

Analyse structurale de couches minces par réflectométrie RX

A. van der Lee

Institut Européen des Membranes
Montpellier

juillet 2009, MaJ septembre 2014

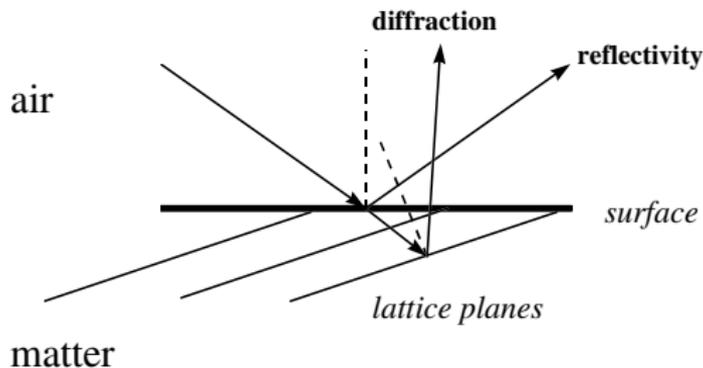
Reflectivité versus diffraction

Diffraction : *interférence* par ordre à longue distance, très souvent 3D

plan de diffusion : plan réticulaire fictif

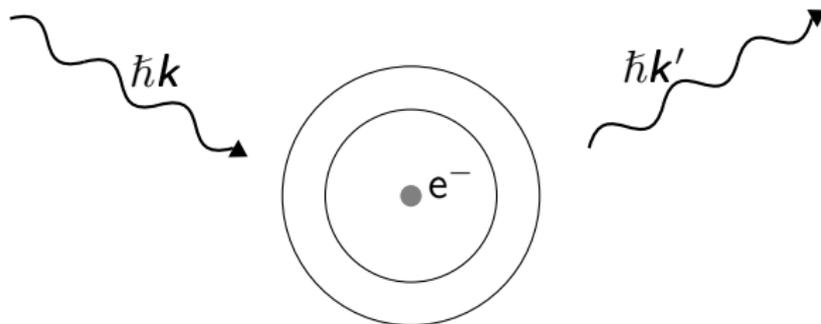
Réflectivité : *interférence* par contraste de densité électronique, toujours 1D

plan de diffusion : surface ou interface physique



La réflectométrie de rayons-X est une **technique de diffusion** permettant de trouver la **densité électronique** au travers d'un **milieu stratifié**

La réflectométrie de rayons-X est une **technique de diffusion** permettant de trouver la **densité électronique** au travers d'un **milieu stratifié**



Unités et grandeurs

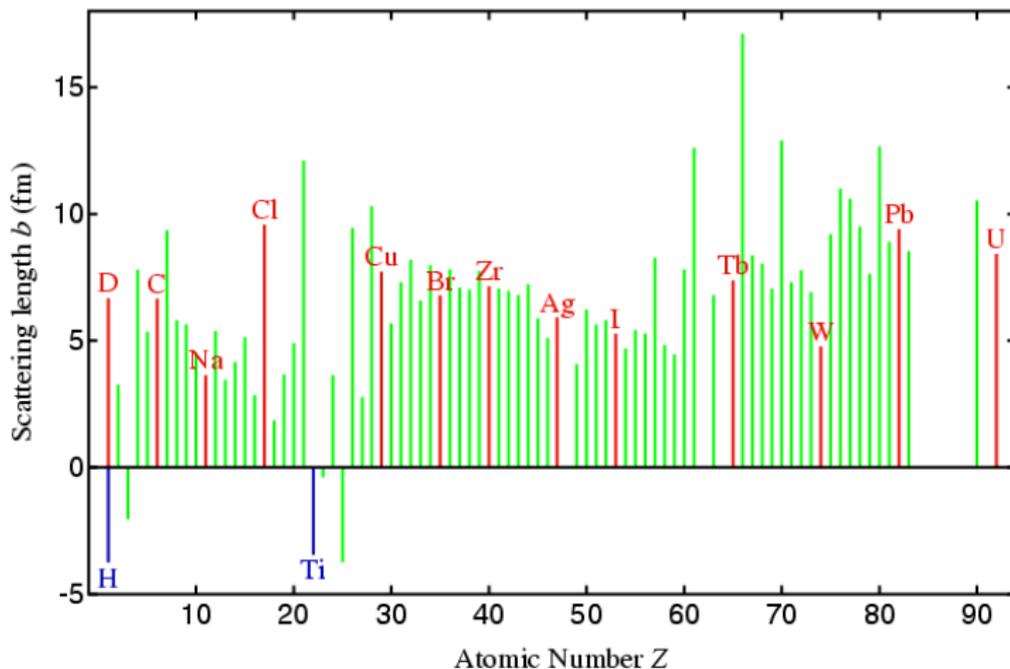
$$A_{sc} = -A_{in} b \frac{e^{-ikr}}{r}$$

- ▶ b est le **pouvoir de diffusion** ou **longueur de diffusion** et est exprimé en unités de [longueur].
 - ▶ électron : $b = r_0$ longueur de diffusion de Thomson
(= $2.82 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$)
 - ▶ noyau : $b = b_c$ longueur de diffusion cohérente

Pour un composé (multi-éléments) on définit la densité de longueur de diffusion (SLD ou ρ) par :

$$\rho = \frac{\sum_{i=1}^N b_i}{V_m} = \frac{\sum_{i=1}^N Z_i r_0}{V_m}$$

Longueur de diffusion cohérente (neutrons)



Unités et grandeurs

La densité de longueur de diffusion est exprimé en $[\text{aire}]^{-2}$ et liée à la densité électronique ρ_e et massique ρ_m par :

$$\rho = r_0 \rho_e$$

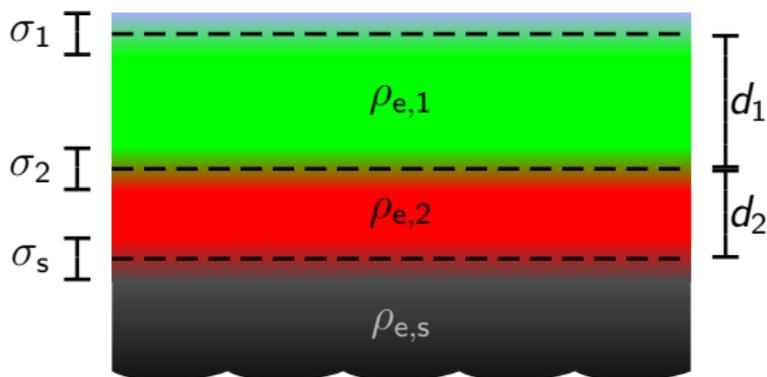
et

$$\rho = N_A r_0 \rho_m \frac{\sum c_i Z_i}{\sum c_i A_i}$$

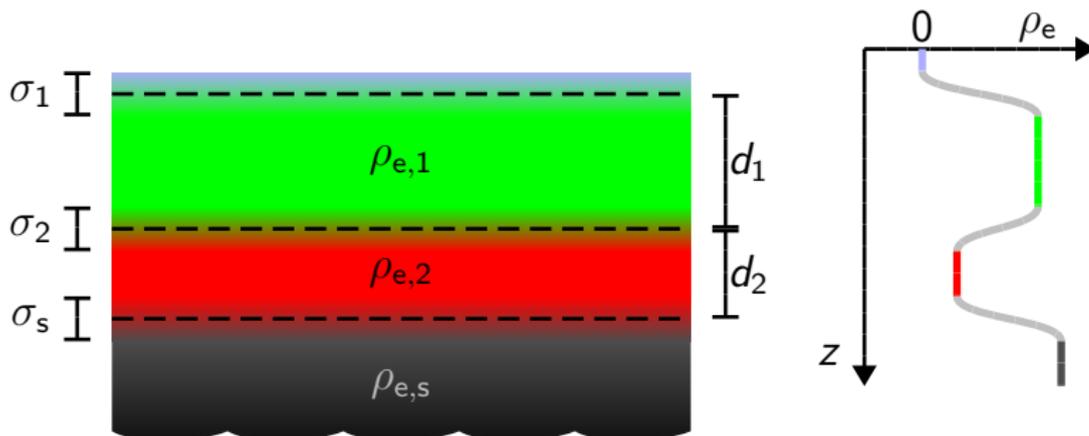
En réflectométrie on essaie à déterminer ρ (ou ρ_e ou ρ_m)

La réflectométrie de rayons-X est une **technique de diffusion** permettant de trouver la **densité électronique** au travers d'un **milieu stratifié**

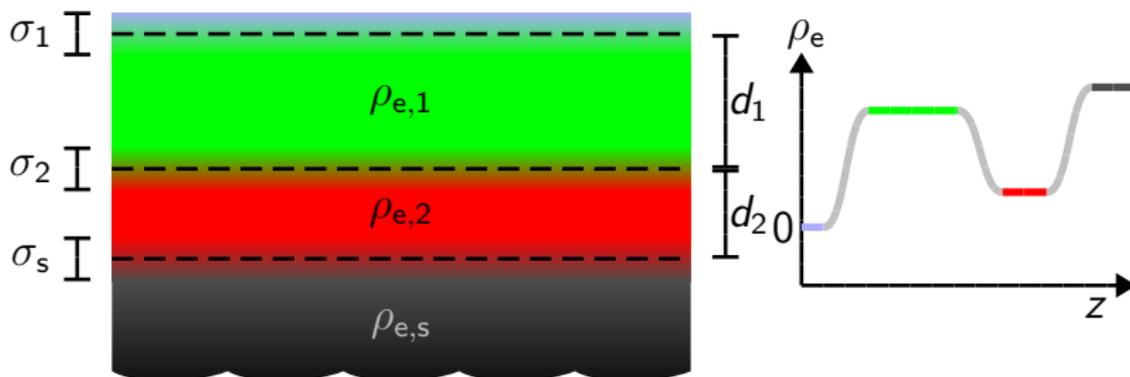
La réflectométrie de rayons-X est une **technique de diffusion** permettant de trouver la **densité électronique** au travers d'un **milieu stratifié**



La réflectométrie de rayons-X est une **technique de diffusion** permettant de trouver la **densité électronique** au travers d'un **milieu stratifié**



La réflectométrie de rayons-X est une **technique de diffusion** permettant de trouver la **densité électronique** au travers d'un **milieu stratifié**

