

$F(h)$, $F(k)$, $F(-h-k)$, in which the triple product has significant magnitude. Other similar relationships may exist for more than three F s forming a closed set but it is less probable that these multiple products are sufficiently large. However, when such relationships exist it is to be expected that some function other than $\int \rho^3 dv$ could be superior.

The author is grateful to the University of New Brunswick for the use of the facilities of the Computer

Centres on both the Saint John and the Fredericton Campuses.

References

- BENNETT, A. & HANSON, A. W. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 736-739.
 COCHRAN, W. (1953). *Acta Cryst.* **5**, 65-70.
 DAVIES, W. O. & STANLEY, E. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 1092-1097.
 HILLSTROM, K. E. (1970). *Commun. ACM*, **13**, 362-364.
 SAYRE, D. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 430-431.
 STANLEY, E. (1968). *Z. Kristallogr.* **126**, 411-416.
 STANLEY, E. (1979). *Acta Cryst.* **A35**, 966-970.
 THOMAS, J. T., ROBERTSON, J. H. & COX, E. G. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 599-604.

Acta Cryst. (1986). **A42**, 299-303

Diffraction d'un Faisceau de Rayons X en Incidence Très Rasante

PAR M. BRUNEL ET F. DE BERGEVIN

Laboratoire de Cristallographie, Centre National de la Recherche Scientifique, Laboratoire associé à l'USMG, 38041 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 3 septembre 1984, accepté le 6 février 1986)

Abstract

The penetration depth τ of an X-ray beam ($\lambda \approx 1 \text{ \AA}$) incident on a surface with an angle α decreases rapidly when α goes below α_c , the critical angle of total reflexion. It is shown experimentally that at the same time the Bragg peaks have a stick-like shape perpendicular to the sample surface. The variation of the depth τ as a function of α has been determined by measuring the length of the stick. The variation of the Bragg intensity and the position of the peak as well as the depth are calculated precisely using the simple Fresnel formulae.

Introduction

L'indice de réfraction d'un solide pour les longueurs d'onde X est légèrement inférieur à 1. Aussi, lorsqu'un faisceau X arrive sur une surface avec un angle d'incidence suffisamment faible (de l'ordre de quelques 1/10e degré), il est réfléchi totalement. On a établi dans le solide d'un système d'ondes évanescentes, et le faisceau transmis est absorbé fortement puisque sa pénétration n'est que de 20 à 50 Å selon le composé et la longueur d'onde X (Parratt, 1954). Si le solide est un composé monocristallin, l'onde transmise sera diffractée pour certaines positions du cristal. Les réflexions de Bragg seront donc sensibles aux constantes du cristal dans la couche irradiée, c'est-à-dire près de la surface. Marra, Eisenberger & Cho (1979) ont étudié l'interface entre deux cristaux épitaxiés par l'observation de certaines de ces réflexions. Par l'étude des réflexions de Bragg

en incidence rasante de monocristaux de silicium et alumine, nous avons déterminé la pénétration et la direction du faisceau transmis que nous avons comparé aux valeurs calculées par les formules de Fresnel.

Intensité et formes des raies de Bragg

Rappelons brièvement le calcul de l'onde transmise. L'indice de réfraction pour les rayons X ($\lambda \approx 1 \text{ \AA}$) se met sous la forme $n = 1 + n' + in''$ avec $n' < 0$, $n'' < 0$, $n' \approx 10^{-6}$ et $0 < |n''| < 10^{-6}$ selon l'absorption du matériau.

Soit une onde plane incidente sur une surface selon une direction faisant un angle α avec la surface. L'onde transmise se propage dans le solide selon une direction située à l'angle α_s de la surface. Les angles α et α_s sont reliés par la loi de Descartes: $\sin(\pi/2 - \alpha) = n \sin(\pi/2 - \alpha_s)$.

