

## Fluorescence X en Incidence Rasante: Application au Trace des Profils d'Implantation

PAR MICHEL BRUNEL

Laboratoire de Cristallographie, CNRS, associé à l'USMG, 166X, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 15 octobre 1984; accepté le 11 mars 1986)

### Abstract

When the incident angle  $\alpha$  of an X-ray beam ( $\lambda = 1 \text{ \AA}$ ) on a surface is increased, the penetration depth changes from  $30 \text{ \AA}$  ( $\alpha \approx 0.1^\circ$ ) to  $10 \text{ \mu m}$  ( $\alpha \approx 1^\circ$ ). The X-ray fluorescence observed is sensitive to the chemical composition of the irradiated layer. If the composition changes with the depth  $z$  (for example in the case of ionic implantation), the spectrum depends on  $\alpha$  and the variation with  $\alpha$  of the X-ray emission intensity of one of the elements is related to its concentration profile  $c(z)$ . It is shown that  $c(z)$  can be determined with a layered-medium approximation. The profile thus obtained is in good agreement with that obtained by the destructive and heavy secondary ionic emission (SIMS) method. The same mathematical treatment can be used, from X-ray measurements, in order to determine other profiles (amorphization *etc.*).

### Introduction

Si un faisceau de rayons X arrive sur la surface d'un solide avec un angle d'incidence faible (de l'ordre de  $1/10^\circ$ ), il est réfléchi totalement. Dans ce cas, la pénétration du faisceau dans le solide est très faible puisqu'elle est assurée par une onde évanescence. On peut encore observer un spectre de diffraction et un spectre de fluorescence mais ils seront sensibles à la structure et à la composition chimique de la couche irradiée, c'est-à-dire à des phénomènes intéressants quelques couches atomiques voire même la monocouche atomique (Eisenberger & Marra, 1981). Si l'on augmente l'angle d'incidence, la profondeur de pénétration du faisceau X varie et l'on peut ainsi explorer une couche superficielle d'épaisseur croissante jusqu'à plusieurs dizaines de micromètres. Dans un précédent article (Brunel & de Bergevin, 1986), nous avons montré que les profondeurs de pénétration et les intensités des faisceaux dans le solide pouvaient être calculées facilement et précisément par les formules de Fresnel. Dans le cas d'analyse par fluorescence, l'excitation par un faisceau X rasant améliorera la sensibilité aux impuretés de surface puisque le bruit dû à la partie profonde de l'échantillon sera réduit (Becker, Golovchenko & Patel, 1983). Si la composition chimique de l'échantil-

lon change avec la profondeur, le spectre de fluorescence observé variera selon l'incidence des rayons X sur la surface; de cette variation, on peut déterminer le profil de concentration comme nous le montrons dans un exemple: implantation ionique d'ions fer dans des plaquettes de silicium.

### Principe

Soit un faisceau X monochromatique incident sur une surface à un angle  $\alpha$ . Si la composition chimique du solide est homogène, l'intensité du faisceau à la profondeur  $z$  est, d'après les formules de Fresnel (Brunel & de Bergevin, 1986),

$$I(z, \alpha) \approx I_{\text{incident}} A^2(\alpha) \exp[-z/\tau(\alpha)].$$

$A^2(\alpha)$  traduit la déviation du faisceau  $I_{\text{in}}$  à l'entrée dans le solide et  $\tau(\alpha)$  est la profondeur de pénétration.

Dans le cas où l'échantillon contient une impureté de concentration  $c(z)$  variable avec la profondeur  $z$ ,  $c(z)$  restant toujours suffisamment faible pour que le trajet du faisceau ne soit pas modifié par l'impureté, on voit que la variation avec  $\alpha$  de l'intensité de fluorescence est donnée par la relation

$$I(\alpha) = I_{\text{in}} C A^2(\alpha) \int_0^{\infty} N C(z) \exp[-z/\tau(\alpha)] dz. \quad (1)$$

Dans la constante  $C$  interviennent la section efficace de fluorescence, le rendement du détecteur *etc.*  $N$  est le nombre d'atomes dans une couche d'épaisseur unité et de surface égale à la surface du solide vu du détecteur (voir montage Fig. 1).  $C(z)$  est la concentration en atomes d'impureté à la profondeur  $z$ .

