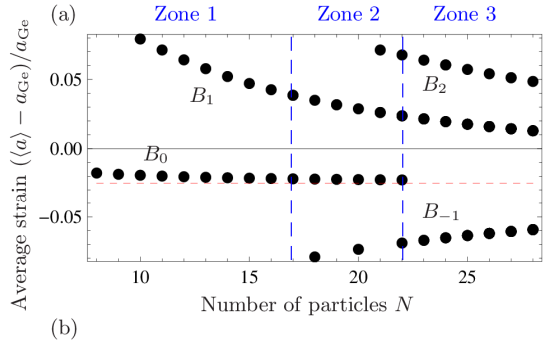


FIG. 4: (a) The average strain  $(\langle a \rangle - a_{\text{Ge}})/a_{\text{Ge}}$  for all stable states in Fig. 3. Average compressive strain equal to  $-0.025$  (horizontal dashes) corresponds to the STO substrate lattice parameter. (b) Topology of stable states illustrated for  $N = 22$ ; we notice degeneracy (three stable states) on branch  $B_1$ , undistinguishable in Fig. 3 and Fig. 4(a).

the “finite-Aubry” transition by breaking of analyticity (for  $N$  in the range considered here) and allows us to obtain good agreement with experimental results, as will be shown in the following. For  $N < 10$  there is a single stable solution corresponding to the ground state. A second branch  $B_1$  changes its stability from meta-stable to stable at  $N = 10$ , and a third branch  $B_{-1}$  appears at  $N = 18$  but is such that stability holds only for even  $N$  (symmetric states) but not yet for odd  $N$ . This is specific to small  $N$  and small  $1/\eta$  values. In the present case branch  $B_{-1}$  is only meta-stable for  $N = 17, 19, 21$  and stable for  $N = 18, 20$  and  $N \geq 22$ . A second meta-stable branch (branch  $B_2$  on Fig. 3) containing two dislocations appears at high energy as  $N$  increases and becomes stable at  $N = 21$ . Figure 4(a) presents the average strain in the elastic chain corresponding to all stable states in Fig. 3. As expected, along the  $B_0$  branch the average strain in the chain is very close to the interatomic distance of the substrate while along branches  $B_1$  (or  $B_{-1}$  respectively) the lattice mismatch is positive (negative) due to the presence of kinks. Figure 4(b) illustrates a specific feature of the FK model, namely degeneracy associated with several topologies of stable stationary states along a

fixed branch ( $B_1$  in the figure) for large  $N$ . These states are indistinguishable (at these scales) in Fig. 3 and Fig. 4(a) since they have (almost) the same energy per atom and average lattice parameter.

The prototype described above clearly covers the main features of our experimental results. Along branch  $B_0$  the average strain of the chain is negative and very close to that expected for fully strained Ge on STO, in agreement with the experimental data for small  $N$ . As the number of particles increases above  $N = 10$ , “free-end” configurations containing a single dislocation (branch  $B_1$ ) become stable. In the same size range the experimental Ge strain starts increasing (Zone 1 in Fig. 2 and Fig. 4(a)). We thus conclude that both configurations along  $B_0$  and  $B_1$  branches coexist for  $10 \leq N < 18$  so that the progressive increase of the observed Ge strain in this range is related to the progressive decrease of the energy along the  $B_1$  branch. This leads to an increase of the probability of observing the  $B_1$  configuration. It has to be noted that along branch  $B_1$  the average lattice parameter is larger than that of bulk Ge, so that the average strain is positive. This is consistent with the experimental observation of a positive average strain at  $N = 17$  and above  $N = 19$ . According to our calculation, a new regime starts at  $N = 18$  when the  $B_{-1}$  branch becomes stable. Along this branch  $N$  atoms fill  $N - 1$  potential sites so that islands containing a dislocation but having an average parameter lower than that of bulk Ge may also exist. Since thermal energy supplied to the surface is sufficient to activate branch  $B_1$  as early as  $N = 10$ , it is also sufficient to activate branch  $B_{-1}$  as soon as it becomes stable, i.e., for  $N$  larger than 18 (Fig. 3). We conclude that in this regime (for  $18 \leq N \leq 22$ ) stable states along the three branches  $B_0$ ,  $B_1$  and  $B_{-1}$  coexist. This regime corresponds to zone 2 of Fig. 2 where the experimental strain presents a damped oscillatory behavior. This oscillatory behavior is due to the contribution of the  $B_{-1}$  branch islands. As mentioned earlier, configurations corresponding to branch  $B_{-1}$  are stable for  $N = 18, 20$  and  $N \geq 22$ , but only meta-stable for  $N = 19$  and 21. When stable, they have a strong negative contribution to the average island strain, which leads in the experimental data in Fig. 2 to the abrupt decrease of the strain at  $N = 18, 20$  and 22. The strain increases at  $N = 19$  and  $N = 21$  because for these islands sizes, compressively strained configurations corresponding to branch  $B_{-1}$  are meta-stable, and thus not observed in the real system. For  $N > 22$ , branch  $B_{-1}$  becomes stable so that the average strain tends to zero on the experimental curve (Fig. 2) as a result of the positive contributions of branch  $B_0$  and  $B_1$  configurations and the negative contribution of branch  $B_{-1}$  configurations.

Beside the qualitative agreement between the experimental results and the prototype model highlighted above, we notice that the value of  $\eta = 4.66$  (fitted to obtain the stability of branches  $B_1$  (at  $N \geq 10$ ) and  $B_{-1}$

(at  $N \geq 18$ ) can also provide a rough estimate of the potential depth  $w$  which corresponds to the strength of the chemical bonds at the Ge/STO interface. From the macroscopic elasticity of bulk Ge and geometric considerations we obtain (see [33])  $w \simeq 0.3$  eV, which is a realistic value for the depth of the Ge-O interaction potential.

Despite the simplicity of the one-dimensional FK model there is *a priori* surprisingly good qualitative agreement with the experimental data. For  $N$  in the experimental range and  $P$  provided by the real (110)Ge(001)|| (100)STO(001) epitaxy relation, a single parameter (namely  $\eta$ ) accounting for the competition between the elasticity of the chain and elastic-chain/substrate interaction provides the broad spectrum of experimental evidence. We explain this by noticing that: (i) Through one-dimensional, the FK model is quite well-adapted to describe the three-dimensional Ge/STO interface. Relaxation at this interface is expected to occur by the formation of an array of Lomer-Cottrell dislocations, as observed for the GaSb/GaAs [13] or the InP/STO [21] system. In this configuration, the entire interface can be considered as a regular lattice of one-dimensional atomic rows, each one having the same atomic configuration described using a one-dimensional FK approach; (ii) The FK model used here only provides information on interfacial Ge atoms. However, atoms of the Ge island volume provide a significant contribution to the experimental average strain. Globally, this volumetric strain is all the more important as the island aspect ratio is large, and tends to reduce the amplitude of the strain since the Ge lattice parameter is expected to approach its bulk value far from the interface. However, only a narrow dispersion of island size will conserve the oscillatory behavior of the model, suggesting that island size dispersion is limited in the early stages of the epitaxial growth of Ge on STO. (iii) The sinusoidal interface potential used here, which is the original simplest periodic interaction, does not describe realistically the Ge/STO interaction and a better quantitative description would require a more realistic potential.

In conclusion, we have reported a new interface accommodation mechanism for weakly interacting epitaxial systems. Despite a moderate lattice mismatch, the weak interaction between the substrate and the deposit promotes very early dislocation formation so that, excepting the first stages of the epitaxial process, the deposit material is strain-free (except for interface-localized dislocations). We also show that the observed interface accommodation mechanism is well captured by the simplest one-dimensional prototype, namely the Frenkel-Kontorova model, assuming a weak elastic-chain/substrate interaction. The specific accommodation mode reported here opens new perspectives for the epitaxial growth of highly dissimilar systems and for the extension of the application field of heteroepitaxial processes.

We wish to acknowledge financial support from the Na-



tional Research Agency (ANR) under the COMPHETI ANR-09-NANO-013-01 project.