Dans le cas où $n'' = 0$ et lorsque l'angle d'incidence $\alpha < \alpha_c = (-2n')^{1/2}$, le faisceau est réfléchi totalement. Les amplitudes des ondes réfléchies et transmises sont données par les formules de Fresnel. Si nous nous limitons au cas d'une incidence très rasante ($\alpha < 1/100 \text{ rad}$) la polarisation de l'onde incidente n'intervient pas et le vecteur champ électrique de l'onde transmise est, en un point de coordonnées x et z (x sur une direction parallèle à la surface et z sur la direction perpendiculaire) (voir par exemple Bruhat, 1954, ch. XVII).

$$E(x, z) = A(\alpha) \exp i\{\omega t - (2\pi/\lambda)n[x \cos \alpha_s + z \sin \alpha_s]\}.$$

$A(\alpha)$ est l'amplitude de la vibration transmise. En appliquant la loi de Descartes et en considérant que les angles α et α_s sont petits

$$\sin \alpha_s \approx n^{-1}(n^2 - \cos^2 \alpha)^{1/2} = (\alpha^2 + 2n' + 2in'')^{1/2}$$

avec l'approximation $n^2 = 1 + 2n' + 2in''$.

Soient $R(\alpha)$ et $J(\alpha)$ les parties réelle et imaginaire de $(\alpha^2 + 2n' + 2in'')^{1/2}$ on a:

$$E(x, z) = A(\alpha) \exp[-z/2\tau(\alpha)] \exp[i\omega t - 2i\pi(x/\lambda) \cos \alpha - 2i\pi(z/\lambda) R(\alpha)]$$

avec

$$A(\alpha) = 2\alpha \{ [R(\alpha) + \alpha]^2 + J^2(\alpha) \}^{-1/2}$$

et $\tau(\alpha) = \lambda/4\pi J(\alpha)$ la profondeur de pénétration (intensité du faisceau affaibli de e).

Pour les incidences très rasantes, l'onde transmise est donc une onde évanescente qui s'atténue en $\exp -z/2\tau(\alpha)$ avec la profondeur z . Sa direction de propagation est à un angle $\alpha_s \approx R(\alpha)$ de la surface. Lorsque $\alpha \approx$ quelques α_c , l'onde transmise se propage selon la direction incidente [$\alpha^2 + 2n' \gg 2n''$ donc $R(\alpha) = \alpha_s \approx \alpha + n'/\alpha \approx \alpha$]. Lorsque $\alpha < \alpha_c$, l'onde transmise se propage presque parallèlement à la surface.

Les composantes n' et n'' de n sont reliées au nombre NZ d'électrons par unité de volume, à f' et f'' , corrections de dispersion réelle et imaginaire et à μ , coefficient d'absorption linéaire, par les relations (James, 1967):

$$n' = -(e^2/mc^2)\lambda^2 N(Z + f')/2\pi$$

$$n'' = -(e^2/mc^2)(\lambda^2/2\pi) Nf'' = (\lambda/4\pi)\mu$$

avec

$$e^2/mc^2 = 2,82 \times 10^{-13} \text{ cm.}$$

Si le solide monocristallin est en position de réflexion de Bragg, l'amplitude $F(hkl)$ de cette réflexion [intégration sur le trajet d'une onde à α_s de la surface et d'amplitude variant en $A(\alpha) \exp -z/2\tau(\alpha)$] est donnée pour une surface d'échantillon diffractant S constante et en négligeant les diffractions multiples par:

$$F(hkl) = \int_0^\infty \{ \iint_S \rho(x, y, z) \exp[-2i\pi(hx + ky)] dx dy \} \times A(\alpha) \exp[-z/2\tau(\alpha)] \exp[-2i\pi lz] dz.$$

L'absorption du faisceau après réflexion est négligeable puisque l'angle d'émergence est très supérieur à α .

La fonction $F(\mathbf{h})$ qui est la transformée de Fourier du produit des fonctions $A(\alpha) \exp -z/2\tau(\alpha)$ et de la densité électronique du cristal massif de même densité (transformée déjà en x et y) est donc égale au produit de convolution de l'amplitude d'une raie

de Bragg en incidence normale par la fonction

$$A(\alpha) \int_0^\infty \exp[-z/2\tau(\alpha)] \exp(-2i\pi zl) dz.$$

L'intensité et la forme d'une raie de Bragg en incidence très rasante sont donc l'intensité et la forme d'une raie de Bragg en incidence normale multipliées en convolution par le carré du module de l'intégrale ci-avant, soit:

$$P(l) = A^2(\alpha) / \{ [2\tau(\alpha)]^{-2} + (2\pi l)^2 \}.$$

l représente une longueur réciproque sur un vecteur perpendiculaire à la plaquette. On a négligé l'influence des pics voisins.