Si l'on s'intéresse à des profondeurs faibles ( $z < 1 \text{ \mu m}$ )  $\alpha$  varie de part et d'autre de  $\alpha_c$ , angle limite

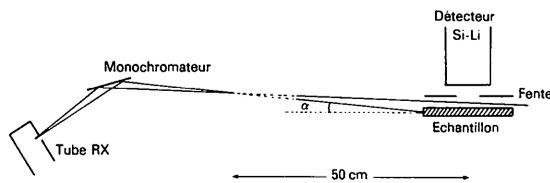


Fig. 1. Montage expérimental. Le monochromateur courbe (type Johann) est en graphite.

de réflexion totale.  $A^2(\alpha)$  et  $\tau(\alpha)$  se calculent à partir des racines réelle  $R(\alpha)$  et imaginaire  $I(\alpha)$  de  $(\alpha^2 + 2n' + 2in'')^{1/2}$ , avec  $n'$  et  $n''$  composantes de l'indice de réfraction  $n = 1 + n' + in''$ , par

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

et

$$\tau(\alpha) = \lambda / 4\pi I(\alpha).$$

L'équation (1) est une transformation de Laplace et  $c(z)$  peut être calculée d'après la courbe expérimentale  $I(\alpha)$ . En réalité, l'inversion de Laplace est très instable, d'autant plus que l'intensité expérimentale est entachée d'erreurs. Le comportement de  $I(\alpha)$  pour  $\alpha$  grand et  $\alpha$  petit peut fournir un certain nombre d'informations intéressantes et en particulier la limite de  $I(\alpha)/A^2(\alpha)$  pour les grandes profondeurs de pénétration ( $\alpha \approx 1^\circ$ ) est proportionnelle au nombre total d'atomes d'impuretés  $N \int_0^\infty C(z) dz$ .

L'équation (1) ne s'applique qu'à des échantillons très dilués en impureté. Nous développerons plus loin une méthode de calcul de  $c(z)$  applicable même à des échantillons fortement dopés. La divergence du faisceau incident qui modifie notablement la courbe  $I(\alpha)$  pourra alors être prise en compte.

### Mesure de $I(\alpha)$

Le montage, très simple, est décrit Fig. 1. Le faisceau incident sur l'échantillon est monochromatisé pour que la profondeur de pénétration  $\tau(\alpha, \lambda)$  soit définie uniquement. La longueur d'onde doit être suffisamment dure pour exciter la fluorescence de la matrice et de l'impureté.

Les mesures ont été faites sur des échantillons de silicium implantés en fer à des doses variant entre  $10^{15}$  et  $10^{16}$  atomes  $\text{cm}^{-2}$  et des accélérations de 35 à 100 keV soit des profondeurs de pénétrations moyennes théoriques de 300 à 800 Å. La radiation choisie pour exciter la fluorescence de Si et Fe est  $W L\alpha$  ( $\lambda = 1,473$  Å).

La divergence angulaire horizontale du faisceau est définie par la largeur du foyer du monochromateur (50  $\mu\text{m}$ ) et par la largeur de la fente (3 mm) placée devant l'échantillon sur le faisceau réémis. Avec une distance foyer monochromateur-échantillon de 50 cm, cette divergence est de l'ordre de 0,7/100° environ. Pour pouvoir mesurer la fluorescence de la matrice de silicium [ $\lambda(\text{Si } K\alpha) \approx 7$  Å], le détecteur est fixé très près de l'échantillon (1 cm) pour réduire l'absorption par l'air. L'air qui subsiste, la fenêtre de béryllium (25  $\mu\text{m}$ ) et l'électrode d'entrée du détecteur (détecteur Si-Li) réduisent cependant notablement l'intensité de fluorescence.

Les mesures de  $I(\alpha)$  ont été faites en pas à pas, avec un pas variant de 0,005° autour de  $\alpha_c$  à 0,01 ou 0,02° de part et d'autre de l'angle de réflexion totale. Le goniomètre est monté devant un tube classique

1500 W et les temps d'accumulation par point sont de 10 à 30 min. Pour une variation angulaire totale de l'ordre de 1°, le temps total d'expérience est d'une dizaine d'heures. Pour chaque incidence  $\alpha_i$ , on intègre simultanément les pics de fluorescence Si  $K\alpha$  et Fe  $K\alpha$ .

Sur la Fig. 2, nous avons reporté les quatre courbes  $I_{\text{Fe } K\alpha}(\alpha)$  obtenues pour quatre échantillons implantés à des doses et des énergies différentes. Sur la même figure est reportée la variation  $I_{\text{Si } K\alpha}(\alpha)$  d'un des échantillons. Le positionnement angulaire en  $\alpha$  est déterminé en comparant pour chaque échantillon la courbe expérimentale  $I_{\text{Si } K\alpha}(\alpha)$  à la variation théorique  $I(\alpha)$  de l'intensité de fluorescence (ou de diffraction) d'un échantillon de silicium pur (Brunel & de Bergevin, 1986). Ceci n'est valable que lorsque la concentration en impuretés implantées est faible.