---

\* Electronic address: danescu@ec-lyon.fr

- [1] F. C. Frank and J. H. van der Merwe, Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences **198**, 205 (1949).
- [2] J. Matthews and A. Blakeslee, Journal of Crystal Growth **27**, 118 (1974), ISSN 0022-0248.
- [3] S. Guha, A. Madhukar, and K. C. Rajkumar, Applied Physics Letters **57**, 2110 (1990).
- [4] R. Gatti, A. Marzegalli, V. A. Zinovyev, F. Montalenti, and L. Miglio, Phys. Rev. B **78**, 184104 (2008).
- [5] F. K. LeGoues, M. C. Reuter, J. Tersoff, M. Hammar, and R. M. Tromp, Phys. Rev. Lett. **73**, 300 (1994).
- [6] A. Marzegalli, V. A. Zinovyev, F. Montalenti, A. Rastelli, M. Stoffel, T. Merdzhanova, O. G. Schmidt, and L. Miglio, Phys. Rev. Lett. **99**, 235505 (2007).
- [7] J. Woltersdorf, Thin Solid Films **85**, 241 (1981), ISSN 0040-6090.
- [8] J. Matthews, Surface Science **31**, 241 (1972), ISSN 0039-6028.
- [9] G. Renaud, A. Barbier, and O. Robach, Phys. Rev. B **60**, 5872 (1999).
- [10] C.-M. Wang, T. C. Kaspar, V. Shutthanandan, A. G. Joly, and R. J. Kurtz, Acta Materialia **59**, 4274 (2011), ISSN 1359-6454.
- [11] W. Vervisch, C. Mottet, and J. Goniakowski, The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics **24**, 311 (2003), ISSN 1434-6060, 10.1140/epjd/e2003-00179-4.
- [12] D. K. Satapathy, V. M. Kaganer, B. Jenichen, W. Braun, L. Däweritz, and K. H. Ploog, Phys. Rev. B **72**, 155303 (2005).
- [13] J. M. Kang and A. Rocher, Philosophical Magazine Letters **70**, 363 (1994).
- [14] J. Cheng, T. Aviles, A. E. Akra, C. Bru-Chevallier, L. Largeau, G. Patriarche, P. Regreny, A. Benamrouche, Y. Robach, G. Hollinger, et al., Applied Physics Letters **95**, 232116 (pages 3) (2009).
- [15] B. Gobaut, J. Penuelas, J. Cheng, A. Chettaoui, L. Largeau, G. Hollinger, and G. Saint-Girons, Applied Physics Letters **97**, 201908 (2010).
- [16] K. Eisenbeiser, R. Emrick, R. Droopad, Z. Yu, J. Finder, S. Rockwell, J. Holmes, C. Overgaard, and W. Ooms, IEEE Electron Device Letters **23**, 300 (2002).
- [17] R. Baudoing-Savois, M. D. Santis, M. Saint-Leger, P. Dolle, O. Geaymond, P. Taunier, P. Jeantet, J. Roux, G. Renaud, A. Barbier, et al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **149**, 213 (1999), ISSN 168-583X.
- [18] T. Ohnishi, K. Shibuya, M. Lippmaa, D. Kobayashi, H. Kumigashira, M. Oshima, and H. Koimura, Applied Physics Letters **85**, 272 (2004).
- [19] R. A. McKee, F. J. Walker, and M. F. Chisholm, Phys. Rev. Lett. **81**, 3014 (1998).
- [20] C. Merckling, G. Saint-Girons, C. Botella, G. Hollinger, M. Heyns, J. Dekoster, and M. Caymax, Applied Physics Letters **98**, 092901 (pages 3) (2011).
- [21] G. Saint-Girons, J. Cheng, P. Regreny, L. Largeau, G. Patriarche, and G. Hollinger, Phys. Rev. B **80**, 155308 (2009).
- [22] L. Largeau, J. Cheng, P. Regreny, G. Patriarche, A. Benamrouche, Y. Robach, M. Gendry, G. Hollinger, and G. Saint-Girons, Applied Physics Letters **95** (2009).
- [23] L. Largeau, G. Patriarche, G. Saint-Girons, G. Delhaye, and G. Hollinger, Applied Physics Letters **92**, 031904 (pages 3) (2008).
- [24] J. Frenkel and T. Kontorova, Phys. Z. Sowjet. **13** (1938).
- [25] Y. K. O.M. Braun, *The Frenkel-Kontorova Model; Concepts, Methods and Applications*, Texts and Monographs in Physics (Springer Verlag, 2004), ISBN 3-540-40771-5.
- [26] L. Huang, C. Z. Wang, M. Z. Li, and K. M. Ho, Phys. Rev. Lett. **108**, 026101 (2012).
- [27] O. M. Braun, T. Dauxois, M. V. Paliy, and M. Peyrard, Phys. Rev. Lett. **78**, 1295 (1997).
- [28] F. Bocquet, L. Nony, S. C. B. Mannsfeld, V. Oison, R. Pawlak, L. Porte, and C. Loppacher, Phys. Rev. Lett. **108**, 206103 (2012).
- [29] O. M. Braun, A. R. Bishop, and J. Röder, Phys. Rev. Lett. **79**, 3692 (1997).
- [30] R. B. Griffiths and W. Chou, Phys. Rev. Lett. **56**, 1929 (1986).
- [31] S. R. Sharma, B. Bergersen, and B. Joos, Phys. Rev. B **29**, 6335 (1984).
- [32] Y. Braiman, J. Baumgarten, J. Jortner, and J. Klafter, Phys. Rev. Lett. **65**, 2398 (1990).
- [33] S. Material (????).
- [34] M. P. T. Dauxois, *Physics of Solitons* (Cambridge University Press, 2006), ISBN 9780521854214.
- [35] One Ge ML corresponds to 0.142 nm, *i.e.*, one fourth of the lattice parameter at the growth temperature.
- [36] For a detailed presentation of the model and its applications see monographs [25], [34]

## ***In situ* X-ray scattering investigations of the Vapour-Liquid-Solid growth of Si nanowires on Si(111) substrates**

*T. Zhou, V. Cantelli and G. Renaud*

### **Objective and expected results:**

The aim of the proposal was to provide the first *in situ* measurements in reciprocal space of the Si nanowire (NW) growth by UHV-CVD, from the very early stages of eutectic formation, to the end of the entire growth process.

We expected, with the combination of *in situ* GIXD (Grazing Incidence X-ray Diffraction) and GISAXS (Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering), to not only confirm what has been previously reported by TEM measurements, but also to find out what is missing, especially about what is happening in the early stage of growth, the duration of which is rather short thus making it impossible to be studied by any *ex situ* techniques.

### **Results and conclusions of the study:**

1. The main objective of the experiment has been achieved. As a matter of fact, not only were we able to follow the growth by applying alternatively the two techniques, but in addition, we observed a very peculiar behaviour in the early stage of growth (see Fig. 1).

With GISAXS, we first observed a sudden change in the aspect ratio (contact angle) of the liquid catalyst as soon as the precursor gas was introduced into the growth chamber. This is probably due to the increase of Si percentage in the liquid alloy during the supersaturation process.

The supersaturation process might be partially or solely responsible for the so called incubation time which manifests itself as a characteristic delay between the beginning of the injection and the onset of the NW growth. In our case, the incubation time, which varies from tens of seconds to several minutes depending on the growth condition, was measured by conducting the same diffraction scan on a Si Bragg peak or by a time scan at the foot of a peak.

Under appropriate growth conditions, the size distribution of the NWs could be narrow enough to give rise to an observable NW size modulation during GIXD measurements. The result is a gradually decreasing value in direct space from 230nm to 150nm, which can be explained by the initial growth of the larger NW base and the subsequent growth of the smaller NW body.

Meanwhile, GISAXS measurements reveal some strange faceting features during the formation of the NW base, which has to our knowledge never been reported before. A detailed explanation requires further analysis of the current data and more precise measurements in the future.

Once the NW growth begins, the NW length can be tracked by analysing the length modulation in GISAXS measurements. This is, however, possible only until about 200 nm as the resolution of the GISAXS is limited by the divergence of the beam perpendicular to the sample.

Finally, the well-known sawtooth faceting was observed by both GISAXS and GIXD.

Fig. 2 shows the result of a typical growth with different levels of magnification where we observe long straight and well faceted NWs grown on large surface area.

Future improvement will focus on

(i) A modified way of sample preparation to increase the yield after E-beam patterning.

(ii) Alternatively, we will try to apply the use of nano-colloidal gold as catalyst thanks to our new collaborators at the CEA laboratory (CEA/INAC/SiNaPs)

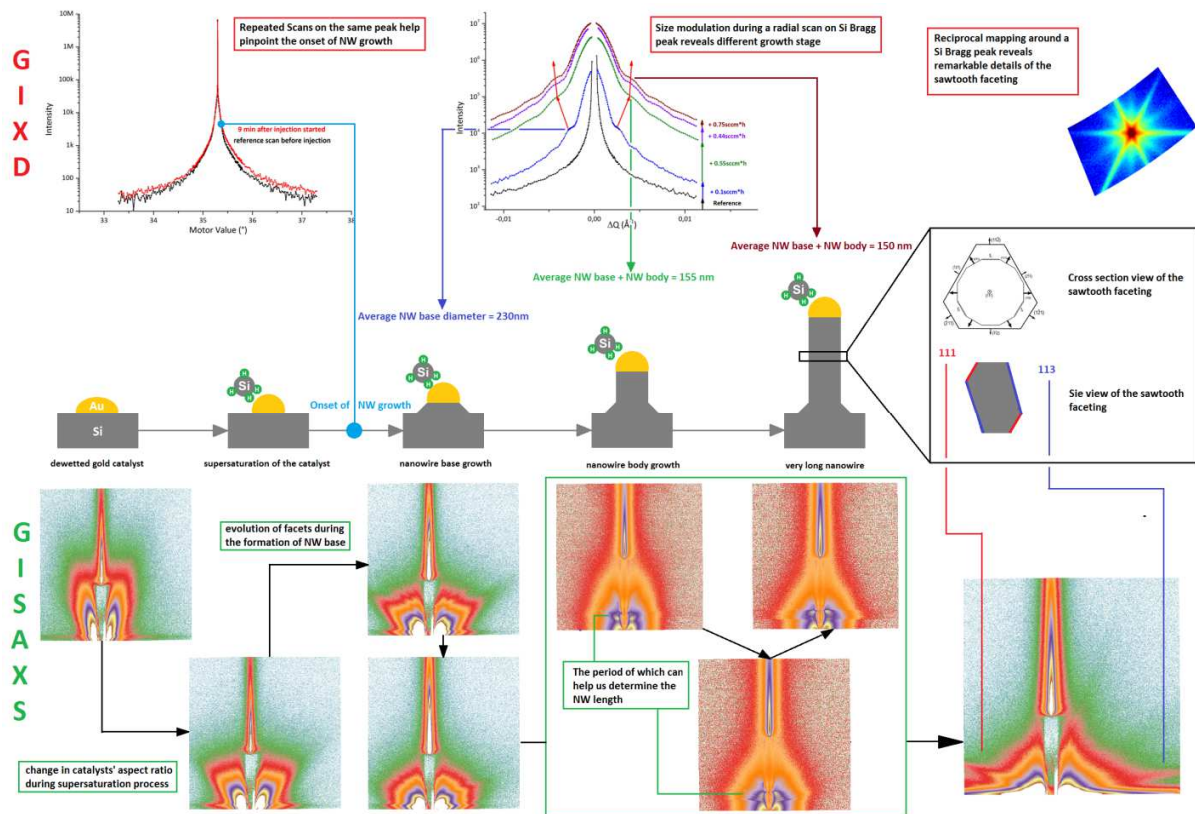


Figure : GIXD and GISAXS measurements of the VLS growth of Si NWs on Si(111) substrate by UHV-CVD