L'hypothèse consistant à négliger le faisceau diffracté et les diffractions multiples a également été utilisée par Vineyard (1982), qui a obtenu un résultat essentiellement équivalent. Cette hypothèse est invalide lorsque les plans diffractants sont perpendiculaires à la surface (Afanas'ev & Melkonyan, 1983), ce qui n'est pas le cas ici. On peut ajouter que dans son Appendice B, Vineyard donne un traitement rigoureux, mais seulement dans le cas où les plans réticulaires sont parallèles à la surface.

Lorsque la profondeur de pénétration diminue ($\alpha < \alpha_c$), la fonction $P(l)$ s'élargit {largeur à mi-hauteur $l_0 = [2\pi\tau(\alpha)]^{-1}$ } et les noeuds de Bragg se transforment en bâtonnets, perpendiculaires à la surface du cristal. La répartition de l'intensité sur le bâtonnet est lorentzienne et l'intensité totale est proportionnelle à l'intégrale de $P(l)$ soit $A^2(\alpha)\tau(\alpha)$.

En appliquant les relations précédentes, nous avons calculé pour Si et Al_2O_3 la variation $I(\alpha)$ de l'intensité des réflexions de Bragg, la profondeur de pénétration $\tau(\alpha)$ ainsi que l'angle $\alpha_s(\alpha)$ entre la surface et le faisceau transmis, pour α variant de part et d'autre de α_c .

Ces résultats sont ensuite comparés à l'intensité et à la largeur expérimentale de quelques réflexions de Bragg. La variation de la position spatiale de la réflexion de Bragg est déterminée par la construction d'Ewald mais en considérant l'onde transmise comme onde incidente.

Méthode expérimentale

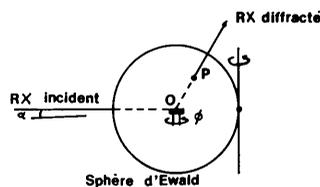
L'échantillon, une grande plaquette monocristalline, est fixé sur la tête goniométrique d'un diffractomètre quatre cercles (en réalité un goniomètre à poudre $\omega - 2\theta$ ($2\theta = \beta$) à axe vertical, transformé par adjonction d'un secteur de berceau χ et de la rotation φ). L'axe de rotation et le cristal sont réglés, en observant le faisceau réfléchi totalement pour que l'angle α entre le faisceau incident et la surface reste constant lors d'une rotation φ (Fig. 1). Au cours de cette rotation à angle α constant, des noeuds du réseau réciproque traversent la sphère d'Ewald. Cela est possible pour tous les noeuds situés dans un tore d'axe parallèle à l'axe de rotation φ et qui a pour

section un grand cercle de la sphère d'Ewald. Ces noeuds correspondent, en général, à des diffractions par des plans réticulaires obliques par rapport à la surface de l'échantillon. Un mouvement d'élévation ν du détecteur au-dessus du plan équatorial permet de recueillir le faisceau diffracté quel que soit la position de l'intersection du noeud et de la sphère. Trois des mouvements sont automatisés (ω , β et φ ou ν).

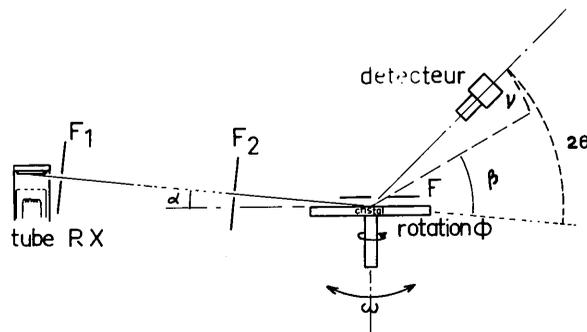
La divergence horizontale est définie par le foyer du tube et par deux lèvres L_1 et L_2 métalliques, séparées de Δl et interposées sur le faisceau diffracté. Avec $\Delta l \approx 1$ à 3 mm, la divergence est de l'ordre de 2 à 5/100° pour une distance tube-échantillon de 50 cm. La divergence verticale moins critique est limitée à environ 10/100° par le foyer du tube et une fente près de l'échantillon.