Les conditions expérimentales sont les mêmes pour les quatre échantillons et l'intensité aux grandes valeurs de  $\alpha$  (profondeur de pénétration  $\tau$  importante) est proportionnelle au nombre total d'ions implantés. En utilisant comme étalon de référence l'échantillon:  $10^{15}$  atomes  $\text{cm}^{-2}$  (35 keV), les doses d'implantation expérimentales sont de  $8,10 \times 10^{15}$ ,  $2,6 \times 10^{15}$  et  $1,14 \times 10^{15}$  atomes  $\text{cm}^{-2}$  à comparer respectivement aux doses de  $10^{16}$  (100 keV),  $3 \times 10^{15}$  (100 keV) et  $10^{15}$  atomes  $\text{cm}^{-2}$  (60 keV) implantées en principe.

La méthode de fluorescence en incidence rasante est très sensible aux impuretés de surface puisqu'il semble que l'on puisse espérer détecter des ions fer implantés dans le silicium à des doses inférieures à  $10^{13}$  ou quelques  $10^{13}$  atomes  $\text{cm}^{-2}$  soit de l'ordre de quelques 1/100 de couche monoatomique ou quelques dizaines en  $10^6$  si l'implantation est répartie sur 1000 Å. Il est vrai que la fluorescence Fe  $K\alpha$  est facile à détecter.

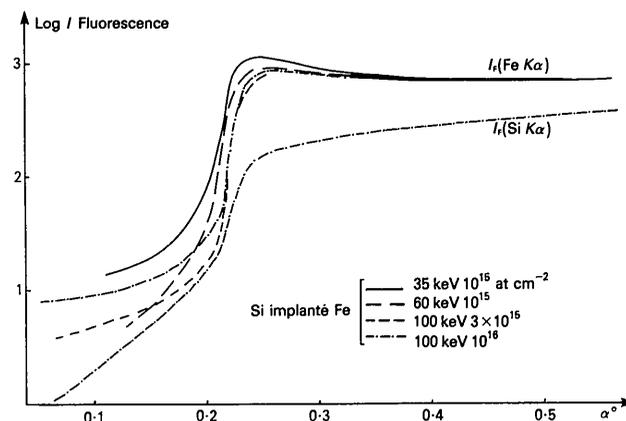


Fig. 2. Variation en fonction de  $\alpha$  de l'intensité de fluorescence  $I_{\text{Fe } K\alpha}$  pour les quatre échantillons. (Les intensités sont normalisées autour de  $\alpha \approx 1^\circ$ .) Variation  $I_{\text{Si } K\alpha}(\alpha)$  pour l'échantillon 100 keV- $10^{16}$  atomes  $\text{cm}^{-2}$ .

Les quatre courbes  $\log I_{Fe}(\alpha)$  présentent des variations assez différentes en particulier autour de  $\alpha_c \approx 0,22^\circ$ . Cette différence est encore plus marquée si l'on trace les rapports  $R(\alpha) = I_{Fe K\alpha}(\alpha)/I_{Si K\alpha}(\alpha)$  entre les intensités de fluorescence du fer et du silicium (Fig. 3). Le maximum de la courbe  $R(\alpha)$  est d'autant plus élevé que l'énergie d'implantation est plus faible, c'est-à-dire que la profondeur moyenne de pénétration des ions est faible. Physiquement, les ions implantés près de la surface, plus nombreux dans le cas d'énergie d'implantation faible, sont, pour  $\alpha$  faible, excités par une onde très évanescence et à flux dense (déviations du faisceau à l'interface air-solide). Dans la relation (1) cet effet est traduit par la variation du terme  $A^2(\alpha)$ :  $A^2(\alpha = 0,22^\circ) = 3,35$  et  $A^2(\alpha = 0,35^\circ) = 1,25$ .

Comme nous l'avons vu précédemment, la répartition en profondeur des ions implantés peut être calculée par inversion de Laplace de  $I(\alpha)$ . En réalité, il est difficile, dans un calcul direct, d'introduire la divergence du faisceau qui intervient en mélangeant, surtout pour  $\alpha \approx \alpha_c$ , des effets dus à des profondeurs très différentes: le même écart angulaire  $\Delta\alpha = 0,01^\circ$  correspond à des différences de profondeurs de pénétration de  $\Delta\tau = 3 \text{ \AA}$  à  $\alpha = \alpha_c/2 = 0,11^\circ$ ,  $\Delta\tau = 500 \text{ \AA}$  à  $\alpha = \alpha_c$  et  $\Delta\tau = 280 \text{ \AA}$  à  $\alpha = 2\alpha_c$ . Par ailleurs, lorsque le nombre d'électrons  $Z$  de l'impureté est très différent de celui de la matrice (fer dans Si), le trajet du faisceau X dans le solide risque d'être modifié par la présence de l'impureté, même si la concentration moyenne en celle-ci est faible. Nous avons donc développé une méthode applicable quelle que soit la concentration en impureté, permettant d'introduire la divergence du faisceau et les décalages angulaires.