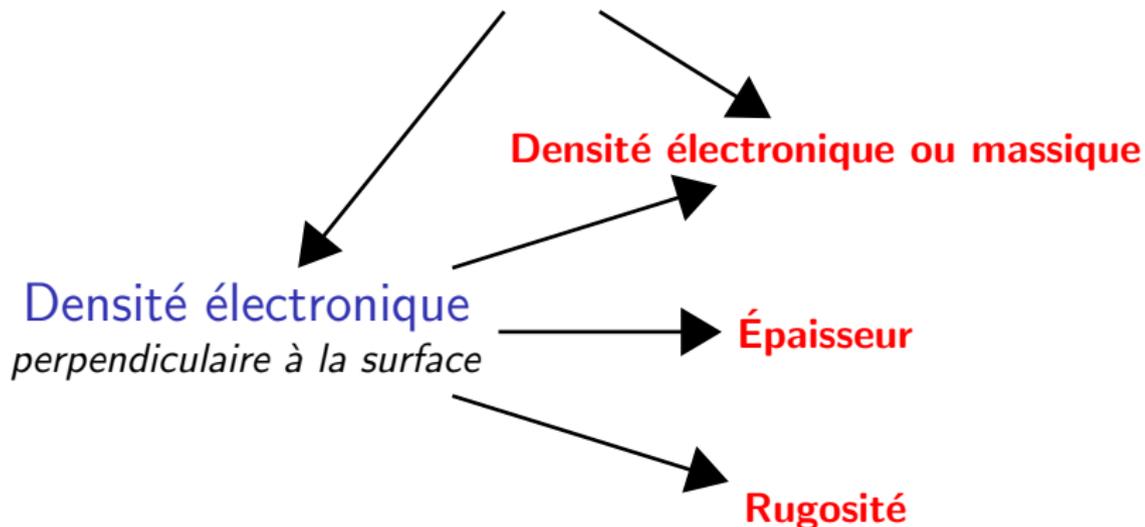


Réflectométrie de rayons-X

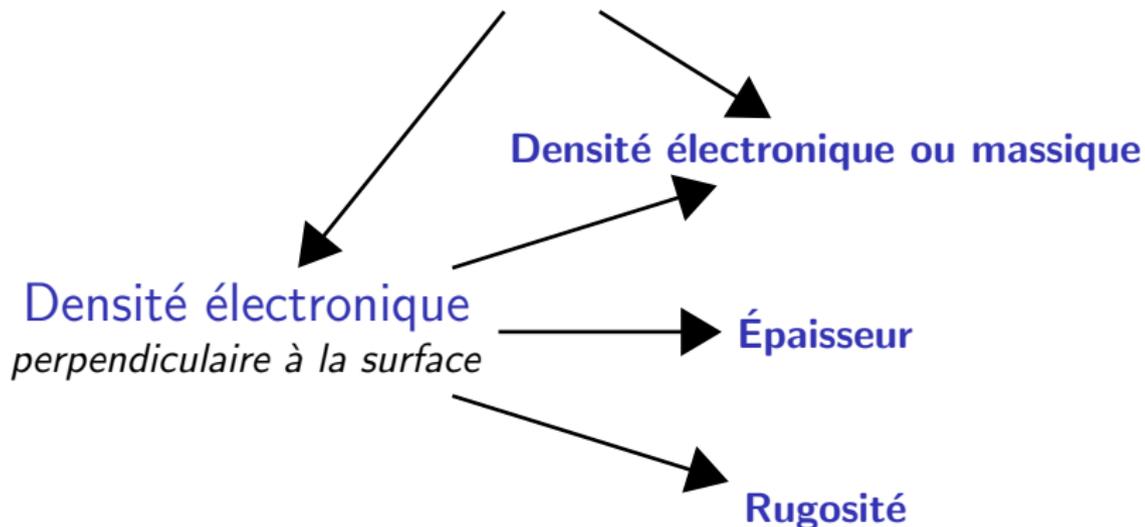


Densité électronique
perpendiculaire à la surface

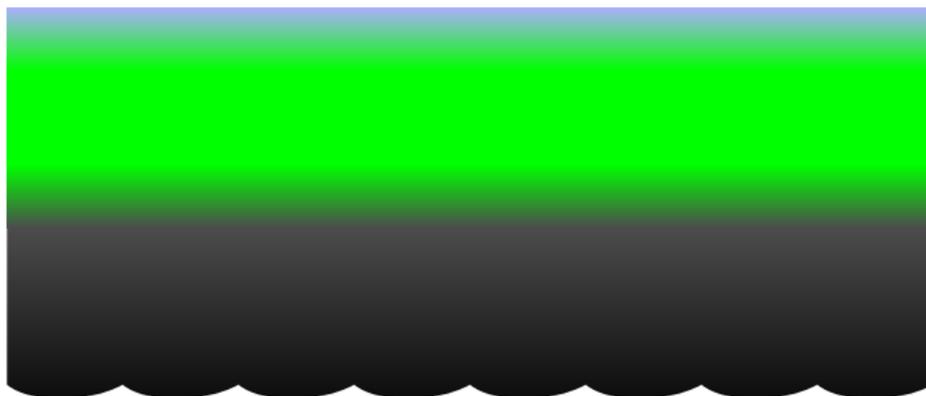
Réflectométrie de rayons-X

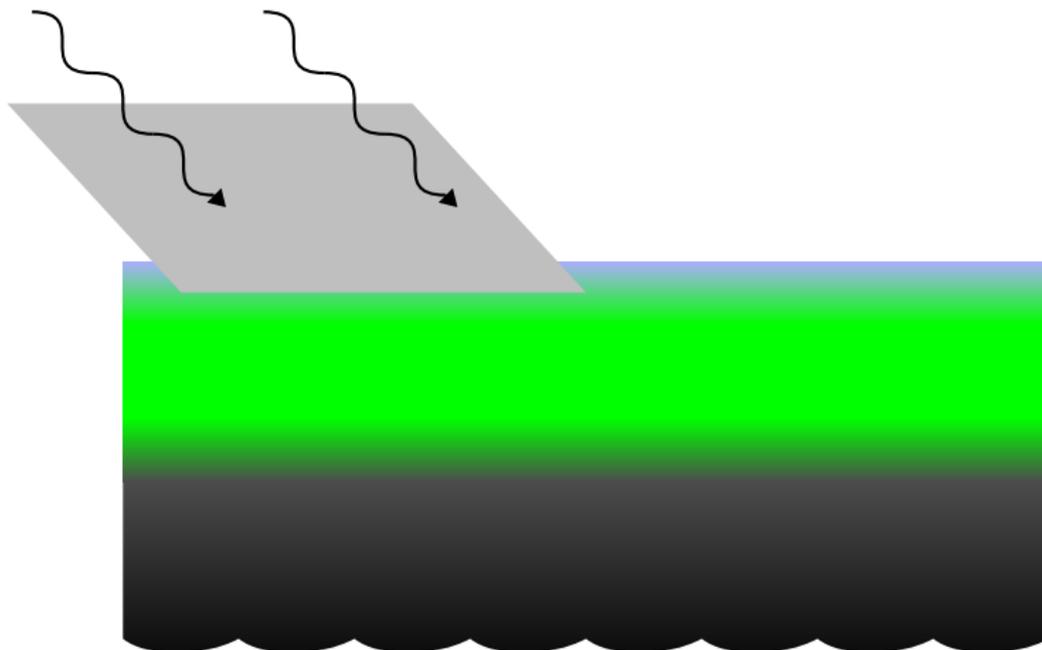


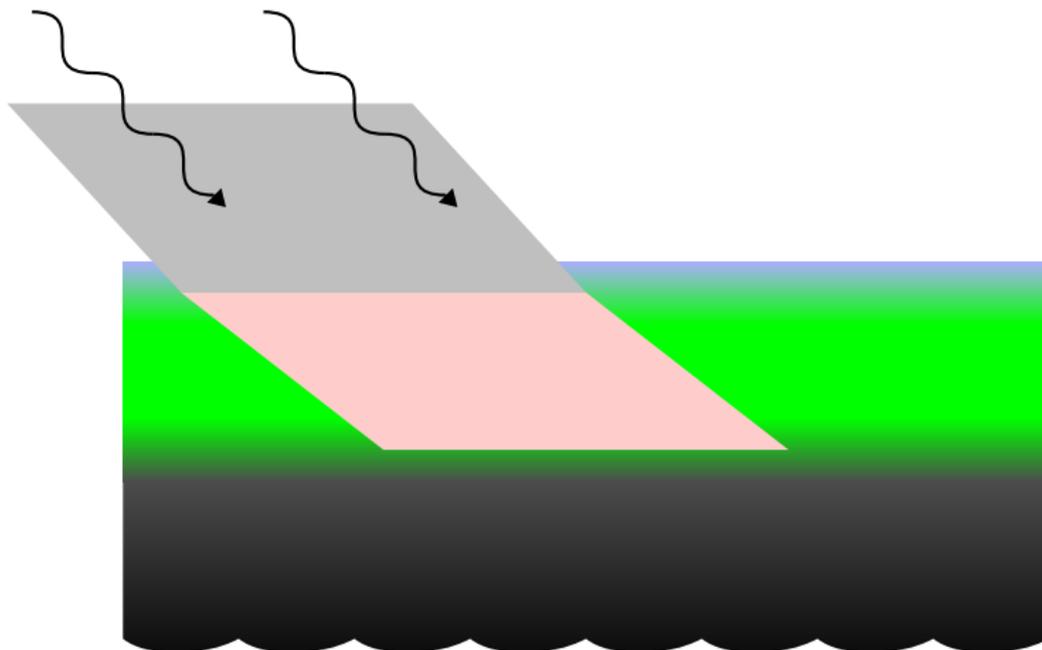
Réflectométrie de rayons-X

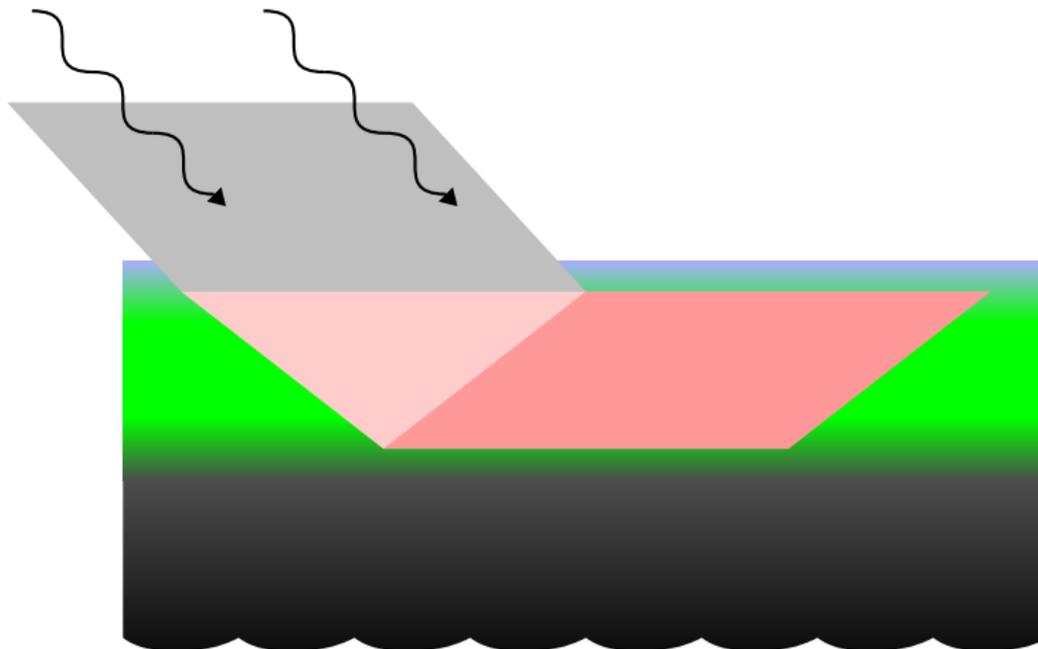


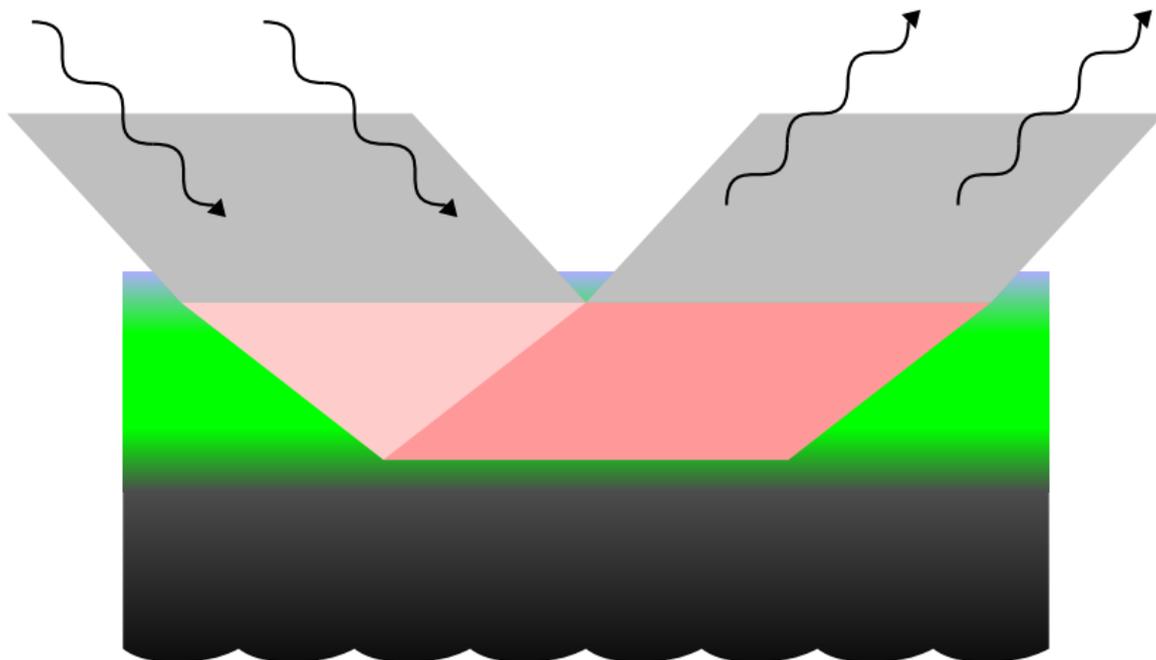
Maximum 3 couches

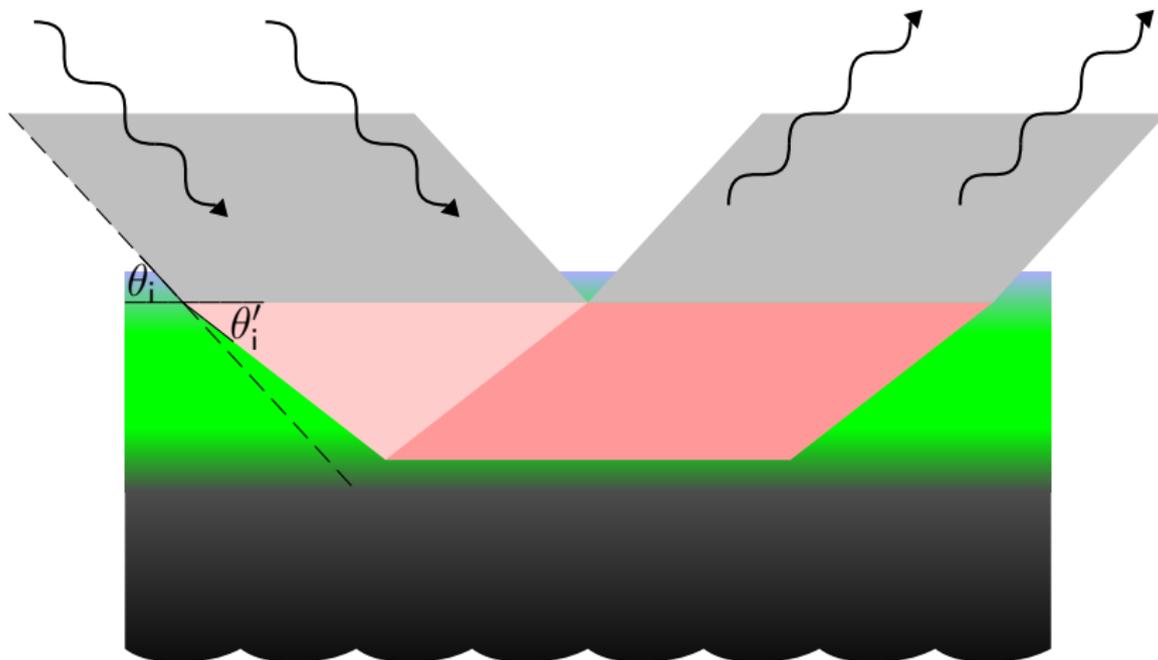




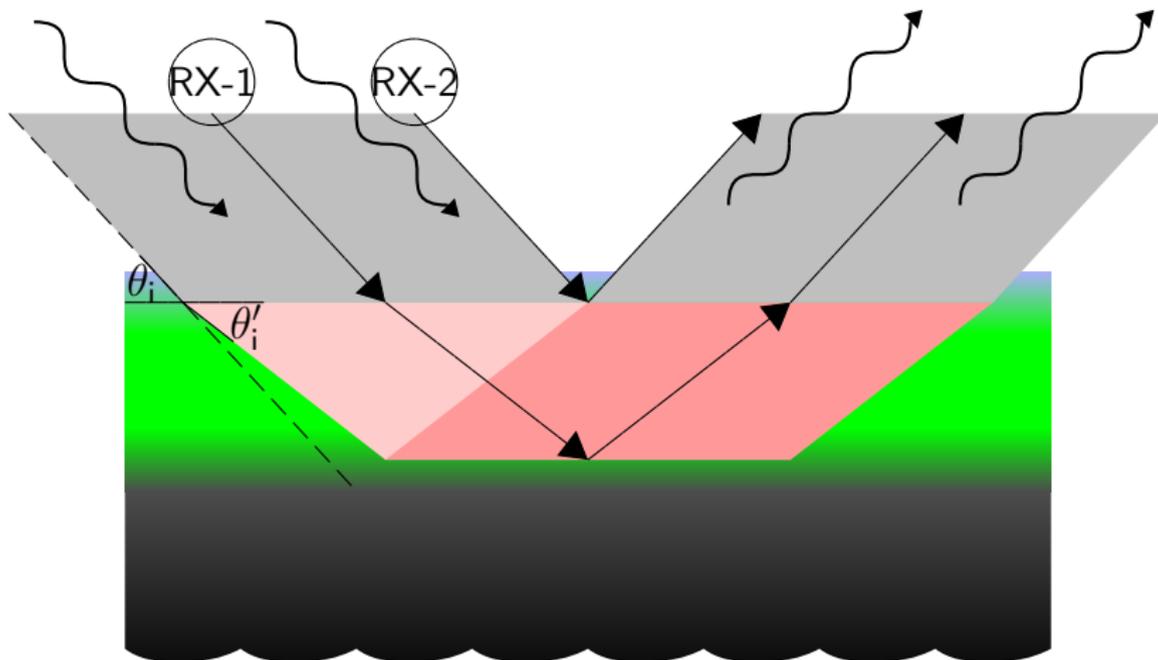




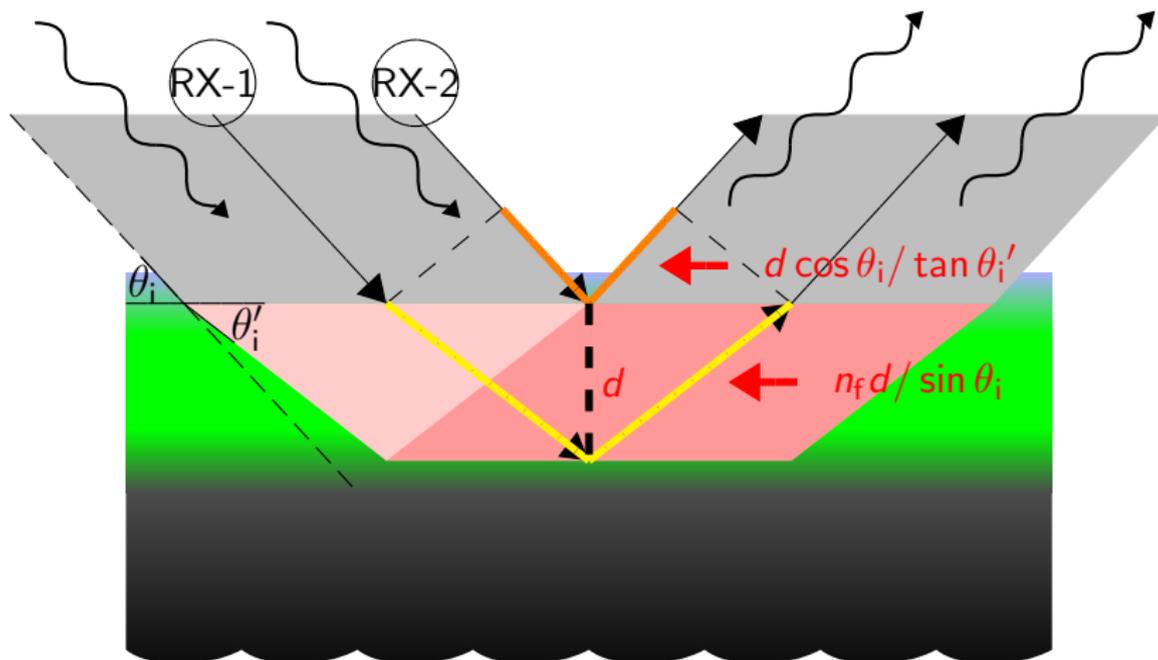




$$\text{Loi de Snell-Descartes : } \cos \theta_i = n_f \cos \theta_i'$$



Loi de Snell-Descartes : $\cos \theta_i = n_f \cos \theta'_i$



Loi de Snell-Descartes : $\cos \theta_i = n_f \cos \theta_i'$

L'angle critique pour la réflexion totale est :

$$\cos \theta_c = n_f = 1.0 - \frac{r_0 \lambda^2}{4\pi^2} \rho_e \quad (1)$$

L'angle critique pour la réflexion totale est :

$$\cos \theta_c = n_f = 1.0 - \frac{r_0 \lambda^2}{4\pi^2} \rho_e \quad (1)$$

Pour avoir de l'interférence constructive la différence de longueur de chemin optique respecte :

$$m\lambda = 2d \left(\frac{n_f}{\sin \theta'} - \frac{\cos \theta}{\tan \theta'} \right) \quad (2)$$

L'angle critique pour la réflexion totale est :

$$\cos \theta_c = n_f = 1.0 - \frac{r_0 \lambda^2}{4\pi^2} \rho_e \quad (1)$$

Pour avoir de l'interférence constructive la différence de longueur de chemin optique respecte :

$$m\lambda = 2d \left(\frac{n_f}{\sin \theta'} - \frac{\cos \theta}{\tan \theta'} \right) \quad (2)$$

La loi de Bragg que l'on dérive en utilisant (1) and (2) devient :

$$\sin^2 \theta = \frac{m^2 \lambda^2}{4d^2} + \sin^2 \theta_c = \frac{m^2 \lambda^2}{4d^2} + \frac{\lambda^2 r_0 \rho_e}{\pi}$$

Quelques angles critiques ($\lambda = 1.5405\text{\AA}$)

composé	densité volumique (gcm^{-3})	densité électronique ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$)	angle critique ($^{\circ}$)