Les études ont été faites, sans monochromateur, soit à la radiation λ Cu $K\alpha$ soit lors des déterminations de profil de réflexion, avec λ W $L\alpha_1$ (puissance 2 kW).

La reconstitution de la forme exacte d'une tache dans l'espace réciproque nécessite un grand nombre de mesures (variables φ , β et ν) d'autant plus longues que l'intensité intégrée des réflexions de Bragg diminue d'un facteur de l'ordre de 200 lorsque l'incidence varie de $\alpha > \alpha_c$ à $\alpha = \alpha_c/2$. Nous nous sommes contentés de mesurer l'intensité intégrée sur l'une ou l'autre des variables β ou ν ou les deux en modifiant l'ouverture et le déplacement du compteur. Les trois procédures sont décrites ci-après.



(a)



(b)

Fig. 1. (a) Schéma de diffraction. (b) Montage expérimental. La rotation ω modifie l'incidence α . La rotation φ amène les noeuds sur la sphère d'Ewald et β et ν déplacent le détecteur.

(1) Compteur largement ouvert, immobile et rotation en φ du cristal: l'ouverture du compteur est suffisamment large pour que tout le faisceau diffracté soit recueilli lorsque le bâtonnet coupe la sphère d'Ewald. La courbe de variation de l'intensité intégrée en φ en fonction de l'angle d'incidence α est comparée à la fonction calculée $A^2(\alpha)\tau(\alpha)$. La mise en concordance des deux courbes fixe l'origine $\alpha = 0$ expérimentale.

La forme en φ , $I_\alpha(\varphi)$ d'une réflexion de Bragg est donnée par le produit de convolution:

$$I_\alpha(\varphi) = P_\alpha(\varphi) * H(\varphi) * M_\alpha(\varphi). \quad (1)$$

$P_\alpha(\varphi)$ provient de la fonction $P(l)$ calculée au paragraphe précédent transformée par l'intersection de cette tache avec la sphère d'Ewald. Par calcul sur ordinateur et pour les différentes plaquettes étudiées, nous avons déterminé les positions en φ , β et ν des réflexions de Bragg ainsi que leur élargissement pour un bâtonnet étalon correspondant à $\tau = 100 \text{ \AA}$. Le calcul est purement géométrique et l'on doit pour calculer la position de la réflexion rajouter la déviation du faisceau au passage de la surface.

$M_\alpha(\varphi)$ dépend de la dispersion angulaire et de la dimension des blocs mosaïques. Nous supposons que cet effet ne peut être important que vers la surface du cristal (effet de polissage...), c'est-à-dire pour α petit et que $M_\alpha(\varphi)$ est une fonction δ dès que $\alpha >$ quelques α_c .

$H(\varphi)$ est la largeur instrumentale due principalement à la divergence verticale du faisceau. C'est la forme de $I_\alpha(\varphi)$ pour $\alpha \gg \alpha_c$.

(2) Ouverture du compteur verticale et fine. La réflexion est décrite en balayage β et φ . A partir des intensités $I(\beta, \varphi)$, nous avons reconstitué la forme de la tache projetée sur un plan réciproque passant par le centre O de la sphère d'Ewald, l'intersection P de la tache de Bragg et de la sphère et par la perpendiculaire à OP passant par O dans le plan équatorial.

(3) Ouverture du compteur horizontale et fine. La réflexion est décrite à ν variable et $\varphi = \varphi_0$ centre de la réflexion. La largeur de la réflexion décrite ainsi est sensible principalement à la mosaïque, cependant la divergence verticale du faisceau introduit une corrélation entre l'allongement en bâtonnet et cette largeur. Nous l'avons pris en compte.

