

size (and/or the perfection) of the graphitic layers and the orientation of the layer planes in the sense that the larger and more perfect layers tend to be more perfectly aligned parallel to the fiber axis. An investigation of this effect is facilitated by the use of approximations similar to equation (14) considering  $J_h$  to be a function of  $s$  and  $\varphi$ . A detailed study of this effect is in progress.

We are indebted to Mr J.P. Pauwels for technical assistance, to the staff of our Computer Centre for the numerical results, and to Dr R. Bacon for supplying the sample of carbon fibre.

#### References

BRINDLEY, G. W. & MÉRING, J. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 441.

CARSLAW, H. S. (1930). *Introduction to the Theory of Fourier's Series and Integrals*, 3rd edition, p.250–254. New York: Dover Publications.

DUSCHEK, A. (1961). *Vorlesungen über höhere Mathematik*, p.47. Wien: Springer-Verlag.

GUENTERT, O. J. & CVIKEVICH, S. (1964). *Carbon*, **1**, 309.

LAUE, M. VON (1932). *Z. Kristallogr.* **82**, 127.

MARGENAU, H. & MURPHY, G. M. (1956). *The Mathematics of Physics and Chemistry*, 2nd edition, p.286. New York: Van Nostrand.

RULAND, W. (1967a). *Acta Cryst.* **22**, 615.

RULAND, W. (1967b). *J. Appl. Phys.* In the press.

WARREN, B. E. (1941). *Phys. Rev.* **59**, 693.

WARREN, B. E. & BODENSTEIN, P. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 602.

WILSON, A. J. C. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 245.

*Acta Cryst.* (1968). **A24**, 99

## Application de la Théorie Dynamique de la Diffraction X à l'Étude de la Diffusion du Bore et du Phosphore dans les Cristaux de Silicium

PAR JACQUES BURGEAT

*Département Physique–Chimie–Métallurgie, Centre National d'Études des Télécommunications, 92 Issy-les-Moulineaux, France*

ET DANIEL TAUPIN

*Centre de Calcul Numérique, Laboratoire de Physique Théorique et Hautes Energies, Faculté des Sciences, 91 Orsay, France*

(Reçu le 8 mai 1967)

The dynamical theory of X-ray scattering of distorted crystals is applied to the case of silicon crystals in which boron has been diffused. Double spectrometer reflexion profiles can thus be theoretically computed. Agreement with the experimental profiles is good except that computed junction depths are higher than the values measured by metallographic methods. On the other hand, the present method leads to a reliable determination of the diffusion coefficient of boron in the case of relatively high concentrations.

On sait que la présence de bore diffusé dans les cristaux de silicium crée une contraction du réseau cristallin (Horn, 1955) variable avec la profondeur, modifie le profil des raies de diffraction X et le pouvoir réflecteur des cristaux diffusés (Burgeat, 1963, 1965). Cette modification de la diffraction X se retrouve avec la diffusion du phosphore dans le silicium.

L'étude expérimentale des profils de raies sur les échantillons diffusés est réalisée au diffractomètre double dans la disposition  $(n, -n)$  (James, 1948), le premier cristal étant aussi parfait que possible. La diffusion du bore est réalisée dans des cristaux de silicium de type  $N$  (dopés au phosphore) et la profondeur de pénétration de l'impureté diffusée est repérée par l'épaisseur de la couche inversée ou profondeur de jonction.

On admettra pour l'étude théorique du profil de raie obtenue (Burgeat, 1965), que l'impureté diffusée (bore ou phosphore) provoque une contraction du réseau cristallin à priori isotrope et proportionnelle à leur con-

centration (loi de Vegard). Dans le cas présent ces impuretés sont concentrées au voisinage de la surface et tendent par conséquent à donner à l'échantillon une forme concave (Queisser, 1961). En pratique l'épaisseur de l'échantillon est très grande (1 à 2 mm) devant celle de la couche diffusée et la raideur de l'ensemble est telle qu'aux températures de diffusion il y a création de dislocations parallèles à la surface (Prussin, 1961).