Si	2.333	0.701	0.224
Al_2O_3	3.998	1.181	0.287
Ge	5.893	1.588	0.333
ZnO	5.653	1.589	0.334
InN	6.921	1.811	0.356
Au	19.283	4.656	0.571

Quelques angles critiques ($\lambda = 1.5405\text{\AA}$)

composé	densité volumique (gcm^{-3})	densité électronique ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$)	angle critique ($^{\circ}$)
Si	2.333	0.701	0.224
Al_2O_3	3.998	1.181	0.287
Ge	5.893	1.588	0.333
ZnO	5.653	1.589	0.334
InN	6.921	1.811	0.356
Au	19.283	4.656	0.571

Pour $\theta \gg \theta_c$:

$$\sin^2 \theta = \frac{m^2 \lambda^2}{4d^2} + \sin^2 \theta_c = \frac{m^2 \lambda^2}{4d^2} + \frac{\lambda^2 r_0 \rho_e}{\pi}$$

Quelques angles critiques ($\lambda = 1.5405\text{\AA}$)

composé	densité volumique (gcm^{-3})	densité électronique ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$)	angle critique ($^{\circ}$)
Si	2.333	0.701	0.224
Al_2O_3	3.998	1.181	0.287
Ge	5.893	1.588	0.333
ZnO	5.653	1.589	0.334
InN	6.921	1.811	0.356
Au	19.283	4.656	0.571

Pour $\theta \gg \theta_c$:

$$\sin^2 \theta = \frac{m^2 \lambda^2}{4d^2} + \cancel{\sin^2 \theta_c} = \frac{m^2 \lambda^2}{4d^2} + \cancel{\frac{\lambda^2 \rho_e e}{\pi}}$$

Quelques angles critiques ($\lambda = 1.5405\text{\AA}$)

composé	densité volumique (gcm^{-3})	densité électronique ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$)	angle critique ($^{\circ}$)
Si	2.333	0.701	0.224
Al_2O_3	3.998	1.181	0.287
Ge	5.893	1.588	0.333
ZnO	5.653	1.589	0.334
InN	6.921	1.811	0.356
Au	19.283	4.656	0.571

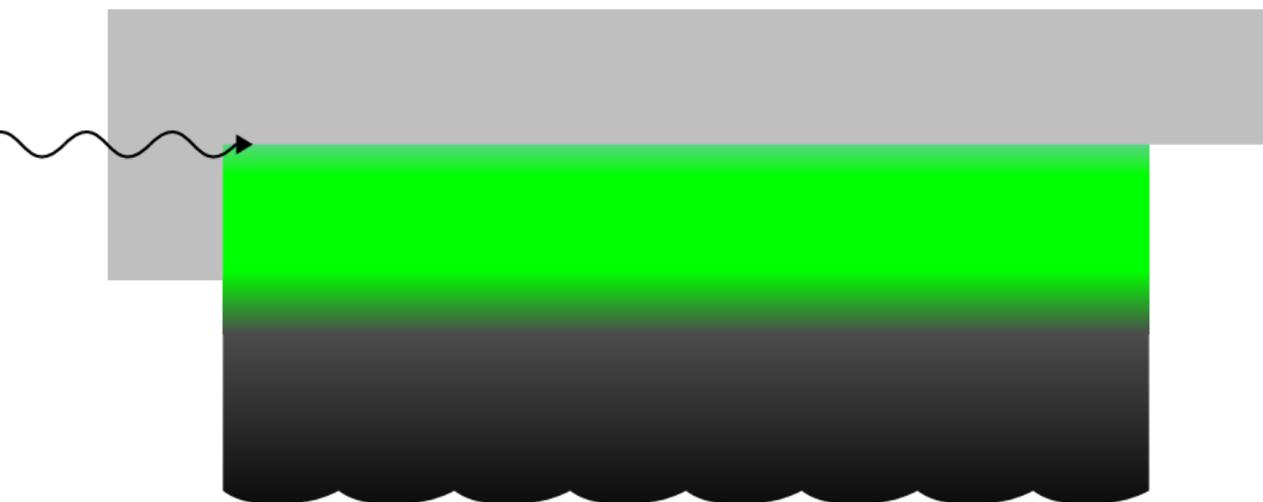
Pour $\theta \gg \theta_c$:

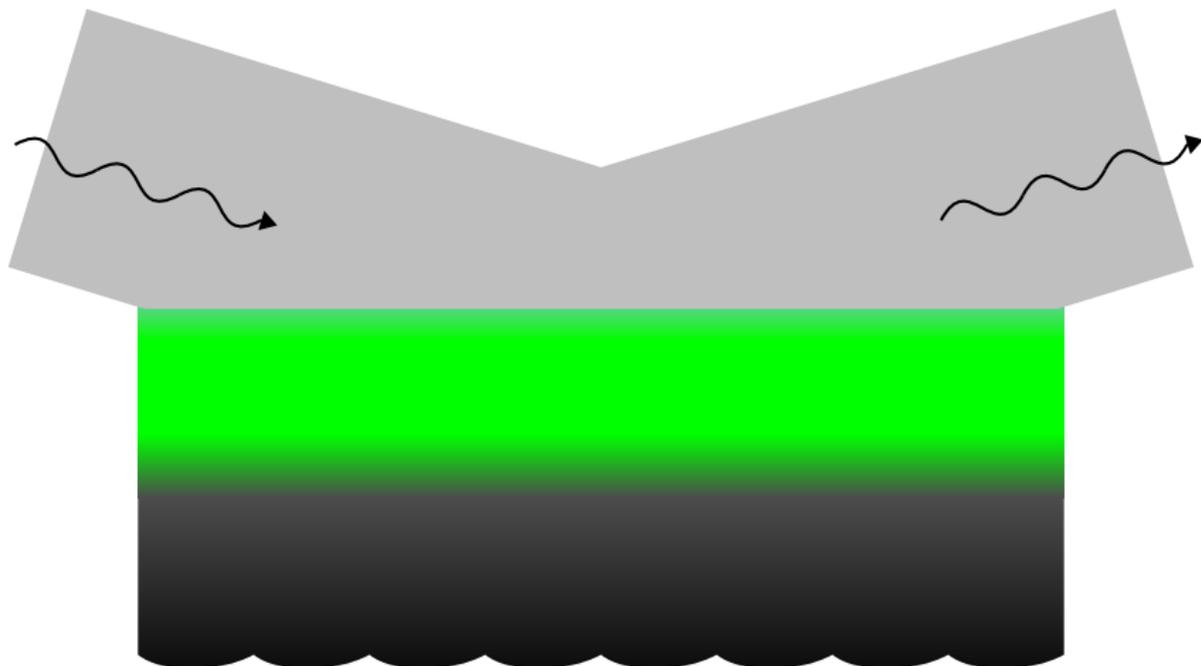
$$\sin^2 \theta = \frac{m^2 \lambda^2}{4d^2} + \cancel{\sin^2 \theta_c} = \frac{m^2 \lambda^2}{4d^2} + \cancel{\frac{\lambda^2 \rho_e}{\pi}} \Rightarrow \sin \theta = \frac{m\lambda}{2d} \Rightarrow \boxed{m\lambda = 2d \sin \theta}$$

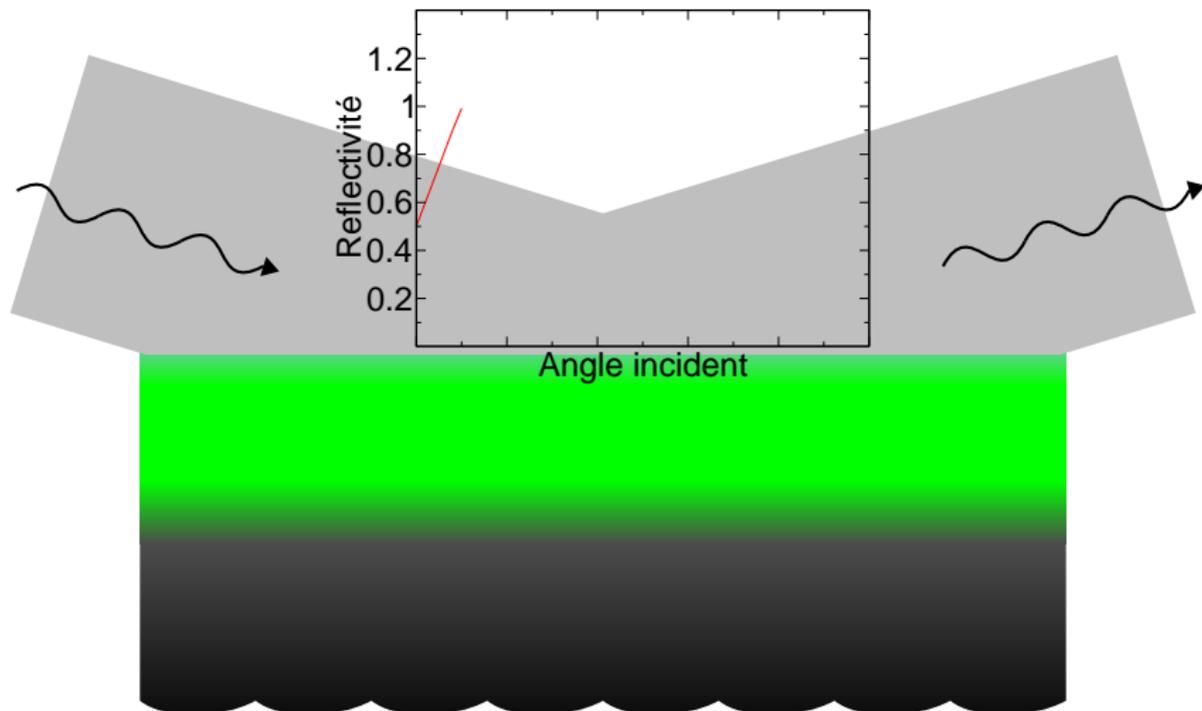
$$\Phi_i = N_0$$

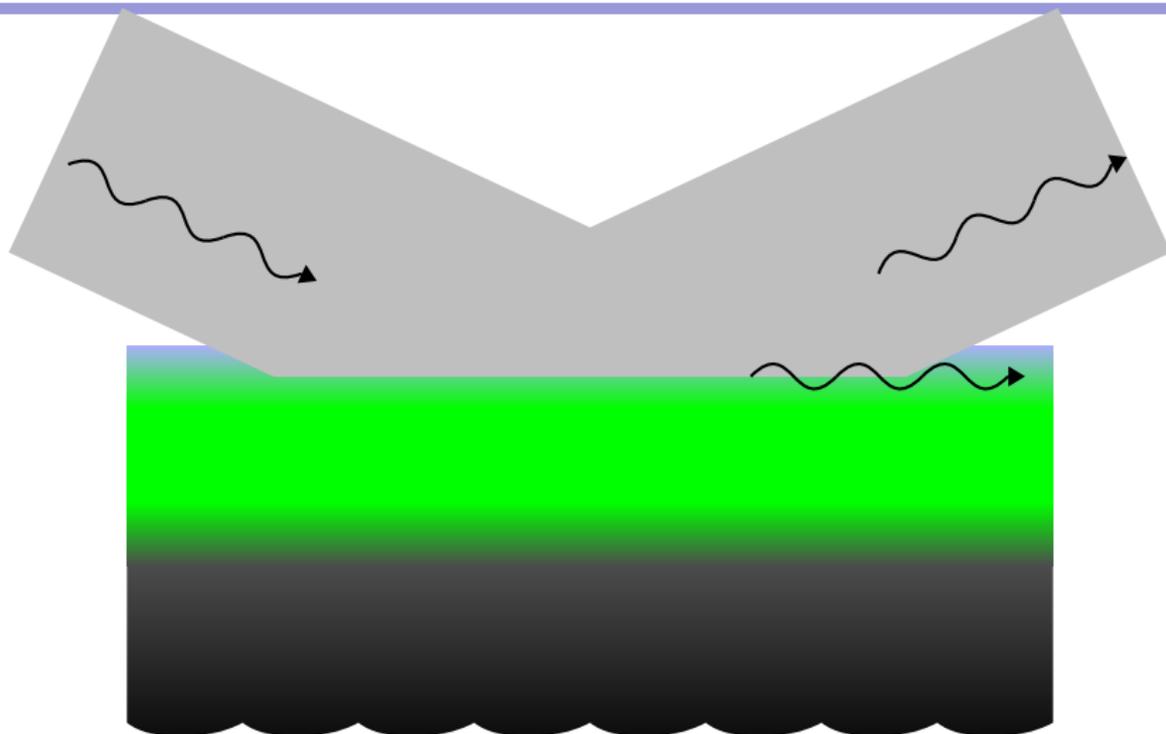
$$R = \frac{\Phi_i}{\Phi_e} = \frac{1}{2}$$