Résultats

Silicium

L'échantillon est un disque monocristallin d'axe [100] poli mécaniquement puis chimiquement. Sur la Fig. 2, nous avons reporté les variations de l'intensité $I(\alpha)$ obtenue par l'intégration, en φ de $I_\alpha(\varphi)$ mesurée

dans la procédure (1) pour les réflexions 220 et 213 ainsi que la courbe calculée $A^2(\alpha)\tau(\alpha)$. La variation importante d'intensité autour de α_c est bien observée puisque

$$I(\alpha = 0,30)/I(\alpha = 0,07 \approx \alpha_c/3) \approx 200.$$

Il semble que la couche de SiO_2 qui recouvre certainement la surface (échantillon dans l'air), n'absorbe pas notablement le faisceau X. Nous avons tracé la variation $I(\alpha)$ qui devrait être observée dans le cas d'une couche de SiO_2 de 50 Å d'épaisseur et d'une densité égale à celle de SiO_2 massif. On peut penser que la couche d'oxyde réelle est d'épaisseur inférieure à 50 Å mais surtout d'une densité beaucoup plus faible: c'est-à-dire avec un angle α_c plus petit et que son absorption n'interviendrait que lorsque α est très faible. Les effets dus à la rugosité de surface, importants en réflexion rasante (Nevot & Croce, 1979) ne semblent pas intervenir notablement en diffraction. Le désaccord entre courbes calculées et expérimentales pour $\alpha > \alpha_c$ apparaît pour tous les échantillons étudiés.

Les courbes d'équi-intensité de la projection de la tache réciproque sur le plan P , mesurée suivant la procédure (2), montrent un allongement important aux incidences α faibles (Fig. 3). Le bâtonnet est allongé selon la direction X perpendiculaire à la surface du cristal. La largeur perpendiculairement à l'axe R (projection du vecteur réciproque joignant le noeud à l'origine du réseau) ne varie pas avec α , c'est-à-dire que la mosaïque n'augmente pas notablement dans les couches près de la surface du cristal.

La profondeur de pénétration peut être obtenue à partir des résultats de la procédure (1). Puisque la mosaïque n'augmente pas près de la surface, $M_\alpha(\varphi)$ est remplacée dans la formule (1) par une fonction δ , quel que soit α .

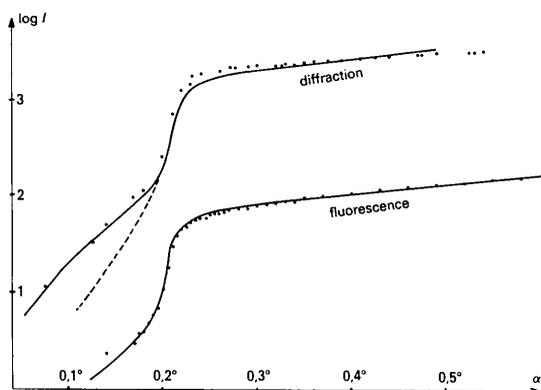


Fig. 2. Variations de l'intensité intégrée de la réflexion 220 et de la fluorescence $\text{Si K}\alpha$ (mesurée par Brunel, 1986) d'un échantillon de silicium. Les courbes en trait plein représentent la variation calculée de $I(\alpha)$ (la divergence du faisceau incident n'a pas été introduite). La courbe en pointillé est la variation d'intensité $I(\alpha)$ d'une raie de Bragg, calculée avec 50 Å de SiO_2 en surface.