3. The third objective was also achieved.

Much as expected, changing the flow rate seems to affect only the growth speed while changing the growth temperature also affects the mean NW size as a result of increasing level of catalyst agglomeration at higher temperatures.

One final thing worth mentioning is the use of an inert gas (Ar in our case) to suppress catalyst agglomeration. While it appears that lower pressure ( $10^{-5}$  mbar) has no effect at all (catalyst diameter  $\sim 150$ nm after 10min annealing at  $550^{\circ}\text{C}$ ), more elevated Ar pressure ( $>10^{-4}$  mbar) seems to be capable of limiting the catalyst diameter to less than 50nm.

The use of elevated pressure to suppress surface diffusion is already known, but the resulted GIXD measurements is rather interesting (Fig. 3). We clearly distinguish two cases, the one with twin-tower shoulders and the one with just moderate modulation. In the former case, the maxima of the interference function are situated far away from the Bragg position as a result of small inter-NW distance. The steep interference function thus dominates when calculating the structure factor. In the latter case, the distance between NW sites are relatively large, the maxima of the interference function are therefore close to the Bragg position, leaving an almost constant tail aside thus rendering the entire size modulation in the form factor to be visible.

It is worth noting that part of the small NWs ceased to grow later during the injection (confirmed by SEM images), which explains the disappearance of the twin-tower shoulders in the later stage of growth (black curve, case #1).

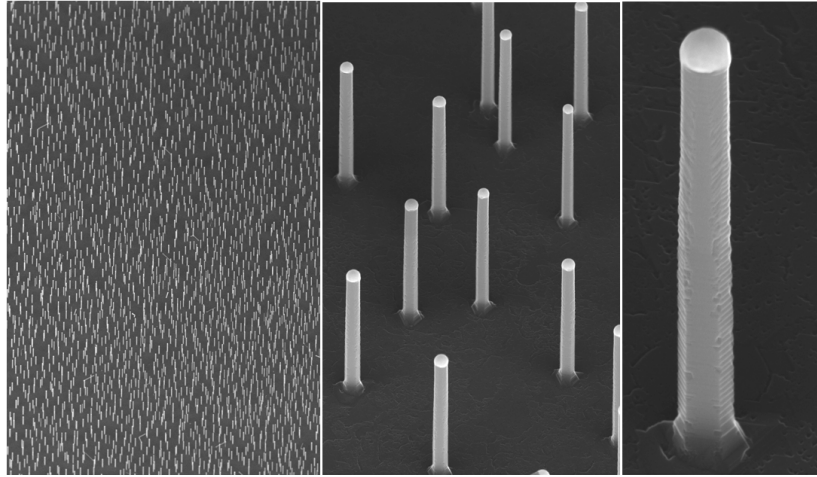
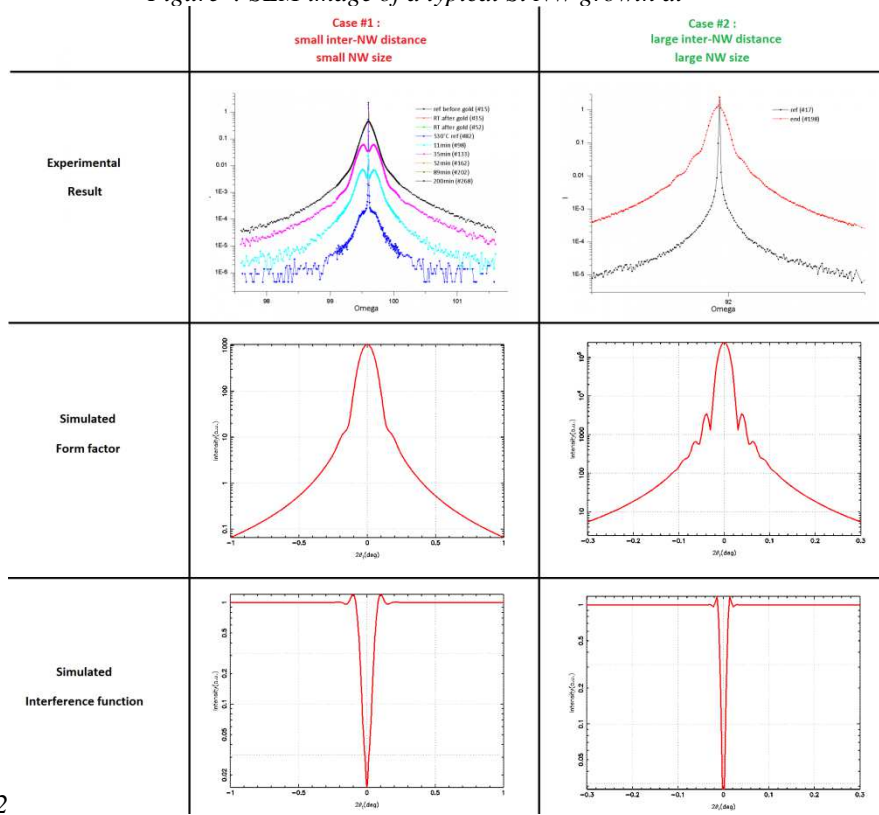


Figure : SEM image of a typical Si NW growth at



BM32

Figure : GIXD measurements on samples with and without the presense of Ar ( $>1e-4$  mbar)

# Kinetics of dewetting of Germanium on Silicon dioxide

Frédéric Leroy, Thibault Passanante, Fabien Cheynis, Pierre Müller  
CINaM-CNRS, UMR 7325, Campus de Luminy, Marseille, France

## Introduction

When metastable thin films are annealed at sufficiently high temperature, they may agglomerate to form an assembly of 3D nanostructures. Several *ex situ* analysis of the morphology of dewetted Si/SiO<sub>2</sub> (Silicon On Insulator, SOI) and Ge/SiO<sub>2</sub> (Germanium On Insulator, GeOI) thin films have been performed. However there is a lack of *in situ* study and the complex kinetic evolution of the dewetted area is not known in particular for Ge/SiO<sub>2</sub>. Our main goal was to measure by GISAXS, *in situ* and in real time the dynamics of dewetting of Ge/SiO<sub>2</sub> at different temperatures and film thicknesses.

## Sample preparation

All samples have been obtained from (001) GeOI wafers, fabricated by the SmartCut™ process at CEA-Léti. The initial thickness of the Ge film is about 40 nm. The samples are *ex situ* chemically cleaned, introduced in ultra high vacuum ( $P \sim 10^{-10}$  Torr) and then degazed at 600°C during several hours. To control the film thickness we have performed ion bombardment (Ar<sup>+</sup>, 1keV, 2μA) at room temperature. The film thickness could be monitored *in situ* by measuring the periodicity of the Pendelossung fringes of the (02L) truncation rod. Typical thicknesses from 6 nm to 40 nm have been achieved.

After ion bombardment, the sample is again annealed at 600°C during 1 hour to heal the defects induced by the ion bombardment and reach a perfect crystalline state as controlled by the width of the Ge diffraction peak.

X-ray Diffraction measurements around Bragg reflexion (022) are shown in figure 1. The Pendelossung fringes before ion bombardment shows that the initial thickness of the Ge film is 41.5 nm as deduced from the oscillation periodicity of the diffracted intensity. In inset is shown an example of final thickness (23.5 nm) after recrystallisation by annealing.