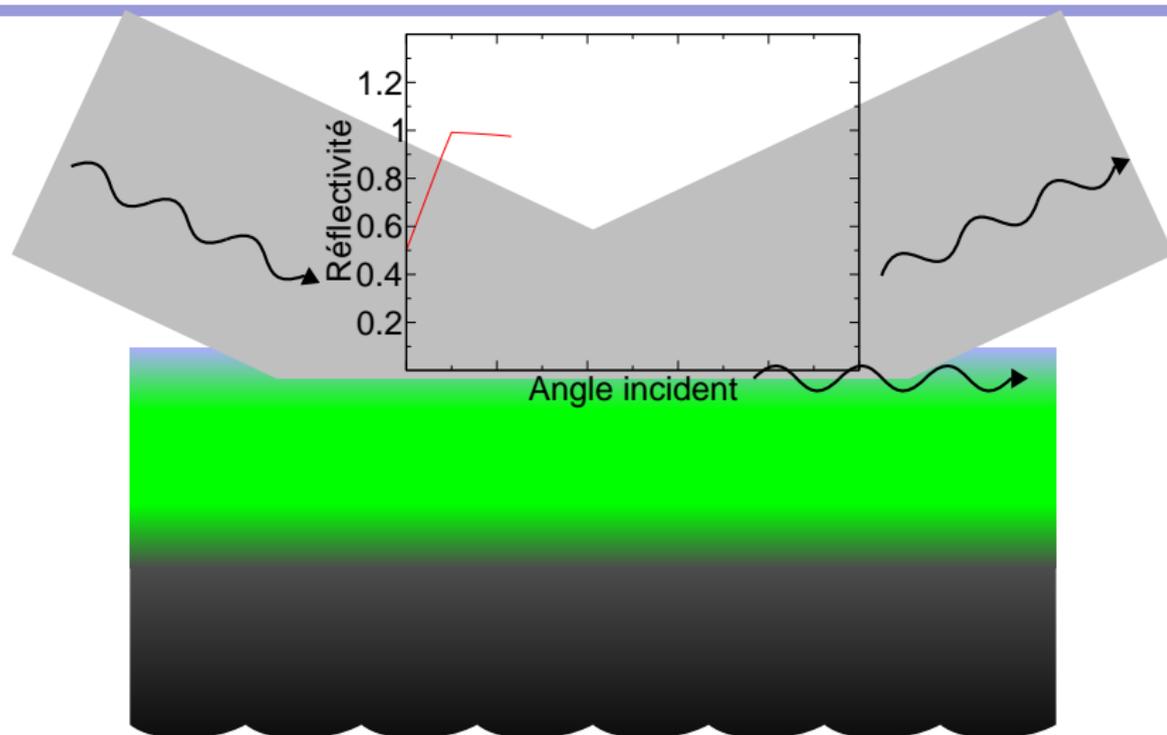
$$\Phi_e = N_0/2$$

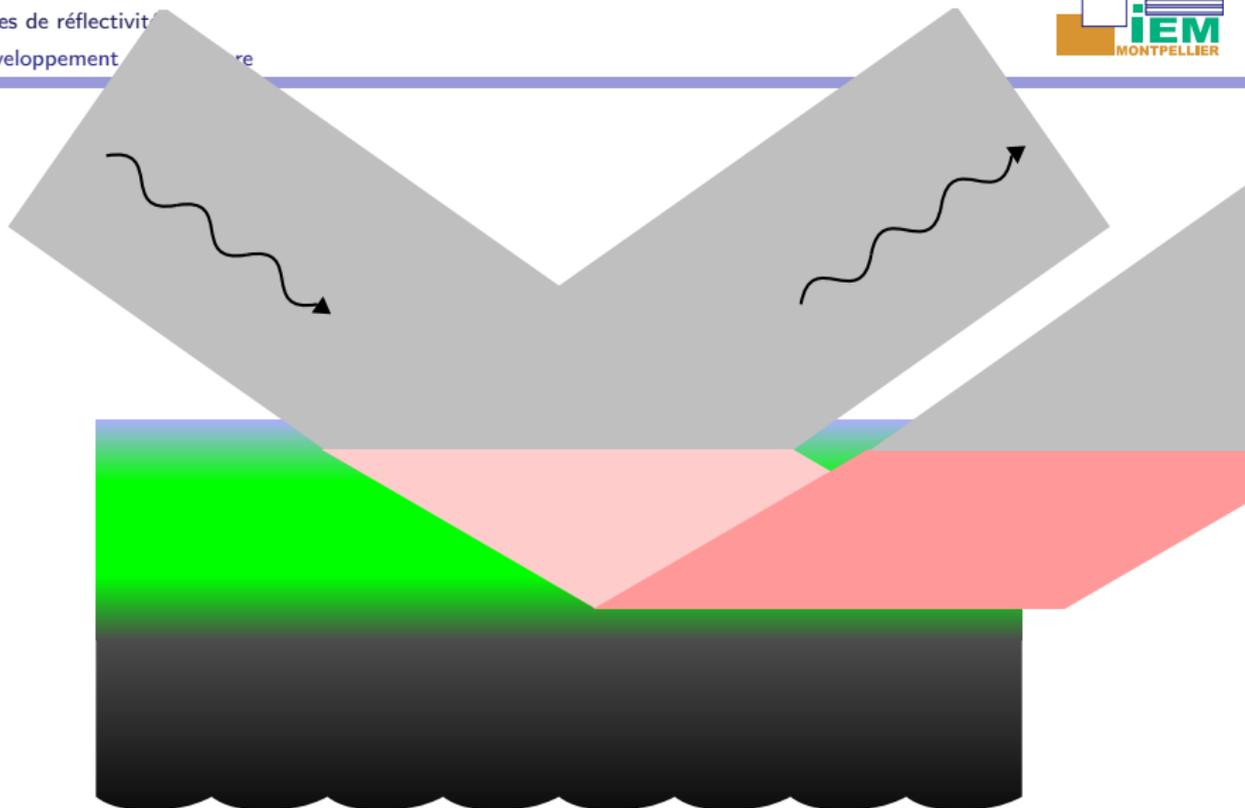


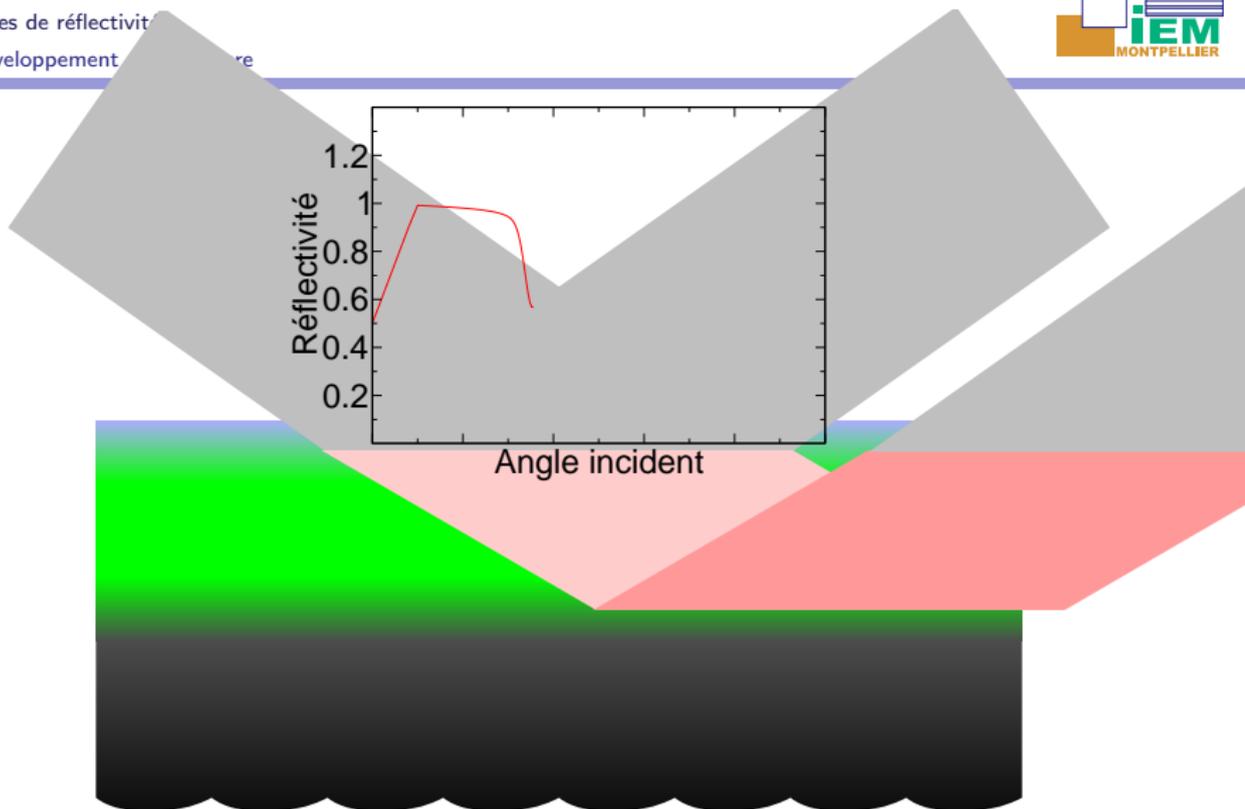


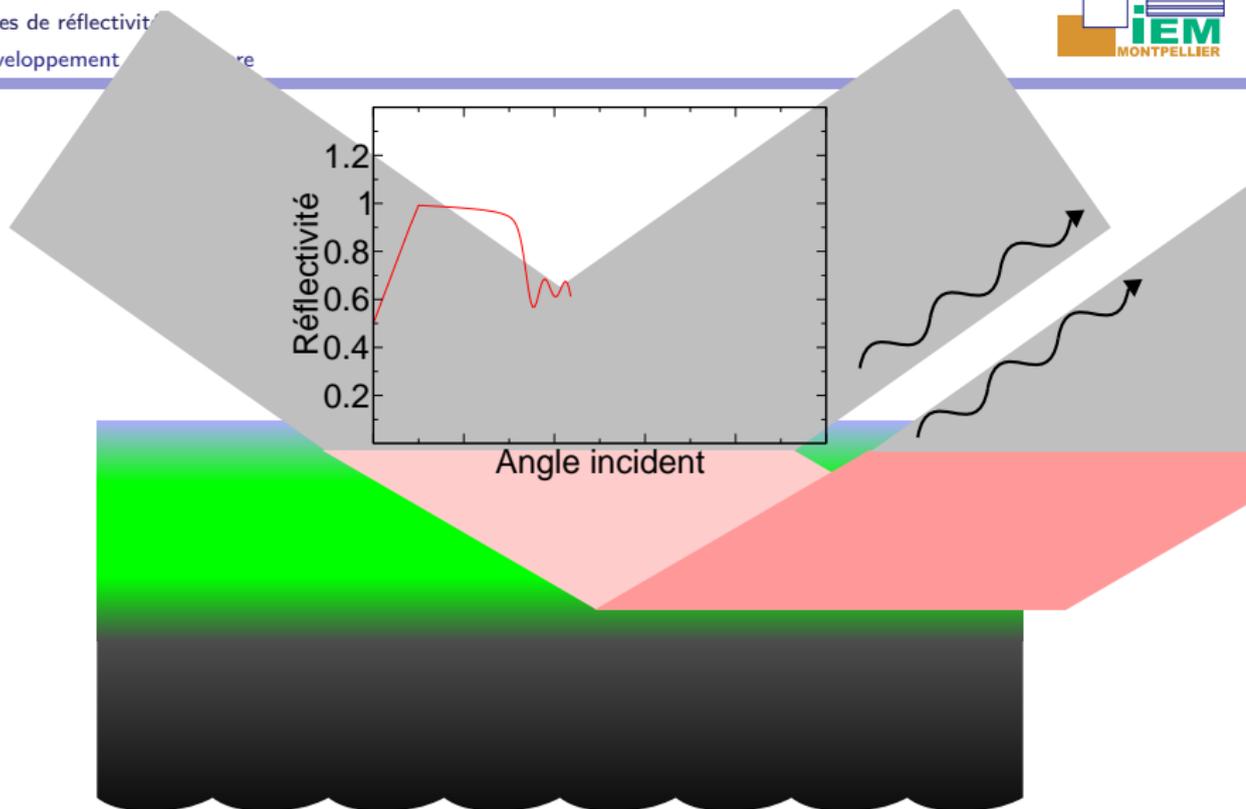


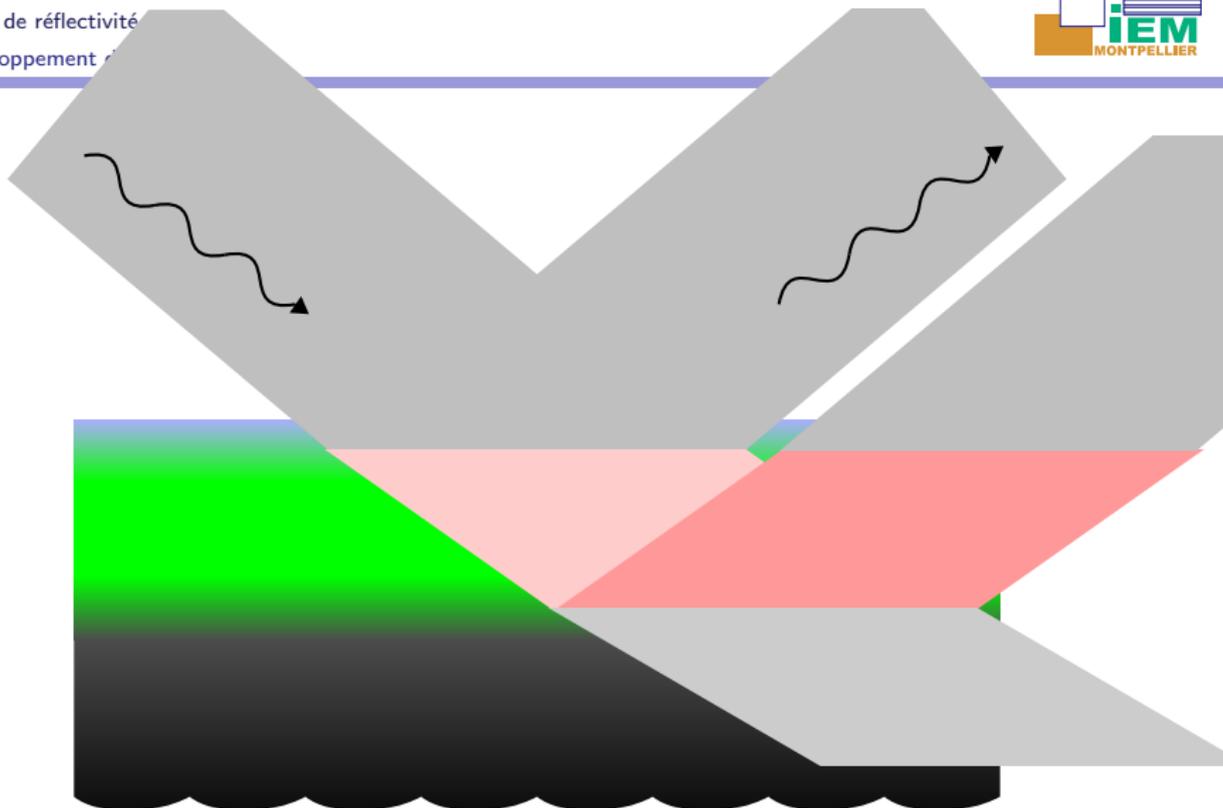


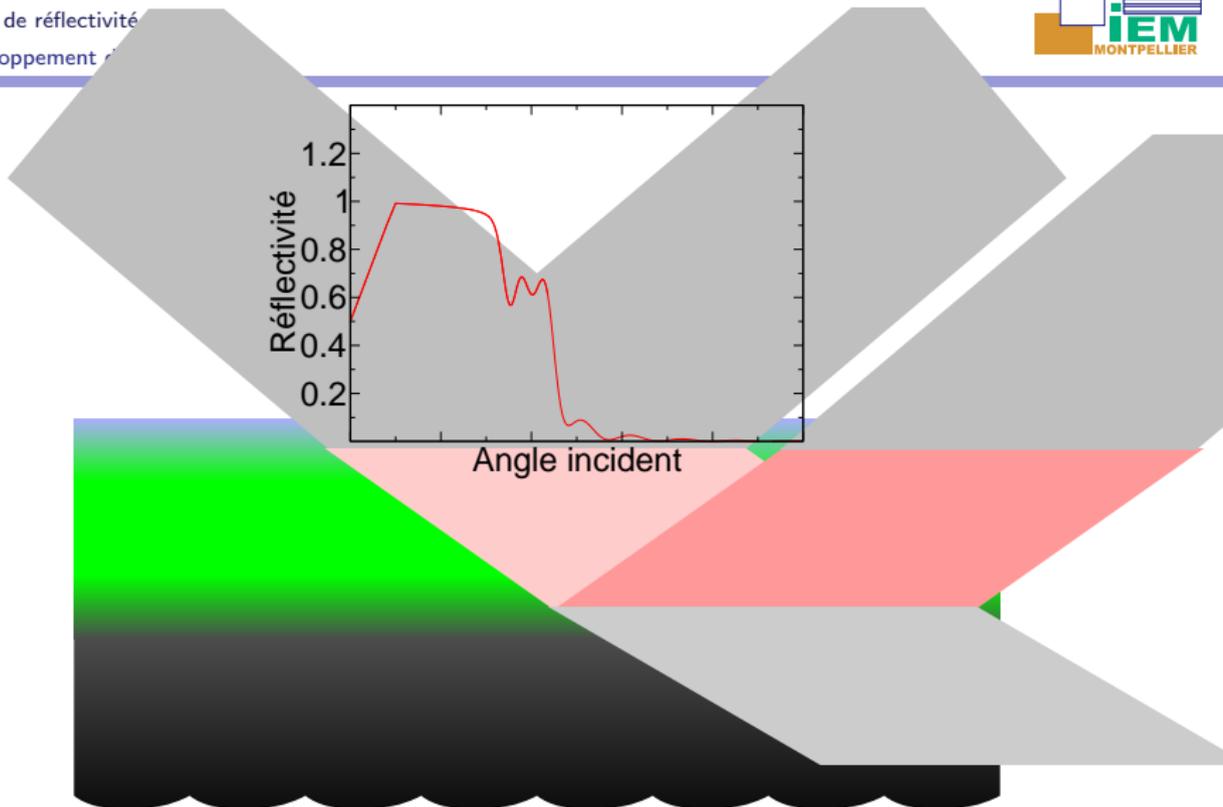


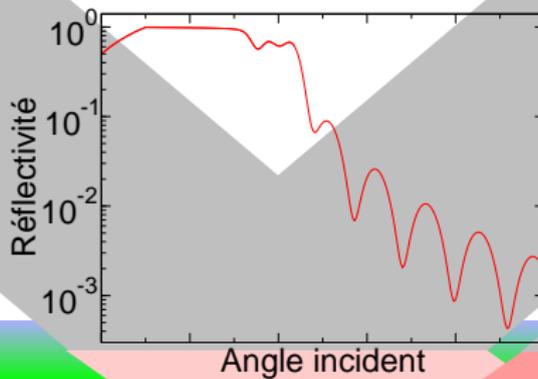


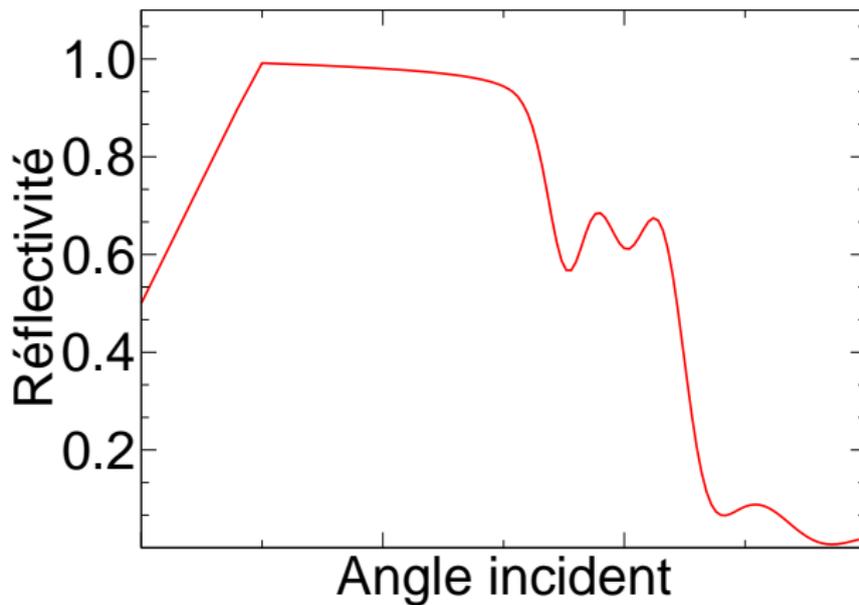


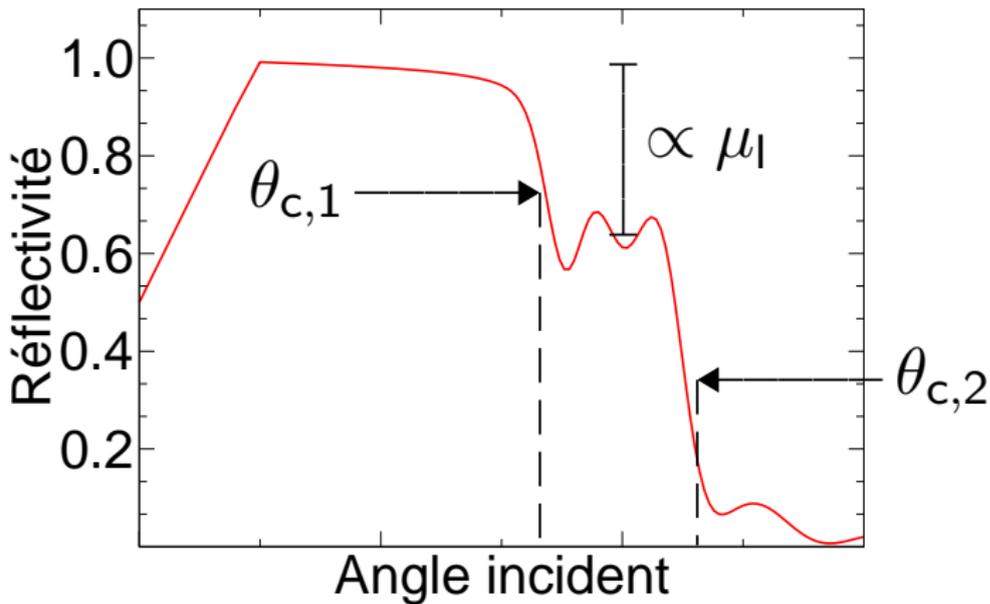


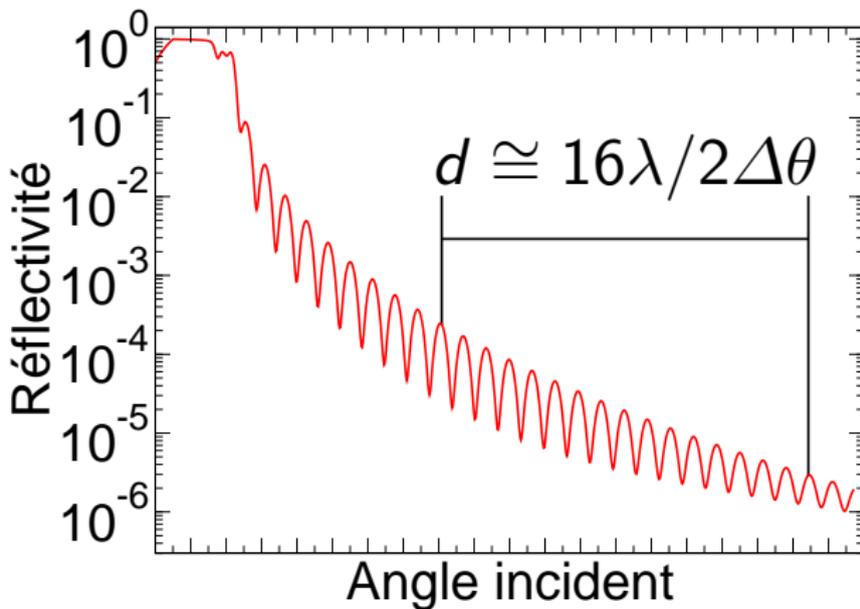


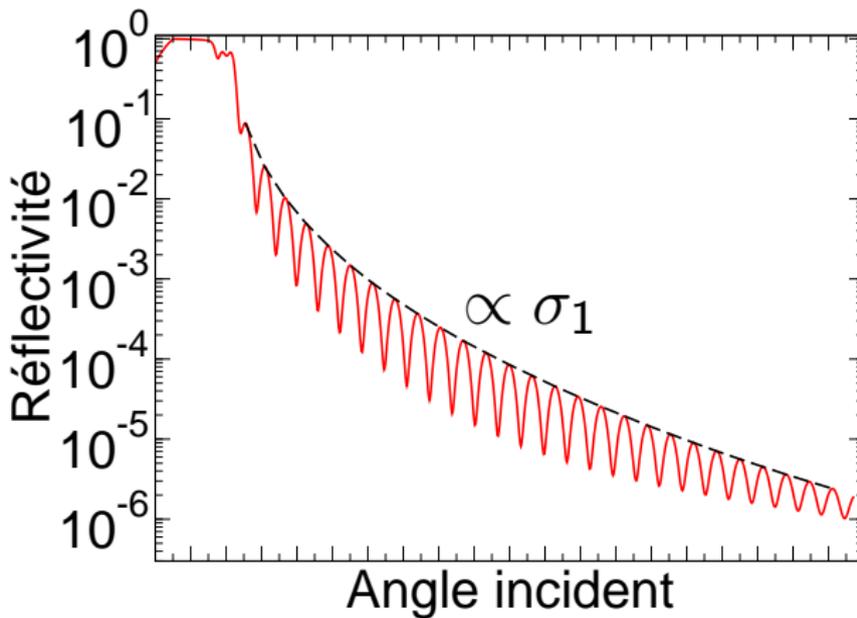


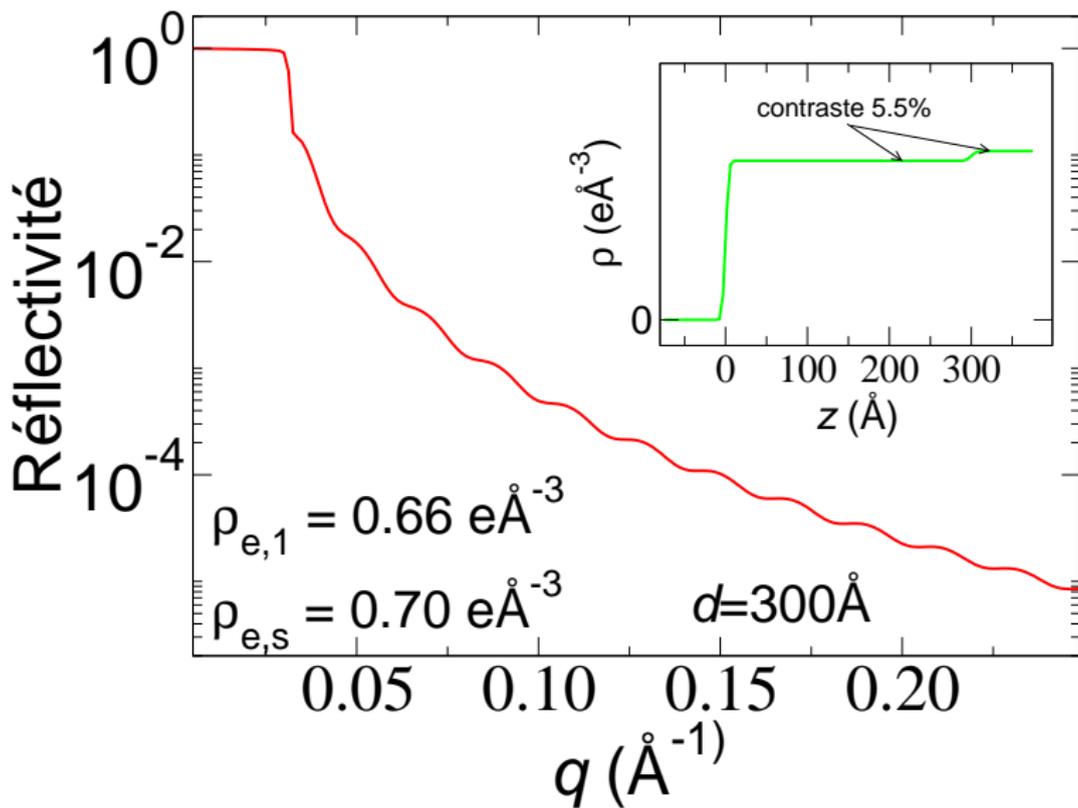


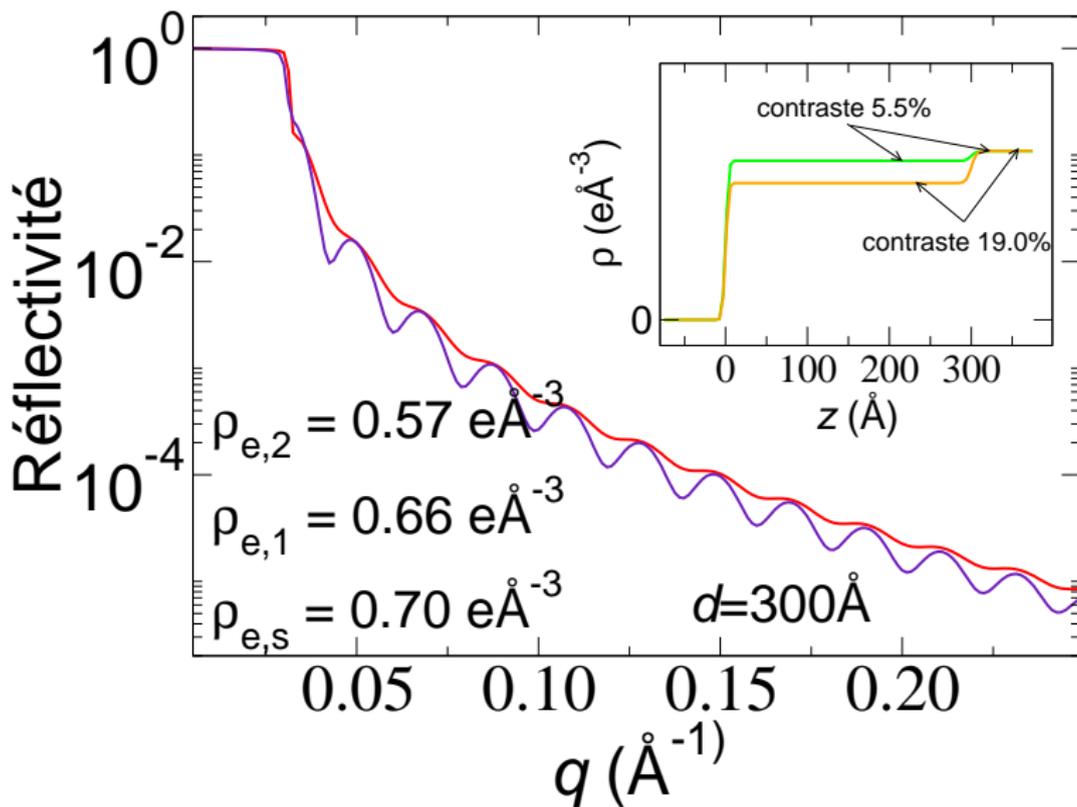


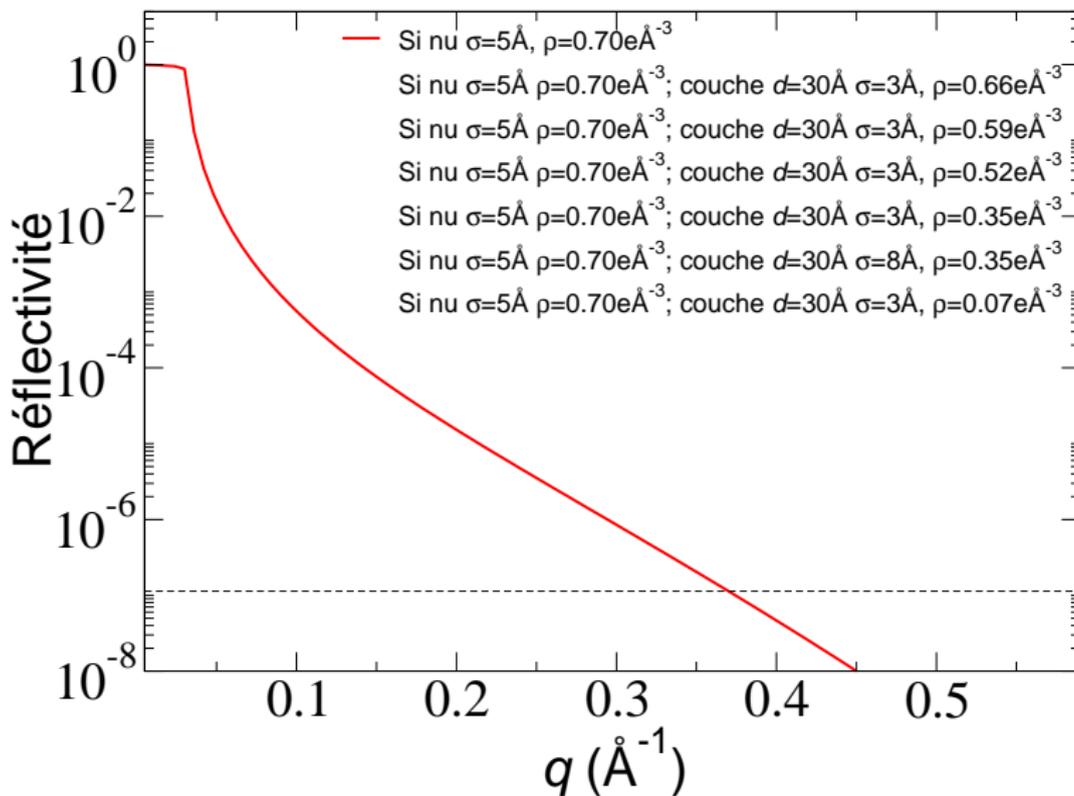


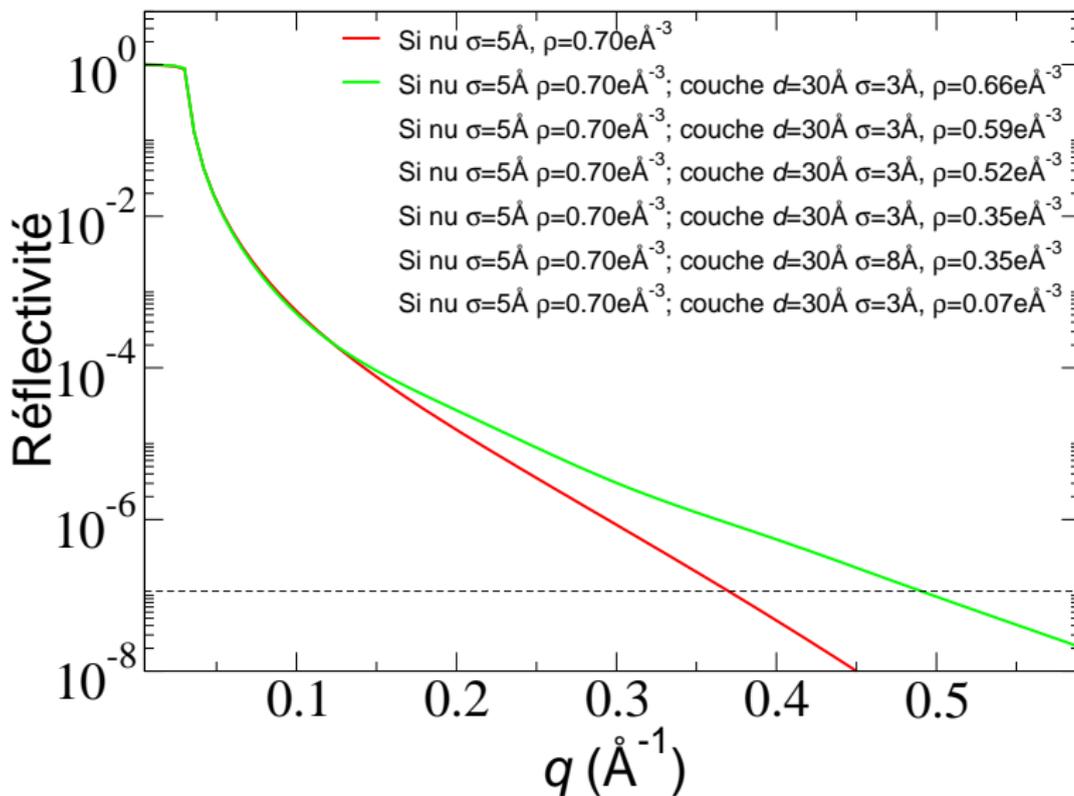


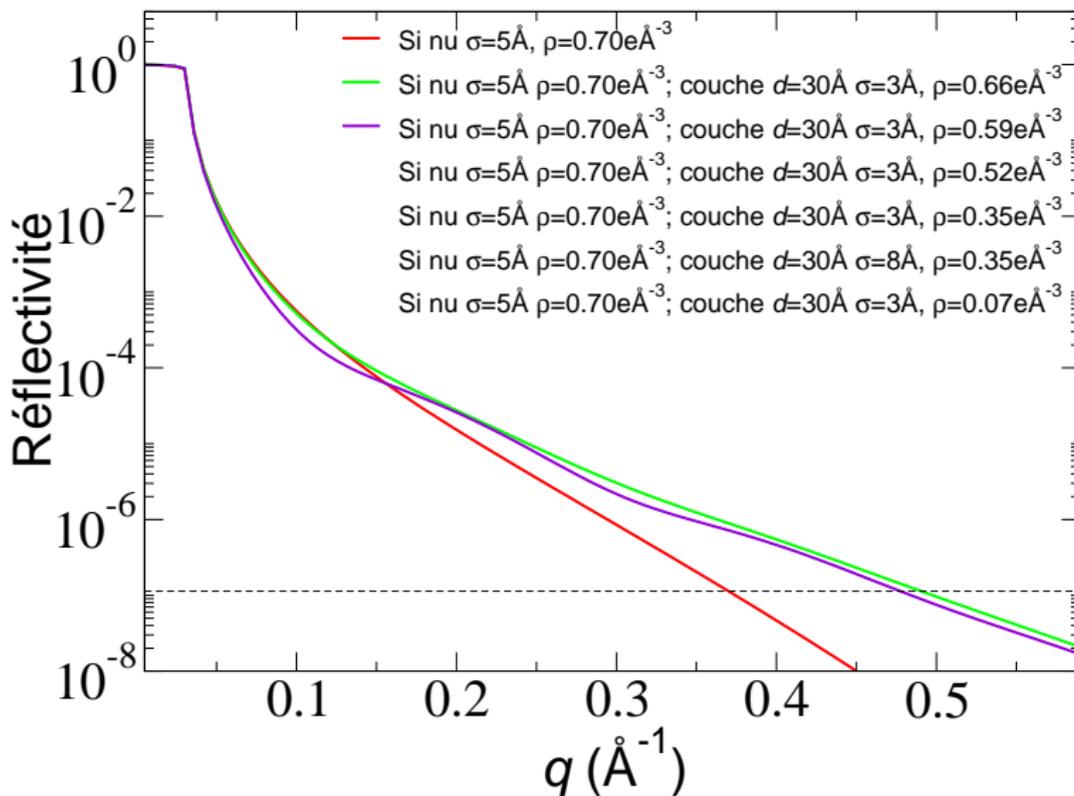


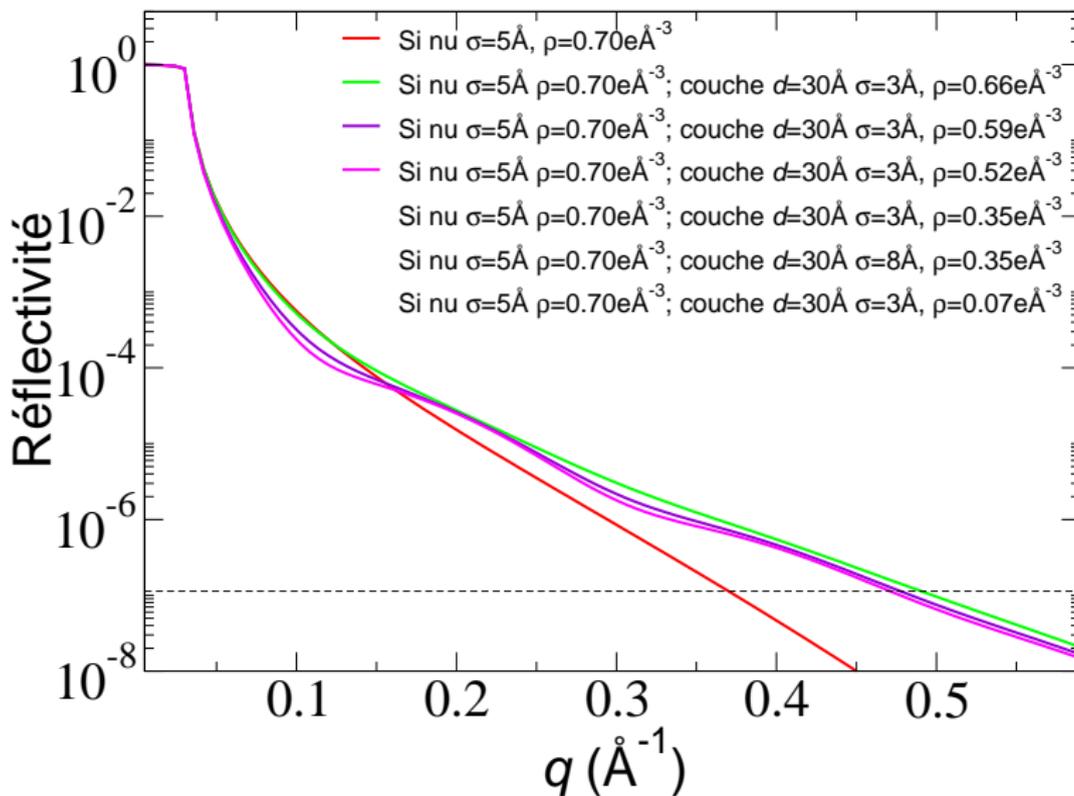


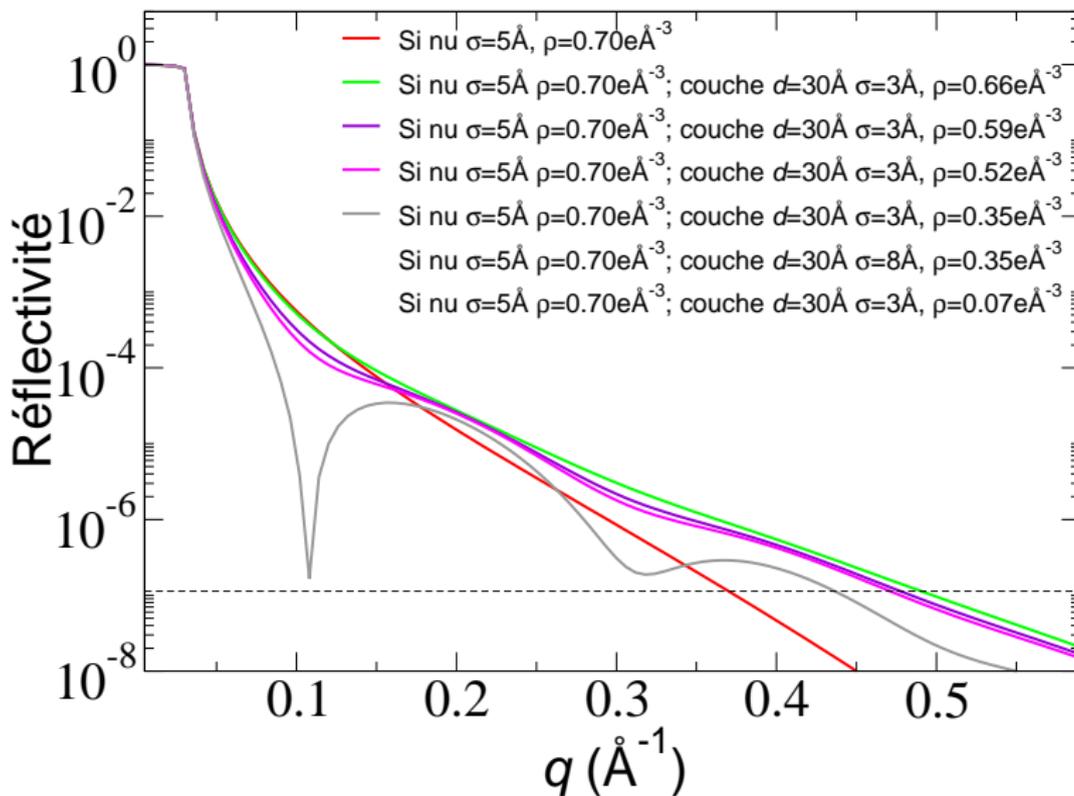


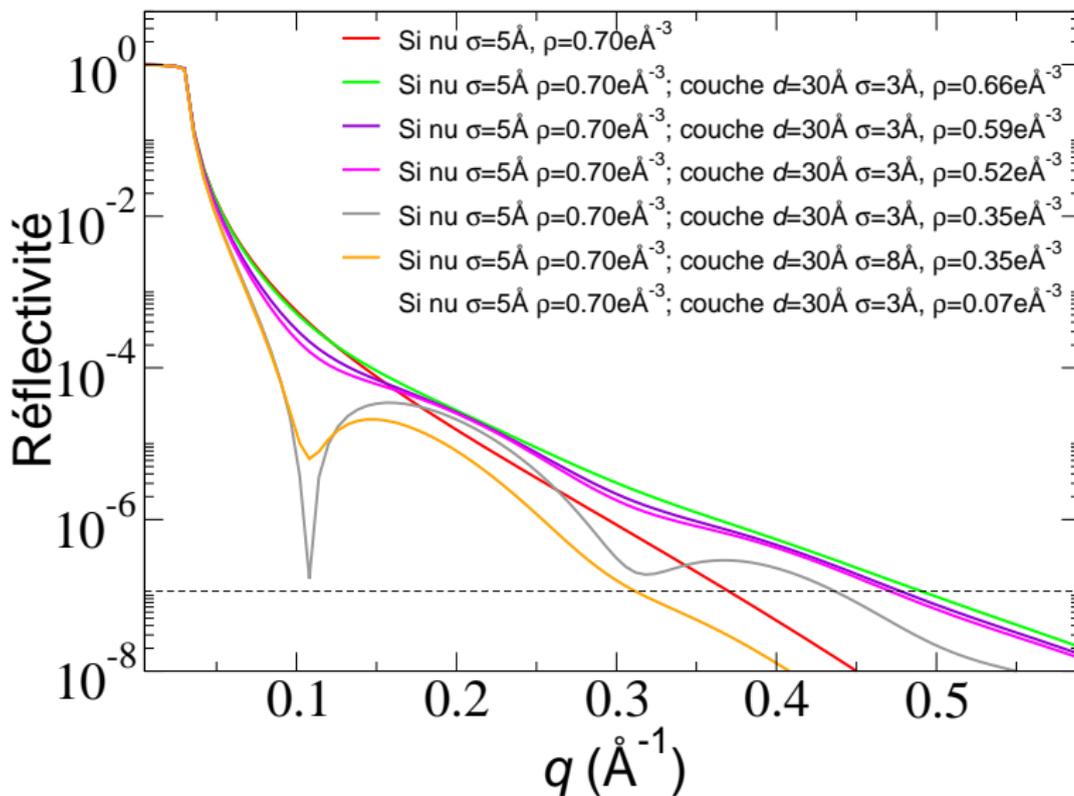


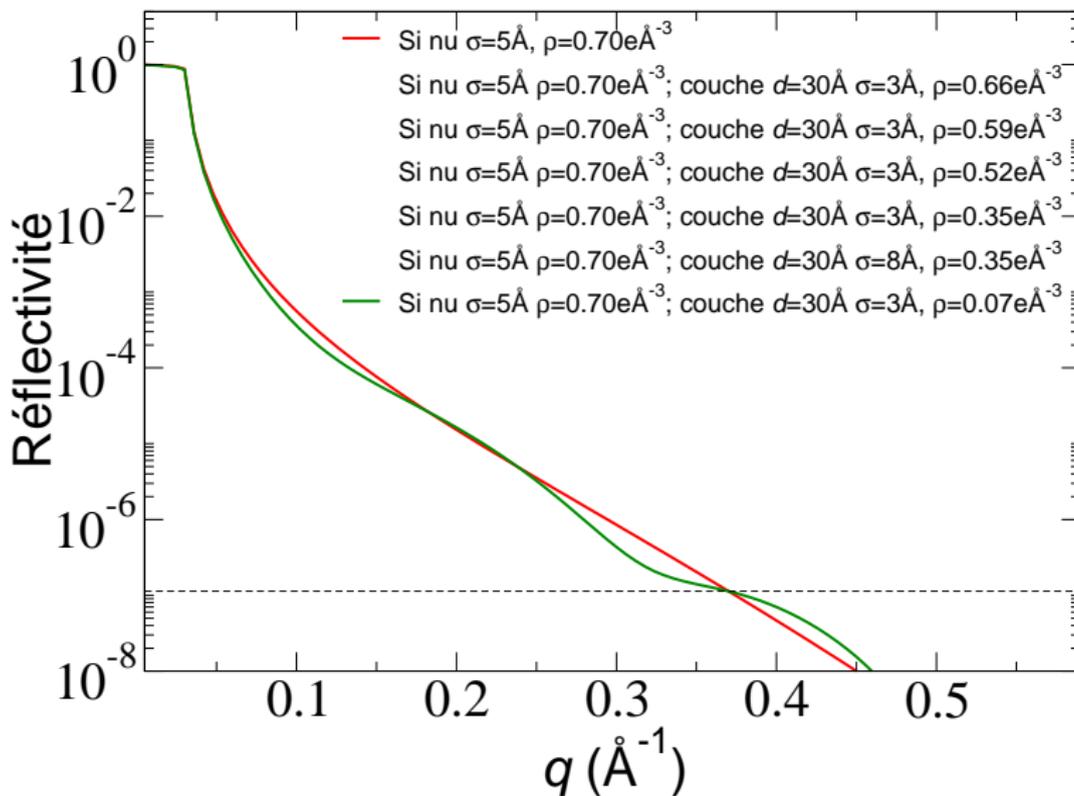