Dans cette hypothèse, nous avons calculé les courbes $I_\alpha(\varphi)$ pour quelques profondeurs de pénétration par le produit de convolution de la fonction $H(\varphi) = I_{\alpha > \alpha_c}(\varphi)$ et de fonctions lorentziennes. La comparaison de ces courbes avec la courbe $I_\alpha(\varphi)$ expérimentale donne la profondeur $\tau(\alpha)$ reportée dans la Fig. 4. On

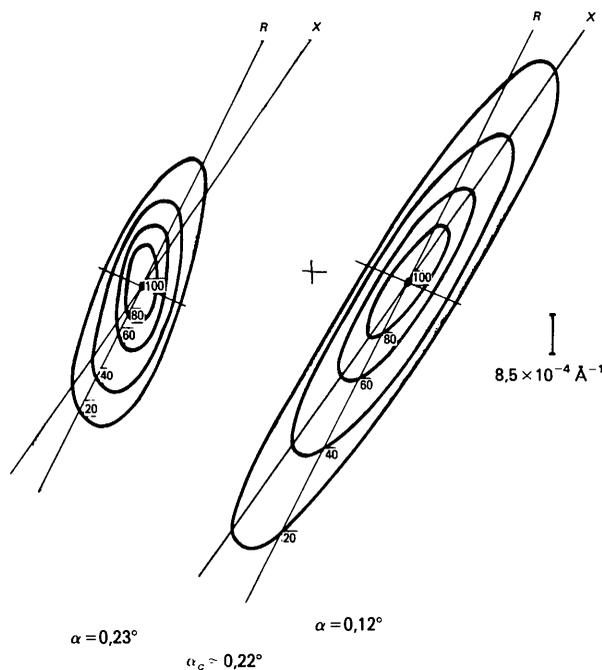


Fig. 3. Courbes d'équi-intensité (intégrée verticalement et projetée) autour de la réflexion 220 de Si. La forme de la réflexion pour $\alpha = 0,23$ ($\alpha_c = 0,22$) est liée à la forme du faisceau. Pour $\alpha = 0,12^\circ$ ($\tau = 38$ Å), la réflexion s'allonge en bâtonnet selon la direction X qui est la projection de la perpendiculaire à la surface du cristal.

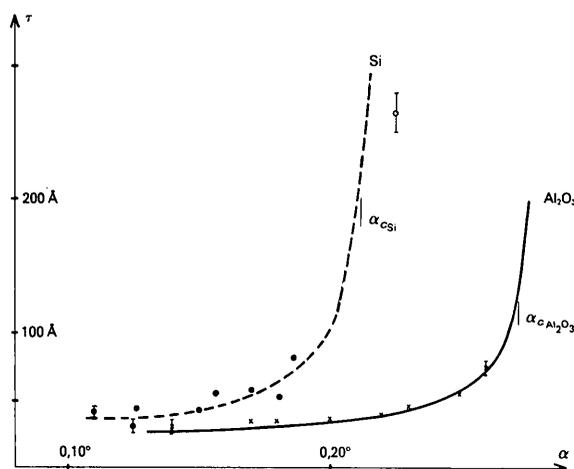


Fig. 4. Profondeur de pénétration $\tau(\alpha)$ déterminée à partir de l'allongement en bâtonnet. La profondeur τ presque constante aux angles très rasants ($\alpha < \alpha_c$) varie très rapidement autour de α_c . Les courbes en trait plein ont été calculées par les relations de Fresnel.

retrouve aux incidences α très rasantes, les profondeurs calculées à partir des formules de Fresnel. Le désaccord autour de α_c peut s'expliquer par une imprécision dans la valeur de α , qui peut être due à la divergence du faisceau incident; il suffit d'une erreur de $0,01^\circ$ puisque α varie très rapidement autour de α_c .

Nous avons vérifié par la procédure (3), que la divergence du faisceau et l'effet de profondeur expliquaient l'élargissement de la courbe. $I_\alpha(\nu)_\varphi$ est observé pour α faible sans qu'il soit nécessaire d'introduire d'effet de mosaïque.

Lorsque α varie, la réflexion de Bragg ne se déplace pratiquement plus pour $\alpha < \alpha_c$ (déplacement en φ) puisque le trajet du faisceau dans le solide est alors parallèle à la surface. On retrouve cet effet expérimentalement même si l'accord entre positions expérimentale et calculée en introduisant la déviation n'est qu'au 1/10e degré près (Fig. 5).