## GISAXS Methodology:

The evolution of the morphology of the Ge film during dewetting has been studied *in situ* by GISAXS. A typical sequence of 3 GISAXS patterns (X-ray incident beam along [110]) is reported in Fig 2. Before dewetting the diffuse scattering pattern is characteristic of a flat surface. Then the dewetting process gives birth to scattering rods at precise angles with

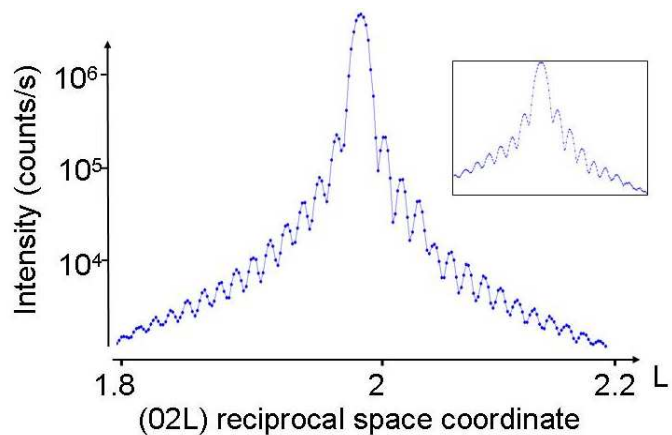


Fig.1 : Oscillations of intensity around Bragg reflection (022). The Pendelossung fringes along (02L) crystal truncation rod give access to the thickness of the film. The initial thickness is 41.5nm. In inset is shown the same measurements after ion bombardment (23.5nm).

respect to the normal to the surface. This indicates that the germanium film agglomerates into oriented and faceted Ge nanostructures. A complete analysis of several GISAXS patterns obtained for various azimuth shows that the main facets are (113), (111), (15 3 23) and (311). All these facets belong to the Ge equilibrium shape.

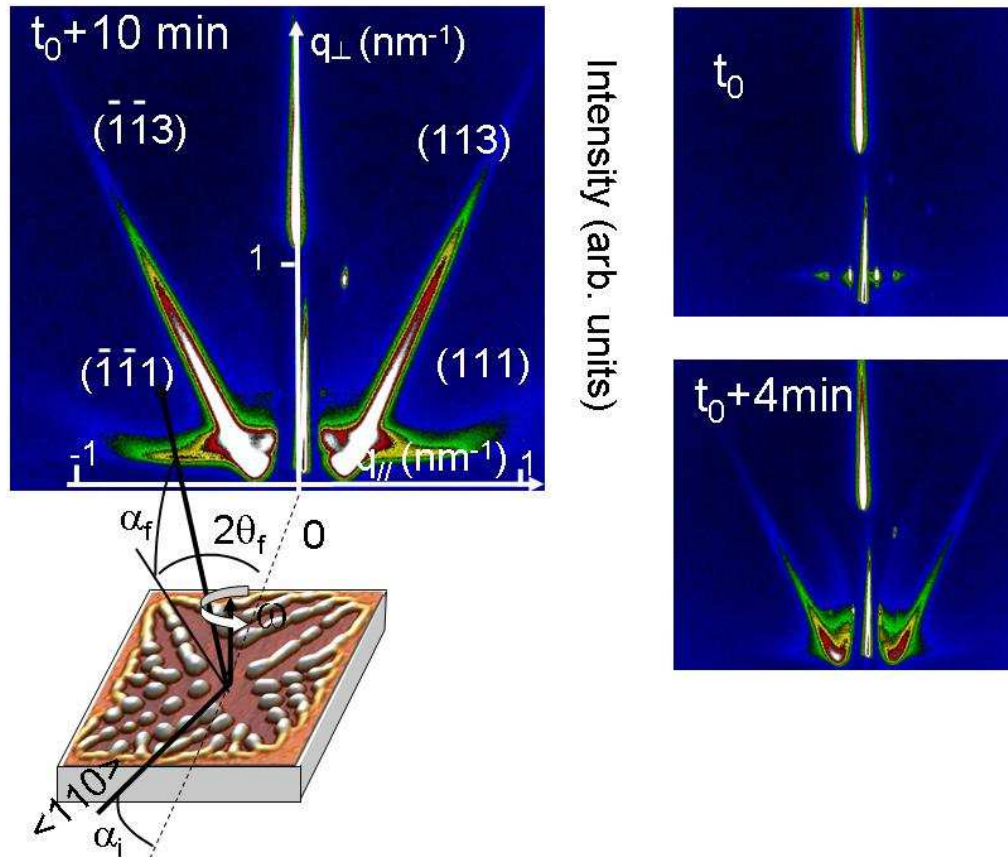


Fig.2 Left: GISAXS principle and experimental patterns from the dewetting of a 32 nm thick Ge/SiO<sub>2</sub> thin film at 870°C. Right (top): Initial GISAXS pattern at  $t_0$ ,  $t_0+4\text{min}$  (right bottom) and  $t_0+10\text{min}$  (left, complete dewetting). We clearly observe the diffuse scattering rods arising from (113) and (111) facets. The signal is rapidly increasing during the dewetting process.

We know from LEEM experiments that, as for Si/SiO<sub>2</sub>, the Ge dewetting mechanism proceeds *via* void nucleation then growth with shedding of 3D Ge nanostructures that keep constant size and shape during dewetting. Thus the diffuse scattering rods intensity arising from a facet is proportional to the number of Ge nanostructures at the surface. Therefore the GISAXS intensity versus time allows us obtaining the evolution of the fraction of the dewetted area.

## Kinetics of Ge agglomeration

### Kinetics of dewetting versus film thickness

Figure 3 shows the diffuse scattering intensity coming from the (113) facets versus dewetting time. The normalized intensity evolution has been obtained for several Ge thicknesses (accurately measured from the Pendellosung fringes). All measurements have been done at the same dewetting temperature ( $T=750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

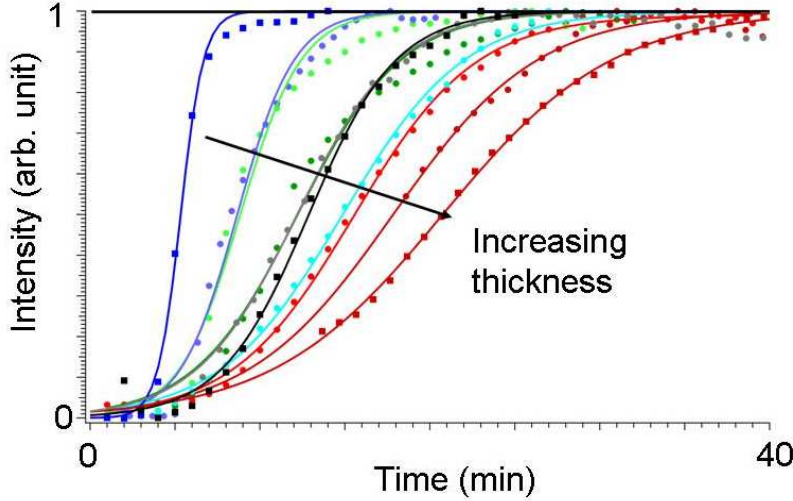


Fig.3. GISAXS normalized intensity extracted from the diffuse scattering intensity arising from (113) facets. The intensity increases as function of time as dewetting proceeds. The S shape of the intensity profile gives access to the dewetting kinetics for different film thicknesses (6 nm – 41 nm)

Since the dewetting proceeds *via* simultaneous nucleation of many dewetted zones (see Fig 4), the total dewetted area increases first quadratically (constant dewetting fronts velocity) Then, at late stages, the total dewetted area increases more slowly due to the coalescence of neighboured dewetting areas until complete dewetting and saturation of the GISAXS intensity. All intensity curves have thus a S shape. In Fig. 4 is depicted a typical schematic drawing of dewetted zones for tow consecutive times and two experimental LEEM snapshots illustrating this behaviour. To analyse the S shape of the GISAXS intensity evolution we have analytically described the fractional dewetted area  $\theta(t)$  within the framework of the so-called Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami model (KJMA model).

(i) For uncorrelated dewetting zones that nucleate simultaneously, the fraction of dewetted area may be written  $\theta_{sim}(t) = 1 - \exp(-4N_0 v^2 t^2)$  where  $N_0$  is the nucleation density of dewetted zones and  $v$  the dewetting front velocity.

(ii) For uncorrelated dewetting zones that nucleate with a constant rate during the whole dewetting process, the KJMA model leads to  $\theta_{rate}(t) = 1 - \exp(-4J_0 v^2 t^3)$  where now  $J_0$  is the nucleation rate.

As we could measure from LEEM the dewetting front velocity  $v$  and observe that the nucleation process occurs simultaneously we have deduced from GISAXS the nucleation density as function of Ge film thickness. We have shown that it is roughly constant independent ( $\sim 10^{-4} \mu\text{m}^{-1}$ ) of the film thickness within the range of 6-40nm which is an indication for heterogeneous nucleation of dewetted zones with no activation barrier.

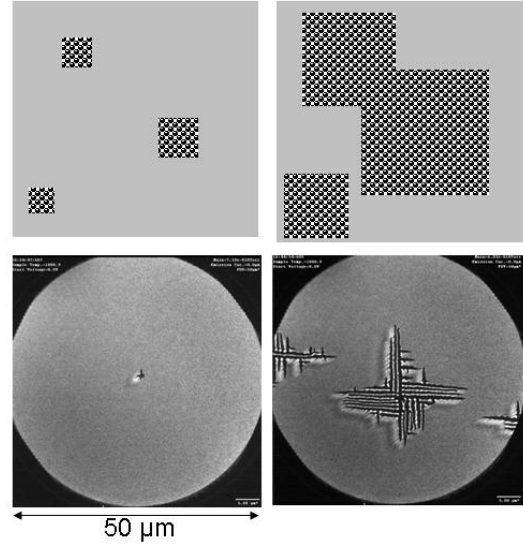


Fig.4. Top: Schematic drawing of the dewetted area considering square shape void opening in the film. Bottom: 2 LEEM snapshots of Ge dewetting. The last image shows different dewetting zones just before coalescence.