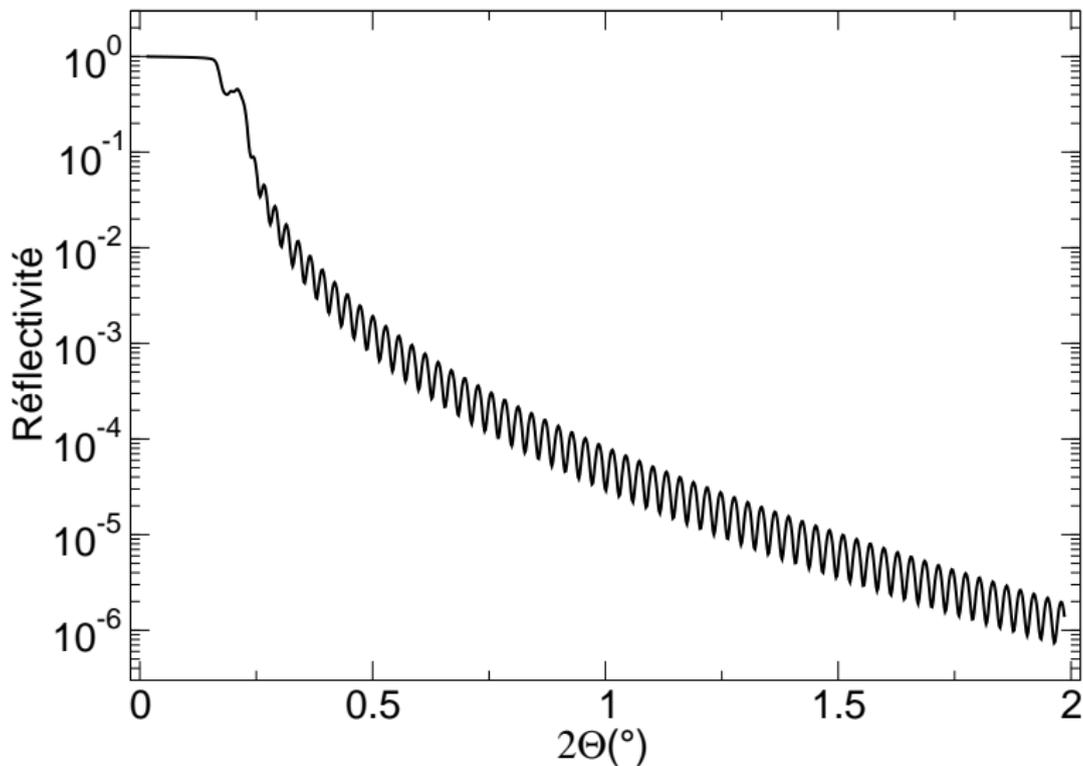


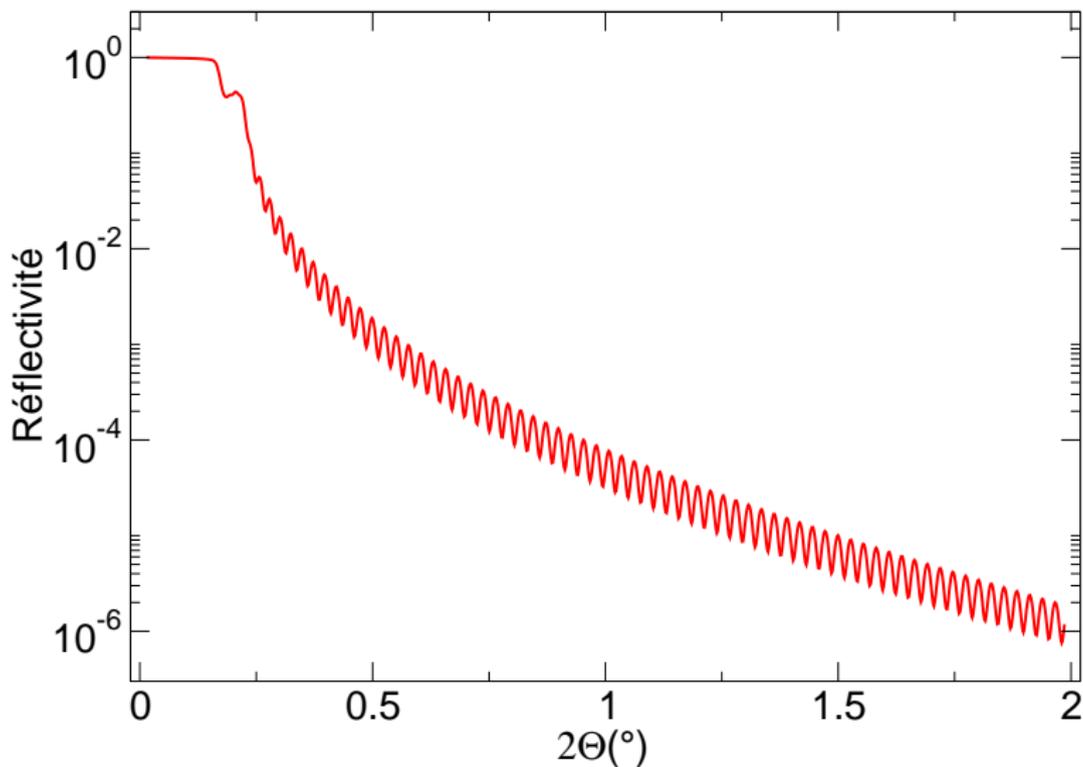


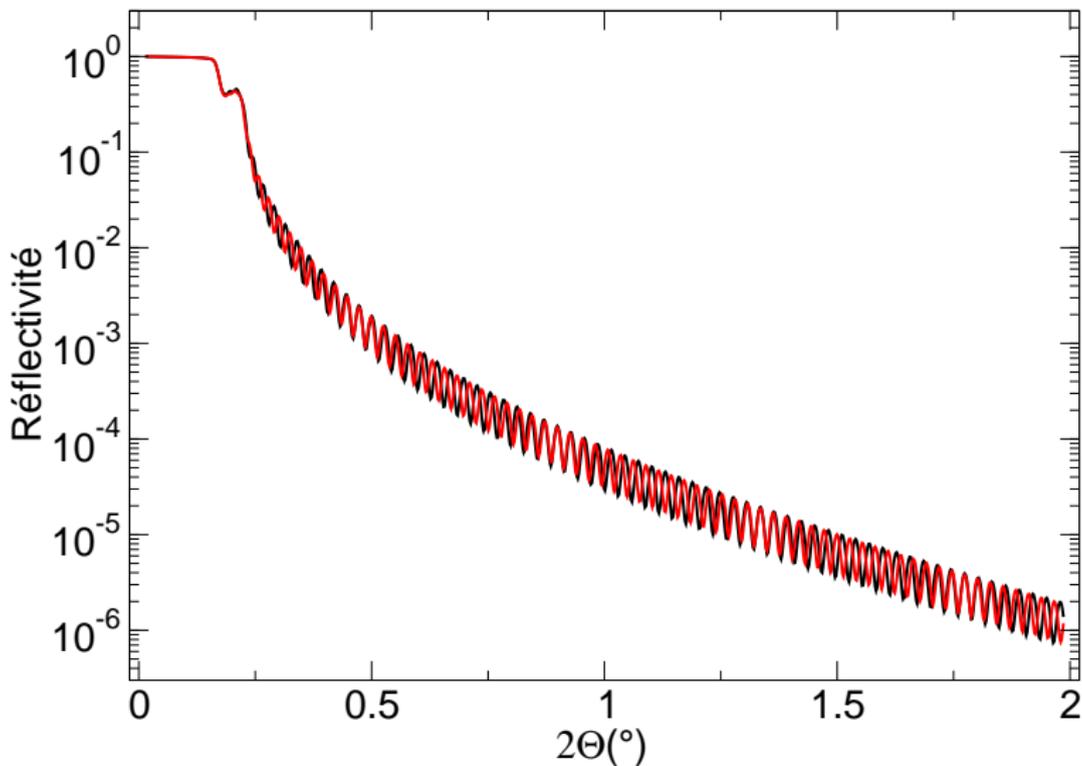


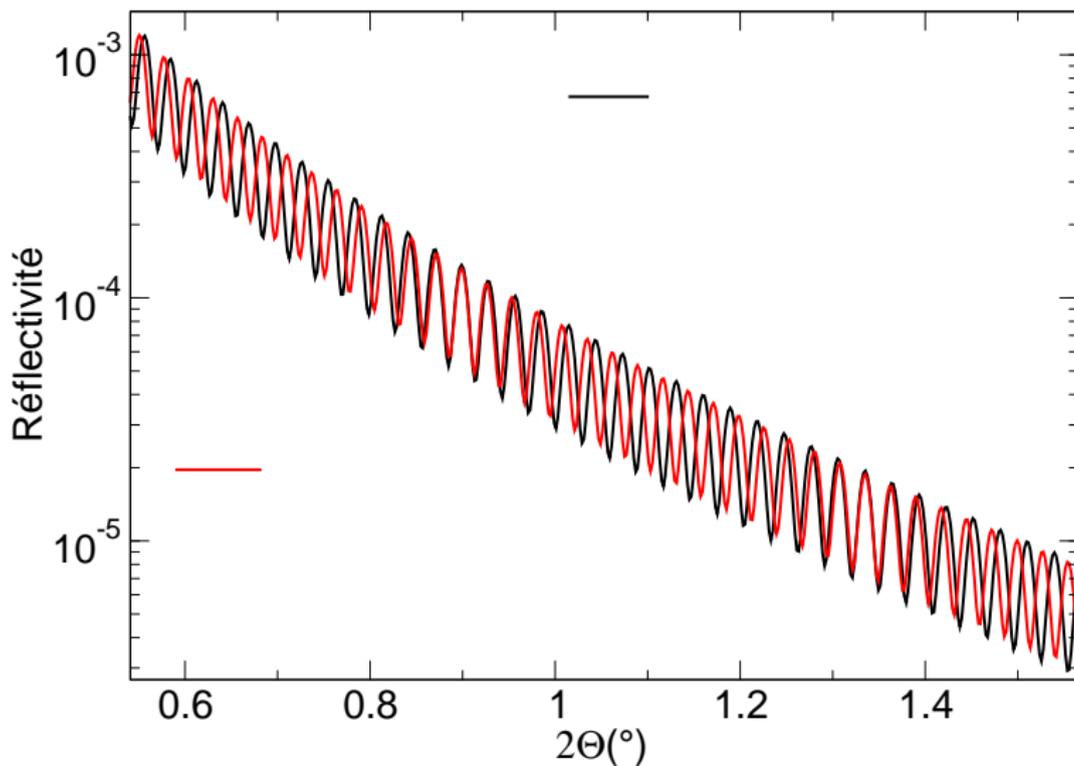


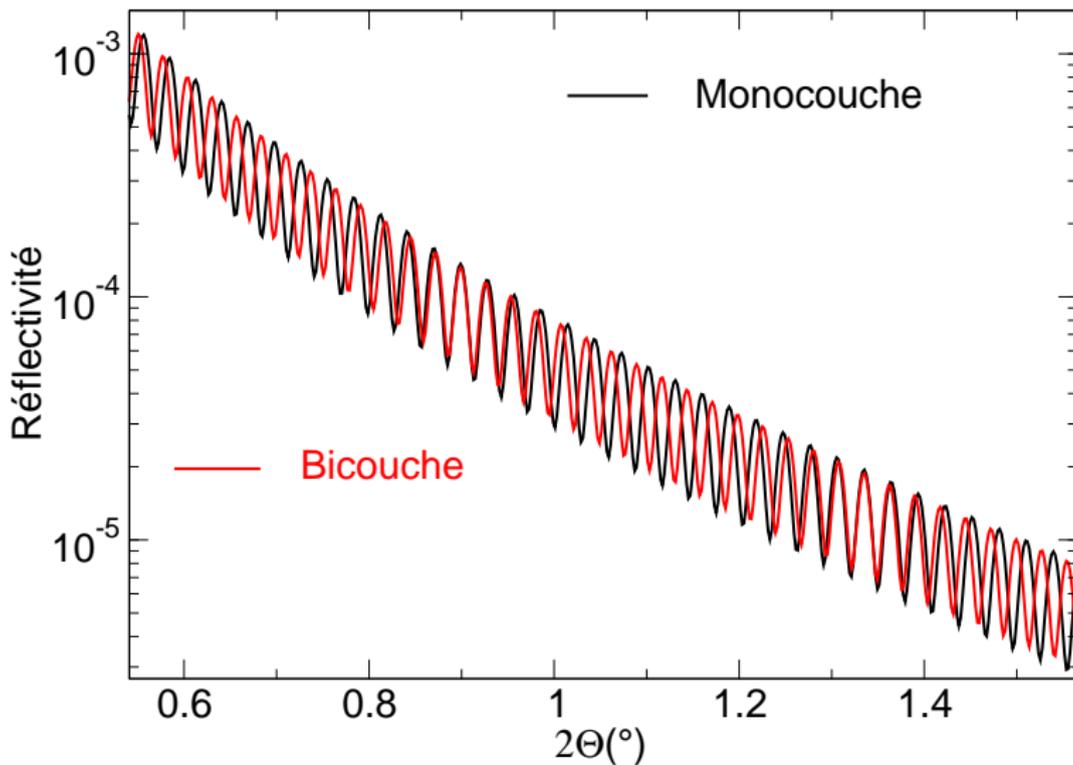












150 nm



10 nm



Monocouche

- ▶ $\rho_m = 1.36 \text{ gcm}^{-3}$
- ▶ $d = 150 \text{ nm}$
- ▶ $\sigma_1 = 0.5 \text{ nm}$; $\sigma_2 = 0.3 \text{ nm}$
- ▶ substrat silicium

Bicouche

- ▶ $\rho_{m,1} = 1.36 \text{ gcm}^{-3}$; $\rho_{m,2} = 1.80 \text{ gcm}^{-3}$
- ▶ $d_1 = 150 \text{ nm}$; $d_2 = 10 \text{ nm}$
- ▶ $\sigma_1 = 0.5 \text{ nm}$; $\sigma_2 = 0.4 \text{ nm}$; $\sigma_3 = 0.3 \text{ nm}$
- ▶ substrat silicium

- ▶ dimensions d'échantillon : 20 mm x 20 mm
- ▶ échantillon doit être plan sur une échelle macroscopique
- ▶ diffractomètre de laboratoire (40 kV, 30 mA) avec détecteur NaI suffit normalement