### Détermination du profil d'implantation

Dans le cas général où la concentration  $c(z)$  atteint localement des valeurs élevées, la relation (1) n'est plus valable, c'est-à-dire que  $c(z)$  ne peut plus être

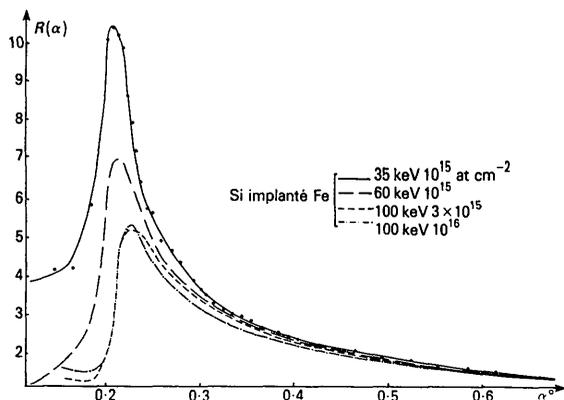


Fig. 3. Courbes  $R(\alpha) = I_{Fe K\alpha}(\alpha)/I_{Si K\alpha}(\alpha)$ , normalisées autour de  $\alpha = 1^\circ$ . Les variations  $R(\alpha)$  des deux échantillons implantés 100 keV ( $3 \times 10^{15}$  et  $10^{16}$  atomes  $\text{cm}^{-2}$ ) se différencient peu.

déterminée par une simple inversion de Laplace. Nous avons donc développé une méthode par affinement, c'est-à-dire qu'après avoir montré que l'on peut, connaissant le profil de concentration  $c(z)$  d'une impureté calculer quel que soit  $c(z)$ , la variation  $I(\alpha)$  de son intensité de fluorescence, nous chercherons en modifiant  $c(z)$  à minimiser la différence entre les courbes  $I(\alpha)$  expérimentales et calculées.

Pour calculer  $I(\alpha)$ ,  $c(z)$  est approximée par une suite d'escaliers à concentration constante, c'est-à-dire que le volume implanté de l'échantillon est remplacé par un empilement de strates parallèles à la surface. La strate  $i$  centrée à la profondeur  $z_i$  a une épaisseur  $e_i$  et sa concentration en impureté est  $c_i = c(z_i)$ . Le calcul de  $I(\alpha)$  est ramené à un calcul de propagation d'ondes dans un milieu stratifié. Ce modèle de milieu stratifié a déjà été utilisé par Parratt (1954) puis par Névoit & Croce (1980) pour le calcul du faisceau réfléchi spéculairement.

Dans les conditions très rasantes, quatre ondes interviennent à chaque interface entre strates (Fig. 4). Soit  $E_{D,i-1,B}$  et  $E_{R,i-1,B}$  les amplitudes à l'interface  $(i-1, i)$  des ondes descendante et remontante dans la strate  $(i-1)$  et  $E_{D,i,H}$  et  $E_{R,i,H}$  en haut de la strate  $i$  ( $E_{D,0,B}$  est l'amplitude du faisceau incident et  $E_{R,0,B}$  celle du faisceau réfléchi). Soit  $T_{i-1,i}$  et  $R_{i-1,i}$  les coefficients de transmission de  $i-1$  vers  $i$  et de réflexion de  $i-1$  sur  $i$ . A partir des équations à l'interface:

$$E_{R,i-1,B} = T_{i-1,i} E_{R,i,H} + R_{i-1,i} E_{D,i-1,B}$$

$$E_{D,i,H} = R_{i-1,i} E_{R,i,H} + T_{i-1,i} E_{D,i-1,B}$$

On en déduit

$$E_{D,i-1,B} = -(R_{i-1,i}/T_{i-1,i}) E_{R,i,H} + (1/T_{i-1,i}) E_{D,i,H}$$

$$E_{R,i-1,B} = [T_{i-1,i} - (R_{i-1,i} R_{i-1,i}/T_{i-1,i})] E_{R,i,H} + (R_{i-1,i}/T_{i-1,i}) E_{D,i,H} \quad (2)$$