Alumine

Les mêmes mesures sur un cristal d'alumine Al_2O_3 ($\alpha_c = 0,27$ à $\lambda \text{ Cu } K\alpha$) montrent les mêmes accords entre expérience et calculs. Les profondeurs de

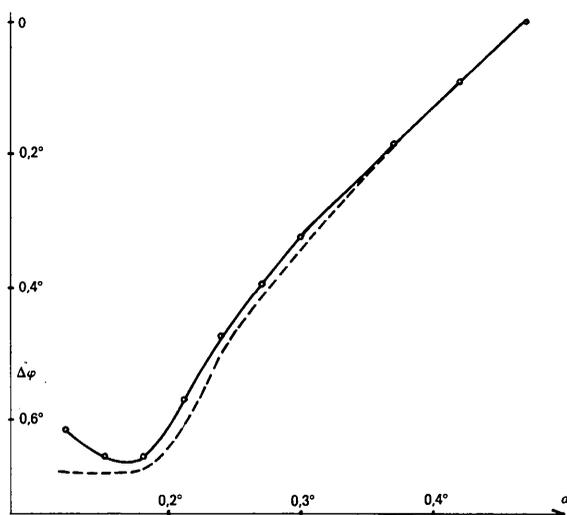


Fig. 5. Variation $\Delta\varphi = f(\alpha)$ du centre φ de la raie de Bragg (313) de Si. La courbe théorique (---) est calculée en considérant la direction de l'onde dans le solide comme onde incidente.

pénétration en incidence rasante ($\alpha \approx 0,15$) ne sont dans ce cas que de 30 Å (Fig. 4).

Discussion

Nous avons montré que, dans le cas d'un faisceau X en incidence rasante, les raies de Bragg étaient très élargies et que la profondeur de pénétration du faisceau X pouvait être déterminée à partir de cet élargissement. La profondeur ainsi que l'intensité intégrée de ces réflexions se calculent facilement par les formules de Fresnel. Le désaccord observé pour les variations d'intensité aux incidences supérieures à α_c est sans doute due à des effets dynamiques puisqu'il n'apparaît pas dans le cas où l'on mesure la fluorescence de l'échantillon comme le montre la courbe reproduite Fig. 2 [réémission $K\alpha$ du silicium mesuré par Brunel (1986)]. Becker, Golovchenko & Patel (1983) obtiennent des résultats semblables pour la fluorescence du germanium. La méthode de l'incidence rasante peut non seulement être utilisée pour la caractérisation de couches minces (Bustarret, Deneuille, Grosleau, Brunel & Brunel, 1984) et même de monocouches si le faisceau incident est assez intense (Eisenberger & Marra, 1981) mais aussi, en modifiant l'angle d'incidence, pour l'étude des variations des propriétés du solide en fonction de la distance à la surface: structure cristalline et interface, changement de paramètre, variation chimique par fluorescence.

Références

- AFANAS'EV, A. M. & MELKONYAN, M. K. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 207-210.
 BECKER, R. S., GOLOVCHENKO, J. A. & PATEL, J. R. (1983). *Phys. Rev. Lett.* **50**, 153-159.
 BRUHAT, G. (1954). *Optique*, ch. XVII. Paris: Masson.
 BRUNEL, M. (1986). *Acta Cryst.* **A42**, 304-309.
 BUSTARRET, E., DENEUILLE, A., GROSLEAU, R., BRUNEL, L. C. & BRUNEL, M. (1984). *J. Electron. Mater.* **13**, 673-687.
 EISENBERGER, P. & MARRA, W. C. (1981). *Phys. Rev. Lett.* **46**, 1081-1084.
 JAMES, R. W. (1967). *The Optical Principles of the Diffraction of X-rays*, Vol. II, ch. IV. London: Bell.
 MARRA, W. C., EISENBERGER, P. & CHO, A. Y. (1979). *J. Appl. Phys.* **50**, 6927-6933.
 NEVOT, L. & CROCE, P. (1979). *Rev. Phys. Appl.* **15**, 761-779.
 PARRATT, L. G. (1954). *Phys. Rev.* **95**, 359-369.
 VINEYARD, G. H. (1982). *Phys. Rev. B*, **26**, 4146-4159.