## Kinetics of dewetting versus temperature

Figure 5 shows the GISAXS intensity arising from (113) facets versus time recorded at three different temperatures ( $33 \pm 2$  nm thick Ge films). For the highest temperatures the stationary state is followed by a weak intensity decrease that originates from a slow shape evolution towards equilibrium of the formed nanostructures after dewetting that does not occur at lower temperatures. The intensity curves have been fitted assuming a simultaneous nucleation of the dewetting zones. From this analysis we can estimate, by an Arrhenius plot, the activation energy of the dewetting process:  $1.9 \pm 0.3$  eV.

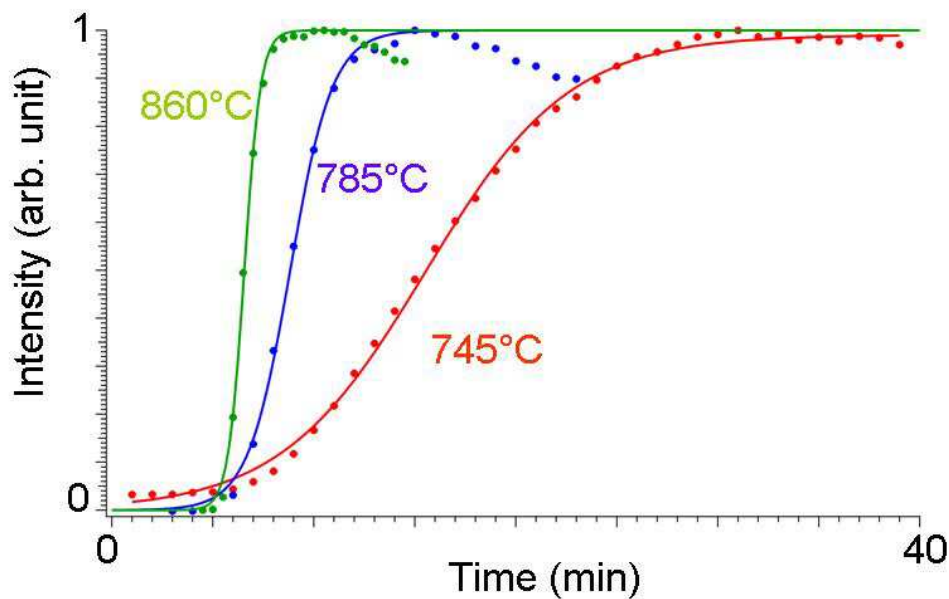


Fig.5 Graph of the evolution of the normalized GISAXS intensity of (113) facets. The normalized intensity is equal to the dewetted area fraction. Three different temperatures are plotted (745°C, 785°C and 860°C).

## 3 Publications

### 3.1 Synthèse

Nombre de publications (avec comité de lecture) par année

2012	22
2011	25
2010	16

Articles publiés depuis trois ans (2010-2012) classés par leur facteur d'impact (>2) sur les cinq dernières années:

Nature	36.2	1
--------	------	---



Acta Cryst. A	30.6	1
Nano Letters	13.5	1
Proc. Nat. Acad. Sci. USA	10.5	1
Chem. Comm.	6.1	1
J. Appl. Cryst.	5.7	3
Elect. Comm.	5.2	1
J. Phys. Chem	5	3
Faraday Disc.	4.7	1
Acta Mater.	4.2	3
Nanotechnology	4	2
Appl. Phys. Lett.	3.8	4
Phys. Rev. B	3.4	12
J. Elect. Soc.	2.8	2
J. Appl. Phys.	2.2	6
EuroPhys. Lett.,	2.1	1
J. Nucl. Mat.	2	1
Eur. Phys. J. E	2	1

### 3.2 Liste des publications, thèses et conférences (2010-2012)

Les publications relatives à l'utilisation de BM32 sur la période 2009-2012 sont classées par année et par ordre décroissant du facteur d'impact de la revue.

[] facteur d'impact de la revue au 15/11/2011

() nombre de citations de l'article au 15/11/2011

#### 2012

[30.6] *A tunable multi-color "rainbow" filter for improved stress and dislocation field mapping in polycrystals using x-ray Laue microdiffraction*

O. Robach, J.-S. Micha, O. Ulrich, O. Geaymond, O. Sicardy, J. Haertwig, F. Rieutord  
accepted in Acta Cryst A

[10.5] *Interactions in supported bilayers from weak electrostatic repulsion to high osmotic pressure*

A. Hemmerle, L. Malaquin, T. Charitat, S. Lecuyer, G. Fragneto and J. Daillant  
accepted in Proc. Nat. Acad. Sciences USA

[6.1] *From metastable to stable modifications—in situ Laue diffraction investigation of diffusion processes during the phase transitions of  $(GeTe)_nSb_2Te_3$  ( $6 \leq n \leq 15$ ) crystals*

M. N. Schneider, X. Biquard, C. Stiewe, T. Schröder, P. Urban and O. Oeckler  
Chemical Communication **48** (16) 2192-2194 (2012)

[5.7] *Strains in light ion implanted polycrystals: influence of grain orientation*

A. Richard, H. Palancher, E. Castelier, J. S. Micha, M. Gamaleri, G. Carlot, H. Rouquette, P. Goudeau, G. Martin, F. Rieutord, J. P. Piron and P. Garcia  
J. Appl. Cryst. **45** 826-833 (2012)

- [5.7] *Multi scale measurements of residual strains in stabilized zirconia layer*  
J. Villanova, C. Maurice, J.-S. Micha, P. Bleuët, O. Sicardy and R. Fortunier  
J. Appl. Cryst. **45** (4) p 826-833. (2012)
- [5.0] *CO-Induced Scavenging of Supported Pt Nanoclusters: A GISAXS Study*  
N. Chaabane, R. Lazzari, J. Jupille, G. Renaud, and E. A. Soares  
J. Phys. Chem. C, **116**, 23361-23370 (2012)
- [4.2] (1) *Expected and unexpected plastic behavior at the micron scale: An in situ Laue tensile study*  
C. Kirchlechner, P.J. Imrich, W. Grosinger, M.W. Kapp, J. Keckes, J.S. Micha, O. Ulrich, O. Thomas, S. Labat, C. Motz, and G. Dehm  
Acta Mater. **60**(3) 1252-1258 (2012)
- [3.8] *In situ study of self-assembled GaN nanowires nucleation on Si(111) by plasma-assisted molecular beam epitaxy*  
K. Hestroffer, C. Leclere, V. Cantelli, C. Bougerol, H. Renevier and B. Daudin  
Appl. Phys. Lett. **100** (21) 212107 (2012)
- [3.4] *Interface-driven phase separation in multifunctional materials: The case of the ferromagnetic semiconductor GeMn*  
E. Arras, F. Lançon, I. Slipukhina, É. Prestat, M. Rovezzi, S. Tardif, A. Titov, P. Bayle-Guillemaud, F. d'Acapito, A. Barski, V. Favre-Nicolin, M. Jamet, J. Cibert, and P. Pochet  
Phys. Rev. B **85**, 115204 (2012)
- [3.4] *Chemically ordered MnPt ultrathin films on Pt(001) substrate: Growth, atomic structure, and magnetic properties*  
M. M. Soares, M. De Santis, H. C. N. Tolentino, A. Y. Ramos, M. El Jawad and Y. Gauthier  
Phys. Rev. B **85**, 205417 (2012)
- [3.4] *Epitaxial orientation changes in a dewetting gold film on Si(111)*  
R. Daudin, T. Noguaret, T.-U. Schüllli, N. Jakse, A. Pasturel and G. Renaud  
Phys. Rev. B **86**, 094103 (2012)
- [3.4] *Dynamics, anisotropy, and stability of silicon-on-insulator dewetting fronts*  
F. Leroy, F. Cheynis, T. Passanante, and P. Müller  
Phys. Rev. B **85**, 195414 (2012) and erratum **85** 239901 (2012)
- [2.2] *Measurement of bonding energy in an anhydrous nitrogen atmosphere and its application to silicon direct bonding technology*  
F. Fournel, L. Contini, C. Morales, J. Da Fonseca, H. Moriceau, F. Rieutord, A. Barthelemy and I. Radu  
J. Appl. Phys. **111** (10) 104907 (2012)
- [2.2] *Structural and optical analyses of GaP/Si and (GaAsPN/GaPN)/GaP/Si nanolayers for integrated photonics on silicon*  
T. Nguyen Thanh, C. Robert, W. Guo, A. Letoublon, C. Cornet, G. Elias, A. Ponchet, T. Rohel, N. Bertru, A. Balocchi, O. Durand, J.-S. Micha, M. Perrin, S. Loualiche, X. Marie and A. Le Corre  
J. Appl. Phys. **112**, 053521 (2012)
- [2.2] *Low temperature direct bonding mechanisms of tetraethyl orthosilicate based silicon oxide films deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition*  
C. Sabbione, L. Di Cioccio, L. Vandroux, J.-P. Nieto, and F. Rieutord  
J. Appl. Phys. **112**, 063501 (2012)

[1.4] *Investigation of reversible plasticity in a micron-sized, single crystalline copper bending beam by X-ray  $\mu$ Laue diffraction*