qui permettent de calculer les amplitudes des ondes

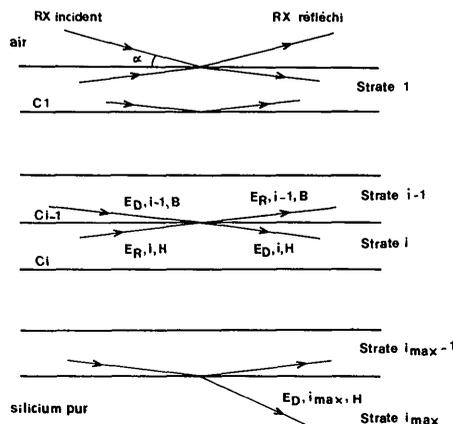


Fig. 4. Schéma des ondes dans l'approximation d'un milieu stratifié.

$E_{D,i-1}$  et  $E_{R,i-1}$  au bas de la strate  $i-1$  à partir des amplitudes des ondes en haut de la strate  $i$ .

Les plans interfaces sont parallèles et la direction de propagation et l'atténuation des ondes dans une strate dépendent uniquement de  $\alpha$  et de l'indice de réfraction  $n_i = 1 + n'_i + in''_i$  de la strate.  $n'_i$  et  $n''_i$  varie avec la concentration en impureté  $c_i$  de la strate  $i$ .

Si l'on pose  $R_i(\alpha) = (\alpha^2 + 2n'_i + 2in''_i)^{1/2}$ , les champs électriques  $E_{D,i,H}$  et  $E_{R,i,H}$  en haut de la strate  $i$  sont, en fonction des champs au bas de cette strate:

$$\begin{aligned} E_{D,i,H} &= E_{D,i,B} \exp [ik_i(\alpha)e_i] \\ E_{R,i,H} &= E_{R,i,B} \exp [-ik_i(\alpha)e_i], \end{aligned}$$

$e_i$  est l'épaisseur de la strate  $i$  et  $k_i = (2\pi/\lambda)R_i(\alpha)$ .

Les coefficients de transmission et réflexion de Fresnel intervenant dans (2) sont:

$$\begin{aligned} T_{i-1,i} &= 2R_{i-1}/(R_{i-1} + R_i) \\ R_{i-1,i} &= (R_{i-1} - R_i)/(R_{i-1} + R_i). \end{aligned}$$

La dernière strate est le cristal massif donc  $I_{R,i_{\max}} = 0$ . En fixant par exemple  $E_{D,i_{\max},H} = 1$ , et en utilisant les relations ci-dessus et (2), on calcule successivement, par récurrence, les ondes dans les strates  $(i_{\max} - 1), \dots, 1, 0$ . La modification en phase et en amplitude des ondes entre le bas et le haut de chaque strate est prise en compte. L'indice de réfraction  $n_i$  est simplement calculé en supposant qu'un atome d'impureté remplace un atome de la matrice.

L'intensité du faisceau incident  $|E_{D,0}|^2$  est constante quel que soit  $\alpha$  et l'on doit recalculer toutes les ondes.

Chaque atome est excité par les ondes descendante et remontante de la strate auquel il appartient. Comme l'émission de fluorescence est incohérente d'un atome à l'autre, l'intensité totale de fluorescence de l'impureté est obtenue par

$$\begin{aligned} I(\alpha) &\approx \sum_{i_{\text{strate}}} Nc_i \int_{\text{strate } i} |E_{D,i,B} \exp(-ik_i z) \\ &\quad + E_{R,i,B} \exp(ik_i z)|^2 dz. \end{aligned}$$

L'approximation en strates permet donc de calculer  $I_{\text{cal}}(\alpha)$  lorsque  $c(z)$  est connue. En réalité, notre but est la détermination de  $c(z)$  à partir de l'intensité expérimentale  $I_{\text{exp}}(\alpha)$ . Nous avons donc recherché le profil  $c(z)$  ou plutôt l'ensemble des  $c_i$  qui minimisent la fonction

$$F = \sum_{\alpha_i} |I_{\text{exp}}(\alpha_i) - I_{\text{cal}}(\alpha_i)|^2$$

( $\alpha_i$  décrit les angles pour lesquels  $I_{\text{exp}}(\alpha)$  a été mesurée). Cette minimisation a été recherchée sur ordinateur en utilisant un programme général d'affinement qui calcule numériquement les dérivées partielles (Harwell Subroutine Library: Subroutine VA05A).