Du point de vue des rayons X (nous sommes dans le cas de Bragg symétrique – réflexion 400) tout se passe comme si nous avions un cristal dont les plans (400) restent parallèles et plans, mais dont l'intervalle réticulaire  $d_H$  est fonction de la distance  $z$  à la surface.

La propagation des rayons X (au voisinage de la condition de Bragg) dans un tel cristal a déjà été étudiée (Taupin, 1964); elle est régie par le système différentiel suivant (II.6.3):

$$i \frac{\lambda}{\pi} \gamma_H \frac{dD_H}{dz} = \psi_0 D_H + \psi_H D_0 - \alpha_H D_H \quad (1)$$

$$i \frac{\lambda}{\pi} \gamma_0 \frac{dD_0}{dz} = \psi_0 D_0 + \psi_H D_H \quad (2)$$

où

$$\gamma_H = \mathbf{n} \cdot \mathbf{s}_H = -\sin \theta_b$$

$$\gamma_0 = \mathbf{n} \cdot \mathbf{s}_0 = \sin \theta_b$$

$\mathbf{s}_0$  = vecteur unitaire porté par le rayon incident moyen,

$\mathbf{s}_H$  = vecteur unitaire porté par le rayon réfléchi moyen,

$\mathbf{n}$  = vecteur unitaire normal à la surface d'entrée,

$\theta_b$  = angle de Bragg,

$\lambda$  = longueur d'onde du rayonnement X,

$D_0$  = amplitude complexe de l'onde incidente à la profondeur  $z$ ,

$D_H$  = amplitude complexe de l'onde réfléchie à la profondeur  $z$ ,

$$\psi_0 = -\frac{\lambda^2}{\pi V} R_e F(0) \quad (3)$$

$$\psi_H = -\frac{\lambda^2}{\pi V} R_e F(H) \quad (4)$$

$R_e$  = rayon classique de l'électron =  $2,817 \cdot 10^{-13}$  cm,

$V$  = volume de la maille élémentaire,

$F(0)$  = facteur de structure (complexe) pour la diffusion dans la direction incidente – étant donné leur faible concentration, nous négligeons l'influence des impuretés sur les facteurs de structure,

$F(H)$  = facteur de structure (complexe) pour la diffusion dans la direction réfléchie

$$\alpha_H = \lambda^2 \left( \frac{1}{d_H^2} - \frac{2 \sin \theta_b}{\lambda d_H} \right) \quad (\text{Taupin, 1964}) \quad (5)$$

$d_H$  = intervalle réticulaire fonction de la profondeur  $z$ .

En appelant  $X$  le rapport (complexe) de réflexion ( $X = D_H/D_0$ ) le système précédent devient :

$$\frac{dX}{dz} = \frac{i\pi}{\lambda \sin \theta_b} [\psi_H X^2 + \{2\psi_0 - \alpha_H(z)\}X + \psi_H]. \quad (6)$$

Dans cette expression  $\alpha_H(z)$  est une fonction qui dépend de la répartition des impuretés et de la désorientation générale du cristal par rapport à la condition de Bragg rigoureuse :

$$\alpha_H(z) = \alpha_H(0) + \Delta\alpha_H(z)$$

$\alpha_H(0)$  = désorientation générale de l'échantillon due au balayage angulaire,

$\Delta\alpha_H(z)$  = désorientation supplémentaire due aux variations de paramètres créées par les impuretés.

En faisant varier systématiquement  $\alpha_H(0)$  et en calculant dans chaque cas la valeur de  $X$  à la surface de l'échantillon, par résolution numérique de l'équation (6) (méthode de Runge-Kutta d'ordre 5 à pas variable) nous avons pu déterminer la courbe de réflexion pour une répartition donnée des impuretés.