- ▶ mesures 'multi-intervals' avec pas et temps de comptage variable
- ▶ cristallinité n'est pas nécessaire
- ▶ durée de la mesure : $5 \text{ min} < t_{\text{mesure}} < 24\text{h}$
- ▶ durée de l'analyse : $5 \text{ min} < t_{\text{analyse}} < 1 \text{ semaine}$

- ▶ épaisseur comprise entre 2 et 450 nm
- ▶ contraste de densité supérieure à 3%
- ▶ rugosité inférieure à 4 nm
- ▶ couche doit être homogène
- ▶ difficile (mais pas impossible) de faire la distinction entre 'interdiffusion' et 'vraie rugosité'

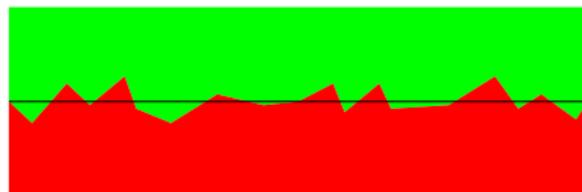


Interdiffusion

- ▶ épaisseur comprise entre 2 et 450 nm
- ▶ contraste de densité supérieure à 3%
- ▶ rugosité inférieure à 4 nm
- ▶ couche doit être homogène
- ▶ difficile (mais pas impossible) de faire la distinction entre 'interdiffusion' et 'vraie rugosité'



Interdiffusion

 $\sigma \int \sigma$ 