L'origine  $\alpha = 0$  des angles d'incidence est introduite en paramètre variable ainsi que la divergence  $\Delta\alpha$  du faisceau incident. Celle-ci est prise en compte en remplaçant  $I_{\text{cal}}(\alpha)$  par  $\frac{1}{3}[I_{\text{cal}}(\alpha) + I_{\text{cal}}(\alpha + \Delta\alpha/2) + I_{\text{cal}}(\alpha - \Delta\alpha/2)]$ . La valeur finale après affinement de ce dernier paramètre a toujours été en accord avec les valeurs attendues d'après les ouvertures de fentes et de l'ordre de  $7/1000^\circ$ .

Les paramètres modifiés par l'affinement sont donc les concentrations  $c_i$ , la divergence angulaire et le décalage angulaire. On retrouve cependant les problèmes d'instabilité liée à l'inversion de Laplace et le nombre et la largeur des strates à introduire sont difficiles à déterminer. En effet, des strates trop étroites entraînent une divergence de la matrice d'affinement.

Même avec des strates épaisses, les paramètres  $c_i$  restent corrélés et en particulier on a apparition d'oscillations dans l'histogramme, et de valeurs négatives pour certains  $c_i$ . La difficulté est résolue en affinant sur les paramètres  $c_{1,i} = c_i^{1/2}$  ce qui entraîne  $c_i = c_{1,i}^2 > 0$  et diminue l'instabilité. L'histogramme de départ d'affinement est simplement choisi tel que  $c_1 = c_2 = \dots = c_n$  avec  $\sum_i Nc_i e_i =$  nombre total d'atomes implantés. Le front de l'histogramme (interface, Si implanté-silicium pur) dépend de l'énergie d'implantation et peut être modifié en cours d'affinement. La normalisation se fait au premier passage en réduisant à  $\alpha \gg \alpha_c$  les  $I_{\text{exp}}$  aux intensités calculées. Tous les calculs ont été faits en arithmétique complexe sur un ordinateur PDP11/70 avec des durées d'affinement d'une dizaine de minutes pour 50 cycles.

La convergence est assez rapide surtout si l'affinement est fait sur la fonction expérimentale  $R(\alpha) = I_{\text{FeK}\alpha}(\alpha)/I_{\text{SiK}\alpha}(\alpha)$  et l'histogramme final dépend peu de la fonction de départ.

## Résultats et conclusions

Sur les Figs. 5 et 6 sont reportés, pour les échantillons  $10^{15}$  atomes  $\text{cm}^{-2}$ -35 keV et  $10^{16}$  atomes  $\text{cm}^{-2}$ -100 keV, les profils de concentration en fer obtenus par:

- traitement de l'intensité  $I(\alpha)$  de fluorescence X par la méthode décrite ci-dessus;

- analyse par émission ionique secondaire (SIMS). C'est la méthode classique utilisée pour le tracé des profils d'implantation. Elle consiste en une abrasion du solide par bombardement ionique; les ions produits sont ensuite analysés par spectrométrie de masse (Blanchard, 1975).

Les histogrammes déterminés par notre méthode s'incrivent dans le tracé par analyse ionique; l'accord est particulièrement remarquable pour l'échantillon  $10^{15}$  atomes  $\text{cm}^{-2}$ -35 keV. Dans le Tableau 1, nous avons résumé, pour les quatre échantillons, les résultats expérimentaux déduits des mesures par

Tableau 1. Comparaison entre les résultats obtenus par notre méthode et par sonde ionique et les valeurs calculées

Energie	$\int C(z) dz$ (atomes $\text{cm}^{-2}$ )		Prévue	$\langle z \rangle$ (Å)	Largeur quadratique	
	Prévue	Expérimentale†			Prévue	Expérimentale†
100 keV	$10^{16}$	$8,1 \times 10^{15}$	780	866	287	425
				SIMS: 780-830		SIMS: 370
100 keV	$3 \times 10^{15}$	$2,58 \times 10^{15}$	780	850	287	325
60 keV	$10^{15}$	$1,14 \times 10^{15}$	480	580	187	260
35 keV	$10^{15}$	$10^{15*}$	300	385	120	195
				SIMS: 380		SIMS: 180

\* Cet échantillon est choisi comme référence. Il serait aussi possible d'utiliser un échantillon de fer pur.

† Les valeurs expérimentales ont été déterminées par notre méthode et par SIMS pour certaines d'entre elles.