Afin d'obtenir des résultats comparables aux résul-

tats expérimentaux (obtenus par double réflexion, le premier cristal étant parfait) nous avons ensuite effectué le produit de convolution de cette courbe par la courbe de réflexion théorique du cristal parfait avec absorption. Dans tous ces calculs l'absorption et la dispersion anormale sont prises en compte en prenant les facteurs de structure (et par conséquent les  $\psi$ ) complexes.

La solution idéale, dans cette étude, aurait consisté à déterminer la répartition des impuretés à partir du profil de raie, puis, d'en déduire les caractéristiques de la diffusion du bore ou du phosphore dans les conditions expérimentales utilisées. Malheureusement nous ne savons faire le calcul que dans l'autre sens à savoir, calculer le profil correspondant à une répartition donnée des impuretés.

Devant la complexité des conditions expérimentales, nous avons été amenés à faire un certain nombre d'hypothèses pour le calcul des répartitions plausibles d'impuretés nous donnant ainsi un nombre suffisant mais pas trop grand de degrés de liberté. Ceci nous permet alors de faire varier commodément cette répartition afin d'ajuster les profils théoriques et expérimentaux de diffraction X.

Les échantillons sont préparés généralement avec une prédiffusion de durée  $t_p$  pendant laquelle l'échantillon porté à une température  $T_p$  est mis en présence de l'impureté en phase vapeur puis l'échantillon est diffusé pendant une durée  $t_d$  ( $t_d > t_p$ ) sans apport d'impureté, à une température  $T_d$ , en atmosphère neutre ou oxydante.

Nous avons admis que la diffusion obéissait à l'équation de Fick, le coefficient de diffusion étant supposé constant :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$$

où  $c(t, z)$  est la concentration atomique de l'impureté et  $D$  le coefficient de diffusion. Les conditions limites sont :

$$(a) \quad c(0, z) = 0$$

(b) Le flux d'impureté  $\varphi(t, C_0)$  au travers de la surface est une fonction donnée du temps  $t$  et de la con-

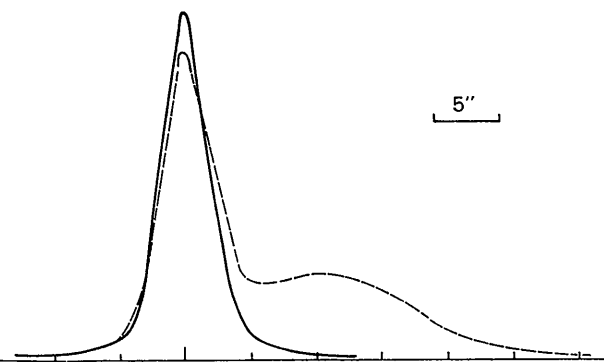


Fig. 1. Echantillon A1, radiation  $\text{CuK}\alpha_1$ . En pointillé: profil expérimental. En trait plein: profil calculé ( $X_j = 4\mu$ ;  $D = 0,6 \cdot 10^{-12}$ ).

centration superficielle  $C_0$  (pour pouvoir tenir compte de toutes les conditions expérimentales).

Si l'on suppose la réaction en surface réversible et du premier ordre (Smits & Miller, 1956) on a pour la prédiffusion:

$$\varphi(t, C_0) = K_p(C_e - C_0) \text{ pour } t < t_p$$

où  $C_e$  est la concentration limite à l'équilibre et, pour la diffusion:

$$\varphi(t, C_0) = -K_d C_0 \text{ pour } t > t_p$$

et si l'on remarque que les coefficients  $K$  et  $D$  ont sensiblement la même chaleur d'activation (Miller & Smits, 1957; Lehovec, Schoeni & Zuleeg, 1957) on a donc:

$$\frac{K_p}{D_p} = \frac{K_d}{D_d} = k; \quad (7)$$

la solution d'un tel système est alors donnée par Carslaw & Jaeger (1959) pour le problème équivalent de la chaleur:

$$\left. \begin{aligned} C(t, z) &= C_e [G(D_p t_p + D_d t_d, z) - G(D_d t_d, z)] \\ \text{où:} \\ G(u, z) &= \operatorname{erfc} \left[ \frac{z}{2\sqrt{u}} \right] - \exp(kz + k^2 u) \\ &\quad \operatorname{erfc} \left[ \frac{z}{2\sqrt{u}} + k\sqrt{u} \right] \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

et le coefficient  $C_e$  pourra être éliminé si l'on connaît la concentration à une profondeur donnée, surface ( $z=0$ ) ou jonction ( $z=X_j$ ).

Nous avons établi un programme permettant ainsi de calculer, à l'aide d'un ordinateur, le profil de diffraction théorique en supposant connus les coefficients de diffusion  $D_p$  et  $D_d$ , le coefficient  $k$  défini par l'équation (7), et (au choix) la concentration superficielle ou la profondeur de jonction  $X_j$ .

Nous avons d'abord fait des essais en prenant diverses valeurs de  $D$  données dans la littérature, et en utilisant les valeurs de la profondeur de jonction mesurées expérimentalement par une méthode métallographique. Nous avons alors constaté un désaccord complet avec l'expérience (Fig. 1): en effet, de telles valeurs conduisent à des concentrations superficielles considérablement plus petites que celles qui se déduisent immédiatement de la position de pic secondaire et du coefficient de Végard.

Étant donné d'une part, la dispersion des valeurs de coefficients de diffusion données dans la littérature et, d'autre part, la forme de la fonction décrivant la répartition des impuretés [équation (8)], laquelle varie si rapidement qu'une erreur relative de quelques centièmes sur la profondeur de jonction entraîne un écart de 100% sur la concentration superficielle, nous avons considéré ces quantités comme des paramètres ajustables au cours des essais suivants.

A l'aide d'un programme de recherche automatique consistant à minimiser l'écart entre le profil calculé et le profil expérimental, nous avons pu alors déterminer avec une assez bonne certitude les valeurs du coefficient de diffusion et de la profondeur de jonction; le coefficient  $k$ , inconnu, pouvait en principe être également déterminé par cette méthode, mais son influence sur le profil est trop faible pour que nous puissions faire état des valeurs ainsi trouvées. Dans ces conditions, l'accord entre les deux profils est très satisfaisant (Figs. 2 et 3).

Nous avons traité de la même façon un certain nombre d'échantillons, en étudiant les profils obtenus avec les radiations Mo  $K\alpha_1$  et Cu  $K\alpha_1$  (Tableau 1); nous avons constaté:

(1) Un assez bon accord entre les déterminations faites pour un même échantillon avec les profils correspondant aux deux radiations. Toutefois, les résul-

Tableau 1. Coefficients de diffusion, profondeurs de jonction et concentrations superficielles de bore dans les cristaux de silicium