C. Kirchlechner, W. Grosinger, M.W. Kapp, P.J. Imrich, J.-S. Micha, O. Ulrich, J. Keckes, G. Dehm and C. Motz

Philosophical Magazine **92** (25-27), p 3231-3242 (2012)

[1.4] *Advances in martensitic transformations in Cu-based shape memory alloys achieved by in situ neutron and synchrotron X-ray diffraction methods*

B. Malard, P. Sittner, S. Berveiller, E. Patoor

Compt. Rend. Physique **13** (2012) 280–292

[1.2] *Low temperature direct bonding: an attractive technique for heterostructures build-up*

H. Moriceau, F. Rieutord, F. Fournel, C. Moulet, L. Libralesso, P. Gueguen, R. Taibi and C. Deguet  
Microelectronics Reliability **52** (2) p 331-341 (2012)

[1.2] *Growth and dewetting of gold on Si(1 1 1) investigated in situ by grazing incidence small angle x-ray scattering*

R. Daudin, C. Revenant, G. Davi and G. Renaud

Physica **E 44**, 1905 (2012)

[1.1] *Si exfoliation by MeV proton implantation*

C. Braley, F. Mazen, A. Tauzin, F. Rieutord, C. Deguet and E. Ntsoenzok

Nucl. Instr. Methods B **277** p 93-97 (2012)

[1.1] *Smart Cut™: review on an attractive process for innovative substrate elaboration*

H. Moriceau, F. Mazen, C. Braley, F. Rieutord, A. Tauzin, and C. Deguet,

Nucl. Instrum. Meth. B **277**, p 84-92 (2012)

[1.1] *Thermal bump removal of a Crystal Monochromator by designing an optimal shape*

J.-S. Micha, O. Geaymond, F. Rieutord

4th international workshop on Metrology for X-ray Optics, Mirror Design, and Fabrication

Barcelona, 4th to 6th July 2012

accepted in Nucl. Instrum. Meth. A

*Laue microdiffraction on BM32 at ESRF*

Robach, O., Kirchlechner, C., Micha, J.-S., Ulrich, O., Biquard, X., Geaymond, O., Castelnaud, O., Bornert, M., Petit, J., Berveiller, S., Sicardy, O., Villanova, J., and Rieutord, F.

in Strain and dislocation gradients from diffraction (2012)

Imperial College Press and World Scientific Publishing.

R. Barabash and G. Ice editors

*Combining Laue microdiffraction and digital image correlation for improved measurements of the elastic strain*

*field with micrometer spatial resolution*

J. Petit, M. Bornert, F. Hofmann, O. Robach, J.-S. Micha, O. Ulrich, C. Le Bourlot, D. Faurie, A.M.

Korsunsky and O. Castelnaud

Procedia IUTAM **4** (2012) 133 – 143

*Coherent integration of photonics on silicon through the growth of nanostructures on GaP/Si*

Thanh, TN ; Robert, C ; Cornet, C; Guo, W ; Letoublon, A ; Perrin, M ; Bertru, N ; Even, J ; Chevalier, N ; Folliot, H; Loualiche, S ; Ponchet, A ; Elias, G; Micha, JS; Durand, O ; Le Corre, A

Quantum Sensing and Nanophotonic devices IX Book Series: Proceedings of SPIE 8268 , 82681H (2012)

*First stages of hydrogen implantation in silicon*

F. Rieutord, F. Mazen, J. D. Penot, L. Bilteanu, J. P. Crocombette, V. Vales, V. Holy, and L. Capello  
Appl. Phys. Lett. Submitted (2012)

*Nanostructures observed by surface sensitive x-ray scattering and highly focused beams*  
T. Schüllli, V. Favre-Nicolin, M.-I. Richard and G. Renaud,  
book chapter submitted in „Characterization of Semiconductor Heterostructures and  
Nanostructures“, C. Lamberti ed.; second edition.

*New Interface Accommodation Mechanism for Weakly Interacting Epitaxial Systems*  
A. Danescu, B. Gobaut, J. Penuelas, G. Grenet, V. Favre-Nicolin, N. Blanc, T. Zhou, G.  
Renaud, and G. Saint-Girons  
Submitted to Phy. Rev. Lett.

Local deformations and incommensurability of high quality epitaxial graphene on a weakly  
interacting transition metal  
N. Blanc, J. Coraux, C. Vo-Van, A. T. N'Diaye, O. Geaymond, and G. Renaud  
Submitted to Phys. Rev. B

Point defect-induced strains in epitaxial graphene  
N. Blanc, F. Jean, A. Krasheninnikov, G. Renaud and J. Coraux  
Submitted to Nano Letters

*Propriétés structurales de surfaces, interfaces et nanostructures étudiées à l'aide des rayons  
X*  
G. Renaud  
Submitted to Reflets de la Physique

### **Thèses :**

Mathieu GUERAIN , Université de La Rochelle , 05 Octobre 2012, Sciences des Matériaux  
*Contribution à l'étude des mécanismes de relaxation de contraintes dans les films de  
chromine formés sur Ni-30Cr et Fe-47Cr : approche multi-échelle par spectroscopie  
Raman et microdiffraction Synchrotron*

Gael DAVEAU, Ecole Centrale Paris, 19 septembre 2012, Mécanique et Matériaux  
*Interaction dislocations - joints de grains en déformation plastique monotone : étude expérimentale et  
modélisations numériques*

Axel RICHARD, Université de Poitiers, 22 Novembre 2012,  
*Etude par diffraction des rayons X des déformations induites par irradiation/implantation d'ions dans  
le dioxyde d'uranium*

Jean-Claude BASTIEN  
*Étude des matériaux à changement de phase pour application dans le domaine des PCRAM*

Audrey BASTARD  
*Analyse théorique et physique de matériaux pour application aux Mémoires à Changement de Phases  
(PCRAM)*

Rémi DAUDIN, CEA-Grenoble INAP/SP2M, Février 2012  
*“Formation and supercooling of AuSi eutectic droplets on Si substrates: an in-situ study using  
synchrotron radiation”*

## 2011

- [13.8] (5) *M-plane core-shell InGaN/GaN multiple-quantum-well on GaN wires for electroluminescent device*  
R. Koester, J. S. Hwang, D. Salomon, X. Chen, C. Bougerol, J.-P. Barnes, D. Le Si Dang, L. Rigutti, M. Tchernycheva, C. Durand and J. Eymery  
Nano Letters **11**, p 4839-4845 (2011)
- [5.7] (4) *Full local elastic strain tensor from Laue microdiffraction: simultaneous Laue pattern and spot energy measurement*  
O. Robach, J.-S. Micha, O. Ulrich and P. Gergaud  
J. Appl. Cryst.. **44** p 688–696 (2011)
- [5.2] (1) *In situ grazing-incidence X-ray diffraction during electrodeposition of birnessite thin films: Identification of solid precursors*  
M. Ndjeri, S. Peulon, M.L. Schlegel, A. Chaussé  
Electrochem. Commun. **13**, (5) p 491-494 (2011)
- [5.0] (12) *Size and Catalytic Activity of Supported Gold Nanoparticles: An in operando Study During CO Oxidation*  
I. Laoufi, M.-C. Saint-Lager, R. Lazzari, J. Jupille, O. Robach, S. Garaudee, G. Cabailh, P. Dolle, H. Cruguel, A. Bailly  
J. Phys. Chem. C **115** (11) pp 4673-4679 (2011)
- [5.0] (2) *Competition between polar and non-polar growth of MgO films on Au(111)*  
S. Benedetti, N. Nilius, P. Myrach, P. Torelli, G. Renaud, H.-J. Freund, S. Valeri  
J. Phys. Chem. C **115**, 23043 (2011)
- [4.7] (3) *Catalytic properties of supported gold nanoparticles: new insights into the size-activity relationship gained from in operando measurements*  
M.-C. Saint-Lager, I. Laoufi, A. Bailly, O. Robach, S. Garaudée and P. Dolle  
Faraday Discuss., **152**, p253–265 (2011)
- [4.2] (2) *In situ synchrotron analysis of lattice rotations in individual grains during stress-induced martensitic transformations in a polycrystalline CuAlBe shape memory alloy*  
Berveiller S., Malard B., Wright J., et al.  
Acta Mater. **59** (9) p 3636-3645 (2011)
- [4.2] (3) *Impact of instrumental constraints and imperfections on the dislocation structure in micron-sized Cu compression pillars*  
Kirchlechner C., Keckes J., Motz C., Grosinger W., Kapp M.W., Micha J.S., Ulrich O. and Dehm G.  
Acta Mater. **59** (14) p 5618-5626 (2011)
- [3.8] (2) *Effect of doping on global and local order in crystalline GeTe*  
Biquard X., Krbal M., Kolobov A. V. et al  
Appl. Phys. Lett. **98** (23) 231907 (2011)
- [3.8] (0) *In situ x-ray study of the formation of defects in Ge islands on Si(001)*  
M.-I. Richard, T. U. Schüllli, and G. Renaud  
Appl. Phys. Lett. **99** 161905 (2011)
- [3.8] (2) *Catalyst-free growth of high-optical quality GaN nanowires by metal-organic vapor phase epitaxy*  
X.J. Chen, B. Gayral, D. Sam-Giao, C. Bougerol, C. Durand and J. Eymery  
Appl. Phys. Lett. **99** (25) 251910 (2011)