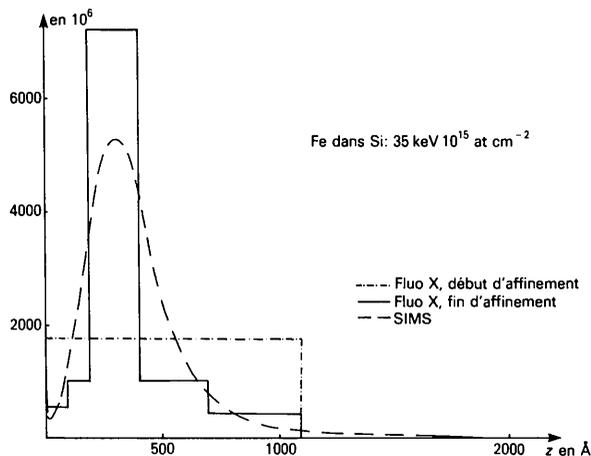


Fig. 5. Profils d'implantation en fer dans l'échantillon 35 keV- $10^{15}$  atomes  $\text{cm}^{-2}$  par notre méthode et par SIMS. Si  $N$  est le nombre d'atomes de silicium dans  $1 \text{ cm}^2$  et  $1100 \text{ Å}$  d'épaisseur, la concentration  $c$  de la 'terrasse' de début d'affinement est telle que  $Nc = 10^{15}$  atomes.

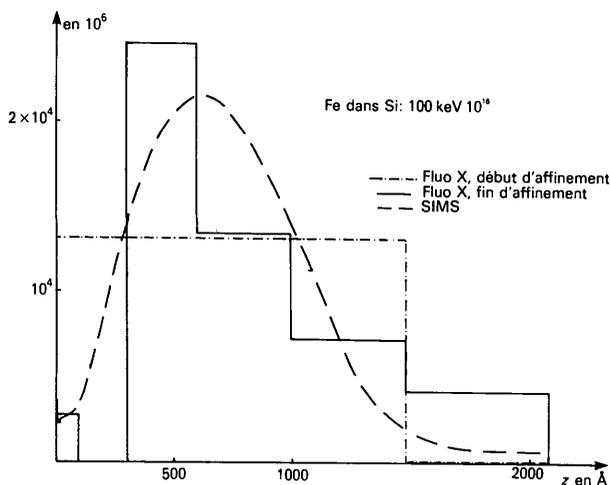


Fig. 6. Profils d'implantation en fer dans l'échantillon implanté 100 keV- $10^{16}$  atomes  $\text{cm}^{-2}$  par fluorescence X et par SIMS.

fluorescence X et par sonde ionique en regard des valeurs prévues pour le taux d'implantation  $\int c(z) dz$ , le barycentre de concentration  $\langle z \rangle$  et la largeur quadratique de la courbe  $c(z)$ . Nos résultats sont en bon accord avec les valeurs déduites des mesures par SIMS et les valeurs calculées (Gibbons, Johnson & Mylroie, 1975).

La résolution en profondeur qui est l'épaisseur d'une strate est limitée par les problèmes de divergence de l'affinement à une cinquantaine d'Å en surface et quelques centaines d'Å à 1000 Å de profondeur. Celle de la sonde ionique est de l'ordre de 50 Å et ce, évidemment, quelle que soit la profondeur.

La méthode en incidence rasante et variable est un outil intéressant de caractérisation de la surface d'un matériau solide ou liquide puisqu'elle permet non seulement d'étudier sa composition chimique comme nous l'avons fait ici ou comme l'ont fait Bloch *et al.* (1985) mais aussi sa densité, son état cristallin, sa structure cristallographique *etc.* Nous citons quelques exemples d'applications.

(1) La variation avec  $\alpha$  de l'intensité diffusée par un échantillon abîmé par implantation est reliée au profil 'd'amorphisation' et la variation de l'intensité intégrée des raies de Bragg du même échantillon au profil de 'cristallisation'. Une étude est en cours.

(2) Le profil de densité du matériau peut être déterminé soit par l'étude du faisceau réfléchi (Nénot & Croce, 1980) soit par les variations détectées par diffraction ou fluorescence, de l'onde transmise (Brunel & Bensaïd, 1986).

(3) La composition structurale, en profondeur, d'un échantillon à plusieurs phases pourra être déduite des intensités des raies de Bragg caractéristiques de chacune des phases.

Les mesures peuvent être faites sous vide ou en atmosphère, sans destruction de l'échantillon, et le schéma de calcul développé ci-dessus, s'applique avec quelques modifications au tracé des différents profils.

Nous remercions M. Bruel pour la préparation des échantillons, F. de Bergevin et C. Marti pour de multiples discussions et suggestions et B. Blanchard pour les mesures par SIMS.