Échantillon	A 1	B 1	C 1	D 1
Temps de prédiffusion	5 min	5 min	5 min	5 min
Temps de diffusion	420 min	420 min	420 min	420 min
Température de prédiffusion	964°C	964°C	964°C	964°C
Température de diffusion	1101°C	1101°C	1102°C	1102°C
Concentration à la jonction	$2 \cdot 10^{-8}$	$2,4 \cdot 10^{-8}$	$2,4 \cdot 10^{-8}$	$2,6 \cdot 10^{-8}$
Coefficient de diffusion d'après Kurtz & Yee	$0,20 \cdot 10^{-12}$	$0,20 \cdot 10^{-12}$	$0,20 \cdot 10^{-12}$	$0,20 \cdot 10^{-12}$
Coefficient de diffusion d'après Fuller & Ditzenberger	$0,34 \cdot 10^{-12}$	$0,34 \cdot 10^{-12}$	$0,34 \cdot 10^{-12}$	$0,34 \cdot 10^{-12}$
Coefficient de diffusion mesuré d'après Cu $K\alpha$	$0,360 \cdot 10^{-12}$	$0,370 \cdot 10^{-12}$	$0,388 \cdot 10^{-12}$	$0,288 \cdot 10^{-12}$
Coefficient de diffusion mesuré d'après Mo $K\alpha$	$0,255 \cdot 10^{-12}$	$0,273 \cdot 10^{-12}$	$0,193 \cdot 10^{-12}$	$0,282 \cdot 10^{-12}$
Profondeur de jonction métallographique	$4\mu$	$3,8\mu$	$3,5\mu$	$3,8\mu$
Profondeur de jonction d'après Cu $K\alpha$	$6,4\mu$	$6,08\mu$	$6,72\mu$	$5,76\mu$
Profondeur de jonction d'après Mo $K\alpha$	$5,12\mu$	$5,21\mu$	$4,82\mu$	$5,68\mu$
Concentration superficielle d'après Cu $K\alpha$	$0,513 \cdot 10^{-3}$	$0,515 \cdot 10^{-3}$	$0,66 \cdot 10^{-3}$	$0,595 \cdot 10^{-3}$
Concentration superficielle d'après Mo $K\alpha$	$0,524 \cdot 10^{-3}$	$0,492 \cdot 10^{-3}$	$0,80 \cdot 10^{-3}$	$0,637 \cdot 10^{-3}$

tats obtenus diffèrent assez sensiblement selon le poids que l'on donne aux diverses parties de la courbe de réflexion au cours de la recherche de la meilleure coïncidence.

(2) Que les coefficients de diffusion mesurés sont en bon accord avec les mesures de Kurtz & Yee (1960), et de Fuller & Ditzenberger (1956).

(3) Que les profondeurs de jonction calculées sont nettement supérieures aux profondeurs déterminées par métallographie; nous attribuons cette discordance au fait que la fonction représentative [equation (8)] n'est valable que pour les concentrations relativement fortes, les seules qui déterminent pratiquement le profil, soit parce que le coefficient de diffusion dépend de la concentration, soit que des phénomènes électriques viennent perturber la diffusion au niveau de la jonction.

(4) Que le pic principal théorique est toujours plus haut et plus étroit que le pic principal expérimental. Ceci s'explique aisément, outre les considérations précédentes, par la présence des nombreuses dislocations créées au cours de la diffusion et qui se sont propagées très loin dans le cristal (Queisser & Shockley, 1963). Une autre source d'erreur peut provenir des dislocations créées en surface par la prédiffusion (qui suppose localement une très grande concentration d'impuretés) et qui faussent ultérieurement les répartitions en piégeant, au voisinage de la surface, une partie des impuretés. Une conséquence fâcheuse en est la perturbation de la coïncidence des profils, d'où une plus grande incertitude sur les valeurs calculées, en particulier pour les profils étudiés avec la radiation  $\text{Mo } K\alpha_1$  pour laquelle la pénétration et la sensibilité aux dislocations sont les plus grandes (Taupin, 1964). En conséquence, la détermination de  $D_d$  est d'autant meilleure que l'on s'est affranchi de ces dislocations, c'est-à-dire en utilisant des radiations telles que  $\text{Cu } K\alpha_1$  ou  $\text{Fe } K\alpha_1$ , en évitant les concentrations d'impuretés trop élevées, et en donnant au pic secondaire le maximum de poids dans la recherche de la meilleure coïncidence.

(5) Que malgré la grande incertitude sur la détermination, il semble que  $k$  soit très petit: de l'ordre de  $10^{-3}$ .

Une étude analogue a été faite avec des échantillons diffusés au phosphore; les résultats sont comparables mais toutefois entachés d'une plus grande incertitude sur le coefficient de Végard.

En conclusion, la présente méthode permet, moyennant certaines précautions, une bonne détermination (20 à 50% selon les cas) du coefficient de diffusion et du profil de répartition des impuretés introduites par diffusion dans des cristaux parfaits.