- [4.0] (0) *Metal positioning using dislocation arrays.*  
A. Bavard, F. Fournel and J. Eymery  
Nanotechnology **22**, 215301(2011)
- [3.4] (2) *Twins and their boundaries during homoepitaxy on Ir(111)*  
S. Bleikamp, J. Coraux, O. Robach, G. Renaud and T. Michely,  
Phys. Rev. **B 83** 064103 (2011)
- [3.4] *Tracking defect type and strain relaxation in patterned Ge/Si(001) islands by x-ray forbidden reflection analysis*  
M.I. Richard, A. Malachias, J.-L. Rouvière, T.-S. Yoon, E. Holmström, Y.-H. Xie, V. Favre-Nicolin, V. Holy, K. Nordlund, G. Renaud, T.-H. Metzger  
Phys. Rev. **B 84**, 075314 (2011)
- [3.4] (1) *Atomic structure and composition of the  $2 \times N$  reconstruction of the Ge wetting layer on Si(001) investigated by surface x-ray diffraction*  
T. Zhou, G. Renaud, J. Issartel, C. Revenant, T.U. Schüllli, R. Felici and A. Malachias,  
Phys. Rev. **B 83**, 195426 (2011)
- [2.8] (0) *H<sub>2</sub>O diffusion barriers at Si-Si Direct bonding interfaces for low temperature anneals*  
H. Moriceau, F. Rieutord, L. Libralesso, C. Ventosa, F. Fournel, C. Morales, T. Mc Cormick, T. Chevolleau and I. Radu  
J. Electrochem. Soc. **158** (9) H919 (2011)
- [2.8] *An overview of patterned metal/dielectric surface bonding: mechanism, alignment and characterization*  
L. Di Cioccio, P. Gueguen, R. Taibi, D. Landru, G. Gaudin, C. Chappaz, F. Rieutord, F. de Crecy, I. Radu, L.-L. Chapelon, and L. Clavelier  
J. Electrochemical Soc. **158** (6) P81-86 (2011)
- [2.2] (1) *Highly anisotropic epitaxial (L1)<sub>0</sub> FePt on Pt(001)*  
Soares M.M., Tolentino H.C.N., De Santis M., Ramos A.Y., Cezar J.C.  
J. Appl. Phys. **109** p.07D725-1-07D725-3 (2011)
- [2.2] (2) *Structure and magnetism of Ge<sub>3</sub>Mn<sub>5</sub> clusters*  
A. Jain, M. Jamet, A. Barski, T. Devillers, I.-S. Yu, C. Porret, P. Bayle-Guillemaud, V. Favre-Nicolin, S. Gambarelli, V. Maurel, G. Desfonds, J. F. Jacquot, and S. Tardif  
J. Appl. Phys. **109**, 013911 (2011)
- [1.7] (2) *In Situ  $\mu$ Laue: Instrumental Setup for the Deformation of Micron Sized Samples*  
C. Kirchlechner, J. Keckes, J.-S. Micha and G. Dehm  
Advanced Engineering Materials **13** (8) p 837-844 (2011)
- [1.6] *Combined In Situ Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering and Grazing Incidence X-Ray Diffraction Study of the Growth of Ge Islands on Pit-Patterned Si(001) Substrates*  
M.-I. Richard, T. Schüllli, G. Renaud, Z.-Z. Zhong and G. Bauer  
J. Nanoscience & Nanotechnology **11**, 9123 (2011)
- [1.5] (4) *A new white beam x-ray microdiffraction setup on the BM32 beamline at the European Synchrotron Radiation Facility*  
O. Ulrich, X. Biquard, P. Bleuët, O. Geaymond, P. Gergaud, J. S. Micha, O. Robach, and F. Rieutord  
Rev. Sci. Instrum. **82**, 033908 (2011)
- [1.5] (0) *Water management on semiconductor surfaces*

Y. Le Tiec, C. Ventosa, N. Rochat, F. Fournel, H. Moriceau, L. Clavelier, F. Rieutord, J. Butterbaugh, and I. Radu  
Microelectronic Engineering **88**, p3432-3436 (2011)

[1.4] (10) *Dislocation storage in single slip-oriented Cu micro-tensile samples: New insights via X-ray microdiffraction*

C. Kirchlechner, D. Kiener, C. Motz, S. Labat, N. Vaxelaire, O. Perroud, J.-S. Micha, O. Ulrich, O. Thomas, G. Dehm, and J. Keckes  
Phil. Mag. **91** (7-9) Special Issue p 1256-1264 (2011)

[1.1] (2) *Analysis of strain error sources in micro-beam Laue diffraction*

F. Hofmann, S. Eve, J. Belnoue, J.-S. Micha, and A.M. Korsunsky  
Nucl. Instrum. Meth. A **660** (1) p 130-137 (2011)

*X-Ray diffraction determination of macro and micro stresses in SOFC electrolyte and evolution with redox cycling of the anode*

Villanova J., Sicardy O., Fortunier R., Micha J.S., Bleuet P.  
Materials Science Forum, vol. **681**, p.25-30 (2011)

*X-ray Diffraction analysis of elastic strains at the nanoscale*

O. Thomas, O. Robach, S. Escoubas, JS. Micha, N. Vaxelaire, O. Perroud  
Chapter in "Mechanical stress on the nanoscale : simulation, material systems and characterization techniques"  
Ed. : M. Hanbücken, P. Müller, U. Gösele, R. B. Wehrspohn, Wiley-VCH Books, 2011

## **Thèses :**

*Plasticity at the Micron Scale: a  $\mu$ Laue Study*

PhD Thesis, University Leoben, Austria, 2011  
Christoph Kirchlechner

*Grain level deformation studied by micro diffraction techniques*

PhD Thesis, Oxford University, United-Kingdom, 2011  
Felix Hofmann

*Croissance, structure et magnétisme dans les systèmes à décalage d'échange FM/AFM : approche fondamentale par la physique des surfaces*

Thèse, Université Joseph Fourier Grenoble, France, 2011  
Marcio M. Soares

*Nanocolonnes de GeMn $\square$ : propriétés magnétiques et structurales à la lumière du synchrotron*

Thèse de l'Université de Grenoble, 2011.  
S. Tardif

## **2010**

[36.2] (12) *Substrate-enhanced supercooling in AuSi eutectic droplets*

T.U. Schüllli, R. Daudin, G. Renaud, A. Vaysset, O. Geaymond and A. Pasturel,  
Nature **464**, 1174 (2010)

[5.0] (1) *Nanoscale Patterning by C60 Ordering on Pt(110)*

Torrelles X, Langlais V, De Santis M, Tolentino HCN et al.

J. Phys. Chem. **C 114** p 15645 (2010)

[4.0] (1) *Growth, structure and magnetic properties of FePt nanostructures on NaCl(001) and MgO(001)*

Liscio F., Makarov D., Maret M., Doisneau-au-cottignies B., Roussel H., Albrecht M.  
Nanotechnology **21** (6) 065602 (2010)

[3.4] (1) *Strain and correlation of self-organized Ge(1-x)Mn(x) nanocolumns embedded in Ge (001)*

Tardif S., Favre-Nicolin V., Lancon F., et al.  
Phys. Rev. **B 82** (10) 104101 (2010)

[3.4] (2) *Elastic strain relaxation in GaN/AlN nanowire superlattice*

O. Landré, D. Camacho, C. Bougerol, Y.M. Niquet, V. Favre-Nicolin, G. Renaud, H. Renevier and B. Daudin  
Phys. Rev. **B 81** 153306 (2010)

[3.4] (1) *Probing nanoscale structural and order/disorder phase transitions of supported Co-Pt clusters under annealing*

P. Andreatza, C. Mottet, C. Andreatza-Vignolle, J. Penuelas, H. C. N. Tolentino, M. De Santis, R. Felici and N. Bouet  
Phys. Rev. **B 82** (15) 155453 (2010)

[3.4] (6) *Highly ordered growth of Fe and Co clusters on alumina on Ni<sub>3</sub>Al(111)*

A. Buchsbaum, M. De Santis, H.C.N. Tolentino, M. Schmid and P. Varga  
Phys. Rev. **B 81** (11) 115420 (2010)

[3.4] (6) *Nanostructuring surfaces: Deconstruction of the Pt(110)-(1 X 2) surface by C-60*

X. Torrelles, V. Langlais, M. De Santis, H.C.N. Tolentino and Y. Gauthier  
Phys. Rev. **B 81** 041404(R) (2010)

[2.1] (2) *Confinement induced phase transition in a DNA-lipid hydrated complex*

E. Andreoli de Oliveira, E. R. Teixeira da Silva, A. Fevrier, E. Grelet, F. Nallet and L. Navailles  
Europhysics Letters **91** (2) 28001 (2010)

[2.0] (4) "Supported bilayers: Combined specular and diffuse X-ray scattering"

Malaquin L, Charitat T and Daillant J  
Euro. Phys. J. **E 31** p 285 (2010)

[2.2] (1) *Study of the formation, evolution and dissolution of interfacial defects in silicon wafer bonding*

S. Vincent, J. D. Penot, I. Radu, F. Letertre, and F. Rieutord,  
J. Appl. Phys. **107** 093513 (2010)

[2.1] (1) *Influence of the U3O7 domain structure on cracking during the oxidation of UO2*