## Références

- BECKER, R. S., GOLOVCHENKO, J. A. & PATEL, J. R. (1983). *Phys. Rev. Lett.* **50**, 153-159.
- BLANCHARD, B. (1975). *Analyse par Émission Ionique Secondaire-SIMS*, pp. 2618-1-2618-21. Paris: Techniques de l'Ingénieur.
- BLOCH, J. M., SANSONE, M., RONDELEZ, F., PFEIFFEN, D. G., PINCUS, P., KIM, M. W. & EISENBERGER, P. M. (1985). *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1039.
- BRUNEL, M. & BENSÂÏD, A. (1986). A publier.
- BRUNEL, M. & DE BERGEVIN, F. (1986). *Acta Cryst.* **A42**, 299-303.
- EISENBERGER, P. & MARRA, W. C. (1981). *Phys. Rev. Lett.* **46**, 1081-1084.
- GIBBONS, J. F., JOHNSON, W. S. & MYLROIE, S. W. (1975). *Projected Range Statistics-Semiconductors and Related Materials*. New York: Halsted Press (John Wiley).
- NÉVOT, L. & CROCE, P. (1980). *Rev. Phys. Appl.* **15**, 761-779.
- PARRATT, L. G. (1954). *Phys. Rev.* **95**, 359-369.

*Acta Cryst.* (1986). **A42**, 309-317

## A New Joint Probability Distribution for the Triplet Phase Sum. Inclusion of Higher-Order Terms

BY RENE PESCHAR AND HENK SCHENK

*Laboratory of Crystallography, University of Amsterdam, Nieuwe Achtergracht 166, 1018 WV Amsterdam, The Netherlands*

(Received 21 March 1985; accepted 7 February 1986)

### Abstract

A new joint probability distribution of three normalized structure factors is derived for the case of  $N$  equal atoms in the space group  $P1$ . The distribution appears in a series expansion. Convergence of the series is obtained by inclusion of higher-order terms up to order  $N^{-5}$ , although with the exception of terms up to order  $N^{-1/2}$  the distribution does not contain all possible terms. Test results show improved estimates of the absolute value of the triplet phase sum when compared with the Cochran distribution. In particular, the systematic errors are reduced appreciably.

### 1. Introduction

If a sufficient number of linear independent structure invariants (s.i.'s)  $\varphi_{H_1} + \dots + \varphi_{H_i} = \psi_i$  were known, the phases  $\varphi_H$  could be calculated and the structure could be solved. In practice, however, the  $\psi_i$  are not known, unless information can be obtained by anomalous scattering (Kroon, Spek & Krabbendam, 1977; Heinerman, Krabbendam, Kroon & Spek, 1978) or dynamical diffraction experiments (Post, 1977, 1979). In the absence of knowledge of the  $\psi_i$ , a possible approach to the structure determination is the estimation of  $\cos \psi_3$  or  $|\psi_3|$ , the absolute value of the triplet phase sum  $\psi_3$ , on the basis of the  $|E_H|$  values. Starting from the linearization of products of structure factors and using probabilistic calculations, several authors have shown how to employ estimated  $\cos \psi_3$  values and enantiomorph-specific cosine seminvariants in

practical procedures (Karle & Hauptman, 1958; Hauptman, Fisher, Hancock & Norton, 1969; Hauptman, Fisher & Weeks, 1971; Hauptman, 1972). Olthof, Sint and Schenk have shown that empirical estimates of  $|\psi_3|$  can also be useful in enantiomorph-specific procedures (Olthof, Sint & Schenk, 1979; Olthof & Schenk, 1981; Olthof, 1981).

Instead of empirical estimates, theoretical estimates might also be used. Up till now, several joint probability distribution (j.p.d.) expressions involving the three complex-valued normalized structure factors (n.s.f.'s)  $E_{H_1}$ ,  $E_{H_2}$  and  $E_{H_1+H_2}$  have been developed from which triplet phase sum estimates may be obtained (e.g. Cochran, 1955; Bertaut, 1956; Karle & Hauptman, 1956, 1958; Naya, Nitta & Oda, 1965; Tsoucaris 1970; Hauptman, 1971; Giacovazzo, 1974; Heinerman, 1977; Heinerman, Krabbendam & Kroon, 1977). Recently it was shown that a further improvement might be gained by including all structure factors in the j.p.d. derivation (Giacovazzo, 1977b; Cascarano *et al.*, 1984). The distributions appear either in an exponential or in a series-expansion form. The exponential expressions, e.g. the well known Cochran distribution [Cochran (1955); see also (I.17) in Appendix I of the present paper] are correct only up to order  $N^{-1/2}$  which may result in systematically incorrect estimates, in particular for smaller values of  $N$ . The j.p.d.'s in series-expansion form may also lead to incorrect estimates. These errors are the result of insufficient convergence of the series. Several procedures have been suggested to improve this convergence, for example the transformation of the series expansion into an exponential (e.g. Bertaut,