Les auteurs tiennent à remercier Monsieur le Professeur Curien qui, le premier, a eu l'idée de cette étude et les a constamment guidés au cours de sa réalisation.

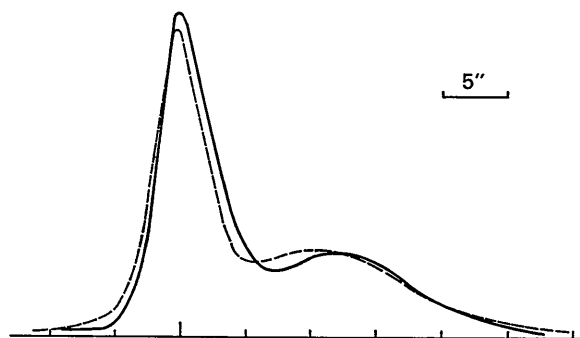


Fig. 2. Echantillon A1, radiation  $\text{Cu } K\alpha_1$ . En pointillé: profil expérimental. En trait plein: profil calculé ( $X_j=6,4\mu$ ;  $D=0,36 \cdot 10^{-12}$ ).

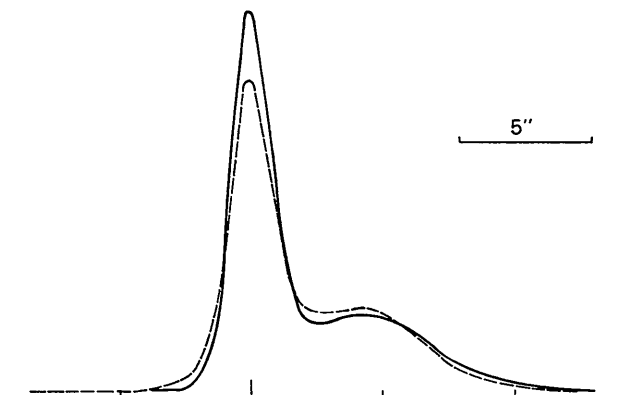


Fig. 3. Echantillon A1, radiation  $\text{Mo } K\alpha_1$ . En pointillé: profil expérimental. En trait plein: profil calculé ( $X_j=5,12\mu$ ;  $D=0,255 \cdot 10^{-12}$ ).

#### Références

- BURGEAT, J. (1963). *C.r. Acad. Sci. Paris*, **257**, 1070.  
 BURGEAT, J. (1965). *C.r. Acad. Sci. Paris*, **260**, 1917.  
 CARSLAW, H. S. & JAEGER, J. C. (1959). *Conduction of Heat in Solids*. Oxford: Clarendon Press.  
 FULLER, C. S. & DITZENBERGER, A. A. (1956). *J. Appl. Phys.* **27**, 547.  
 HORN, H. (1955). *Phys. Rev.* **97**, 1521.  
 JAMES, R. W. (1948). *The Optical Principles of the Diffraction of X-rays*, p. 306. London: Bell.  
 KURTZ, A. D. & YEE, R. (1960). *J. Appl. Phys.* **31**, 303.  
 LEHOVEC, K., SCHOENI, K. & ZULEEG, R. (1957). *J. Appl. Phys.* **28**, 420.  
 MILLER, R. C. & SMITS, F. M. (1957). *Phys. Rev.* **107**, 65.  
 PRUSSIN, S. (1961). *J. Appl. Phys.* **32**, 1876.  
 QUEISSER, H. J. (1961). *J. Appl. Phys.* **32**, 1776.  
 QUEISSER, H. J. & SHOCKLEY, W. (1963). *Electron Microscopy and Strength of Crystals*, p. 781. London: Interscience Publishers.  
 SMITS, F. M. & MILLER, R. C. (1956). *Phys. Rev.* **104**, 1242.  
 TAUPIN, D. (1964). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **87**, 469.