Desgranges, L, Palancher, H, Gamaleri, M, Micha JS., Optasanu V, Raceanu L, Montesin T, Creton N.  
J. Nucl. Mat. **402** p 167 (2010)

[1.5] *X-ray microbeam strain investigation on Cu-MEMS structures*

Perroud O, Vayrette R, Rivero C, Thomas O, Micha J.-S., Ulrich O  
Microelectronic Engineering **87** p 394 (2010)

[1.5] *Physics of Cu/Cu direct bonding: Applications to 3D heterogeneous or monolithic integration*

P. Gueguen, C. Ventosa, L. Di Cioccio, H. Moriceau, F. Grossi, M. Rivoire, P. Leduc and L. Clavelier  
Microelectronic Engineering **87** p 477-484 (2010)



[1.2] *A ferromagnetic semiconductor for spin injection in silicon*

Jamet, T. Devillers, I-S. Yu, A. Barski, P. Bayle-Guillemaud, J. Rothman, V. Favre-Nicolin, S. Tardif, S. Cherifi, J. Cibert, L. Grenet, P. Noé and V. Calvo (*Ge,Mn*)

[Int. J. Nanotechnol., Vol. 7 \(2010\), 575](#)

[1.1] (4) *Determination of global and local residual stresses in SOFC by X-ray diffraction*

Villanova J, Sicardy O, Fortunier R, Micha J.S., Bleuet P

Nucl. Inst. Meth. Phys. **B 268** p 282 (2010)

*Stress field in deformed polycrystals at the micron scale*

Castelnaud, O, Bornert, M., Robach, O., Micha, J. -S., Ulrich, O., Chiron, R., Le Bourlot, C.

ICEM 14: 14<sup>th</sup> International Conference on experimental mechanics

Book Series: EPJ Web of Conferences **6** 35005 (2010)

*Defect formation at hydrophilic silicon bonding interfaces*

F. Rieutord, S. Vincent, J. D. Penot, H. Moriceau, and I. Radu,

ECS Transactions, **33** p 451(2010)

*Efficiency of H<sub>2</sub>O diffusion barriers at Si-Si direct bonding interfaces*

H. Moriceau, F. Rieutord, L. Libralesso, C. Ventosa, F. Fournel, C. Morales, T. Mc Cormick, T. Chevolleau, and I. Radu

ECS Transactions **33** p467 (2010)

*Single Crystal Silicon Film Transfer onto polymer*

M. Argoud, H. Moriceau, C. Fretigny, F. Rieutord, C. Morales, and L. Clavelier

ECS Transactions **33** p217 (2010)

*Overview on recent direct wafer bonding advances and applications*

H. Moriceau, F. Rieutord, F. Fournel, Y. Le Tiec, and L. Di Cioccio

in The 5th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology (IWAMSN2010) Hanoi (2010)

*Stress field in deformed polycrystals at the micron scale*

Castelnaud, O ; Bornert, M ; Robach, O ; Micha, JS ; Ulrich, O ; Chiron, R ; Le Bourlot, C

ICEM 14: 14<sup>TH</sup> INTERNATIONAL CONFERENCE ON EXPERIMENTAL MECHANICS, VOL

6 Book Series: EPJ Web of Conferences Volume: 6 Article Number: 35005

## 4 Utilisation du temps de faisceau

Les données présentées sont relatives aux expériences allouées sur BM32 sur les périodes couvertes par les comités de programmes d'octobre 2011 et avril 2012 et donc planifiées entre le 01/03/2012 et le 28/02/2013. Le comité Français a alloué 237 shifts et le comité international de l'ESRF 117 shifts. Sur la période considérée, l'arrêt d'hiver a été rallongé de 9 semaines pour permettre les travaux d'extension de l'ESRF.

La figure 1 présente le nombre de shifts (1 shift = 8 heures) demandés et alloués sur la période d'exploitation. Le rapport du temps demandé sur le temps attribué est de 1.5 sur le comité français et 2.3 sur le comité international. Ces taux de pression sont en baisse par rapport aux années précédentes mais restent acceptables. La répartition du temps de faisceau sur les trois instruments est donnée sur la figure 2. On constate l'équilibre entre les deux cabanes d'expérience INS et GMT, cette dernière accueillant le goniomètre multitechnique et l'instrument de micro-diffraction en faisceau blanc.

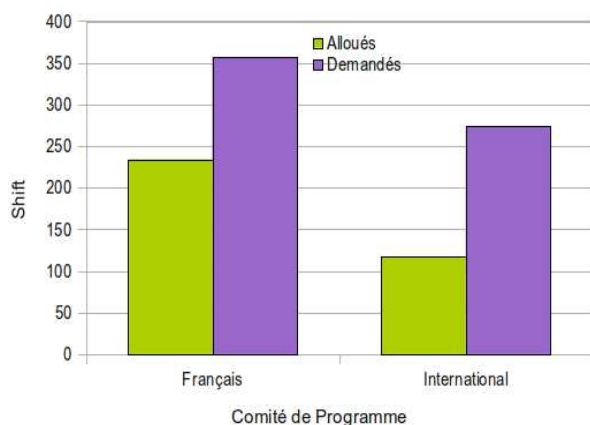


Figure 1 □: Nombre de shifts demandés et alloués par les comités de programmes du 10/2011 et 4/2012

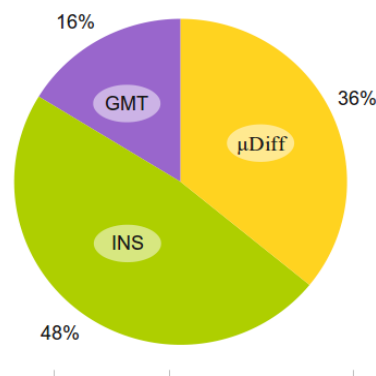


Figure 2 □: Répartition par instrument des shifts alloués par les comités GMT □: goniomètre multitechnique, INS □: In Situ Technostructure Surface, μdiff □: micro diffraction Laue.

La répartition par comité de programme (figure 3) indique toujours la prépondérance des sciences des Surfaces et Interfaces (SI) pour lesquelles la ligne BM32 est optimisée. Si 100% des expériences sur l'instrument INS concerne ce domaine, le goniomètre multitechnique de par sa flexibilité, reçoit lui des expériences plus variées retenues par les comités SI, SC (matière molle) et MA (Engineering Matériaux appliqués). L'installation de micro-diffraction répond uniquement à des problématiques de MA (mécanique fondamentale, métallurgie) grâce sa capacité à mesurer des déformations à l'échelle sous-micronique.

La figure 4 présente l'origine des utilisateurs, classée selon 3 catégories. La part internationale, très majoritairement de l'Union Européenne, prouve une fois de plus la pertinence des choix faits sur BM32 ces dernières années pour développer une instrumentation performante. L'instrument de micro-diffraction en faisceau blanc qui dans sa nouvelle version délivre un faisceau plus petit (200nm x 300nm) et 16 fois plus intense reste à ce jour unique en Europe et attire une majorité de groupes de recherche étrangers. La répartition entre CEA et CNRS est un peu artificielle puisque plusieurs équipes mixtes ont été accueillies cette année.

Il faut aussi noter que dans le cadre de la formation HERCULES (Higher European Research Course for Users of Large Experimental Systems) la ligne InterFaces accueille toujours quelques groupes pour des travaux pratiques.

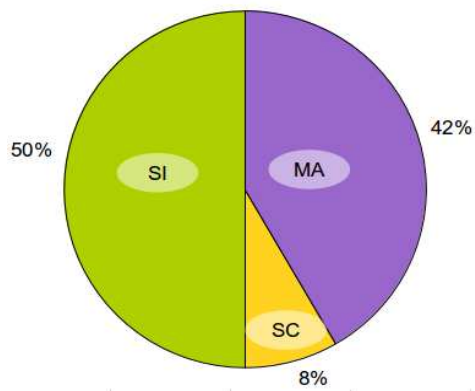


Figure 3: Répartition par comité de programme (équivalent ESRF) des shifts utilisés pour les expériences réalisées sur BM32 CRG-IF

SI: Surface and Interface

MA: Applied Materials Engineering + Instrumental

SC: Soft condensed Matter + Chemistry,

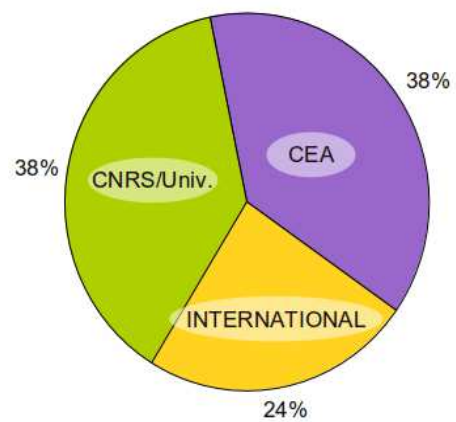


Figure 4: Répartition du temps de faisceau par le laboratoire d'origine des utilisateurs pour les expériences réalisées sur BM32 CRG-IF.

CEA: DEN+DRT+DSM

CNRS/Univ: CNRS + Université,

UE: International (Allemagne, Autriche, Royaume-Uni, USA).