RMS rugosité

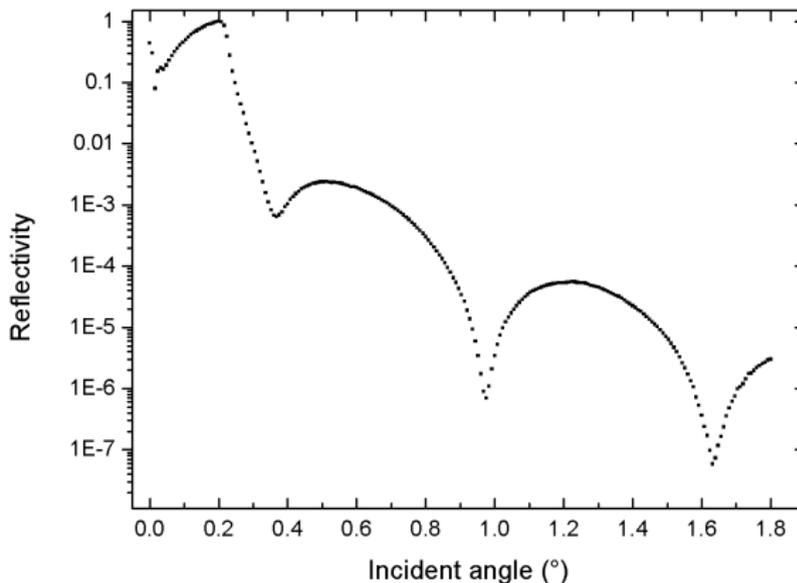
$$\rho_e = N_A \rho_m \frac{\sum c_j Z_j}{\sum c_j A_j}$$

$$\rho_e = N_A \rho_m \frac{\sum c_j Z_j}{\sum c_j A_j}$$

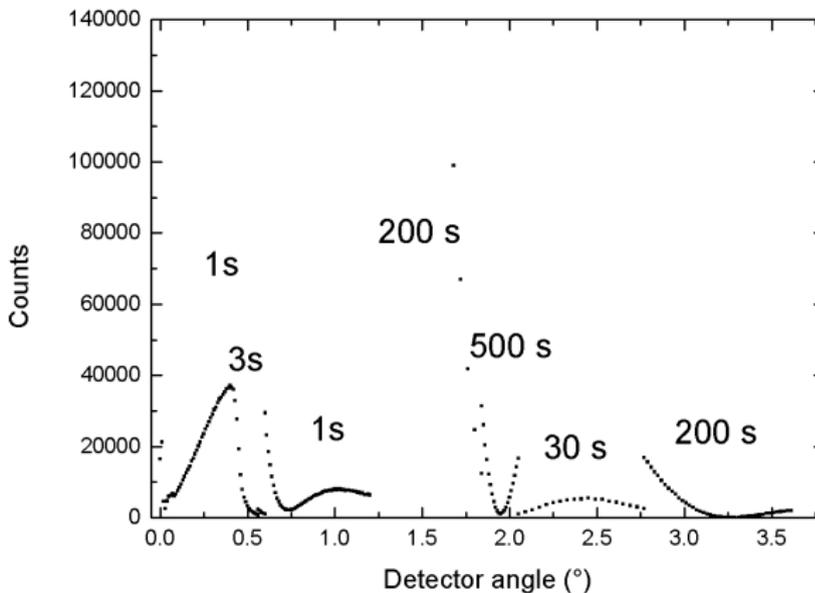
Pour $2 < Z < 18 \Rightarrow A_j \approx 2Z_j$
et par conséquent :

$$\frac{2\rho_e}{N_A} \approx \rho_m$$

Une mesure typique d'une couche organique de 68 Å

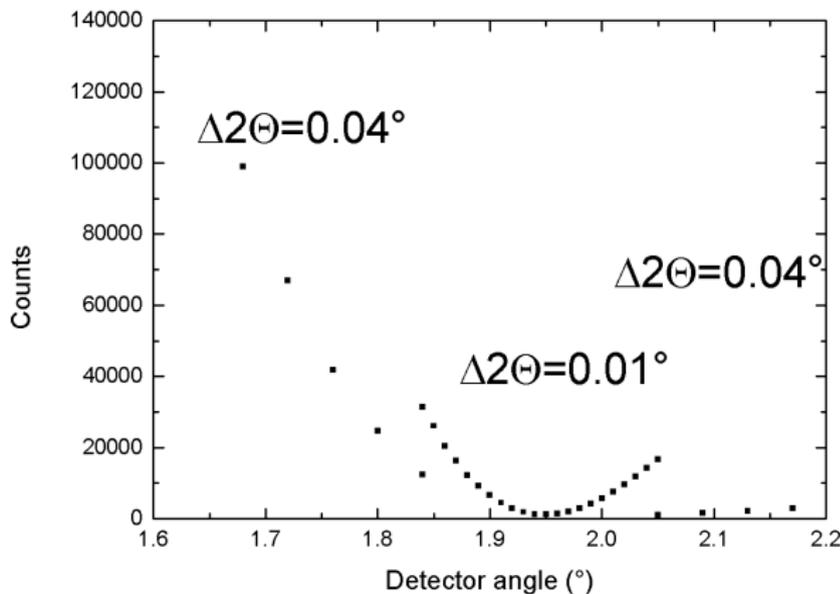


Les données brutes de la courbe précédente



Temps de comptage pour les différents intervals

Les données brutes de la courbe précédente



Différents pas pour les différents intervals

Quelques règles de bases

En conséquence de sa dynamique très large (6-7 ordres de magnitude) la mesure de réflectométrie est en général multi-interval. Pour chaque interval on définit un temps de comptage et un pas optimal.

Les pas et les temps de comptage

- ▶ les pas
 - ▶ déterminez la taille typique Δ d'une frange d'interférence
 - ▶ le pas optimal est donné par $\Delta(2\theta) \approx \Delta/10$
 - ▶ prenez un pas plus petit autour de l'angle critique et aux 'creux' pour les franges très larges

Quelques règles de bases

En conséquence de sa dynamique très large (6-7 ordres de magnitude) la mesure de réflectométrie est en général multi-interval. Pour chaque interval on définit un temps de comptage et un pas optimal.

Les pas et les temps de comptage - suite

- ▶ le temps de comptage
 - ▶ écart-type d'un comptage de N photons (statistique de Poisson) : \sqrt{N}
 - ▶ l'erreur relative σ sur un comptage de 1000 photons :
$$\frac{\sqrt{N}}{N} \approx 0.03$$
 - ▶ chaque point de mesure > 1000 coups $\rightarrow \sigma < 0.03$ partout
 - ▶ exemple (prémessure) : $I(2\theta) = 50$ cps $\rightarrow T = 20$ s