Classification
Physics Abstracts
73.40O — 73.60H

Article de mise au point

Nature et mécanisme de création des défauts induits à l'interface Si-SiO₂ par injections homogènes de porteurs à travers l'oxyde de grille

Dominique Vuillaume

Institut d'Electronique et de Microélectronique du Nord, UMR 9929 CNRS, Institut Supérieur d'Electronique du Nord, 41 boulevard Vauban, 59046 Lille Cedex, France

(Reçu le 21 novembre 1991, révisé le 17 février 1992, accepté le 18 février 1992)

Résumé. — Nous présentons une revue sur les mécanismes de création des défauts à l'interface Si-SiO₂ et sur la nature de ces défauts lorsque des structures métal-oxyde-semiconducteur sont soumises à des injections homogènes de porteurs à travers l'oxyde sous l'effet de contraintes électriques produites par l'application de champs électriques importants dans l'oxyde. Après une revue de l'état de l'art permettant de présenter les principaux modèles de dégradations et de situer les lacunes de nos connaissances sur ce sujet, nous présentons nos récentes contributions sur le sujet. Nos principaux résultats nous conduisent à : i) préciser les propriétés électroniques des liaisons pendantes de Si à l'interface Si-SiO₂, ii) établir la relation entre les défauts créés et les liaisons pendantes de silicium et iii) montrer le rôle dominant d'espèces neutres liées à l'hydrogène dans les mécanismes de création des défauts. Ces études se situent dans le cadre général des problèmes de la fiabilité des composants MOSFET silicium VLSI.

Abstract. — We present a review on the Si-SiO₂ interface defect creation mechanisms and on the nature of these defects when metal-oxide-semiconductor devices are submitted to homogeneous carrier injection through the gate oxide under the application of high electric field stress across the oxide. We begin by a review of the state-of-the art, we emphasize on the main degradation mechanisms and we point out the gap in our today knowledge of this subject. In this context, we present our recent contributions to this field. Our main results lead to : i) present new insights on the electronic properties of the silicon dangling bonds at the Si-SiO₂ interface, ii) establish the link between these stress-induced defects and the silicon dangling bonds and iii) to point out the role of the neutral hydrogen-related species diffusion to create defects at the Si-SiO₂ interface. These studies are relevant to the field of reliability problems of the silicon VLSI MOSFET devices.

1. Introduction.

Le rôle des défauts ponctuels (i.e. de la taille de quelques distances interatomiques) dans les dispositifs métal-oxyde-semiconducteur (MOS) devient de plus en plus important au fur et à mesure de la réduction des dimensions des composants. La réalisation de ces dispositifs demande une complexité et un nombre d'étapes élémentaires de fabrication important. Le contrôle de l'introduction de défauts cristallographiques et d'impuretés (en particulier

métalliques) est un problème crucial. Récemment, les mémoires DRAM 4 Mbit (techno 0,8 μm) ont atteint leur maturité comme produit de masse, et les mémoires DRAM 16 Mbit (techno 0,5 μm) sont en préparation pour prendre la relève. Des prototypes de mémoires DRAM 64 Mbit (techno 0,3 μm) ont été réalisés avec succès [1]. Les caractéristiques électriques finales de ces composants sont de plus en plus sensibles aux imperfections et défauts des matériaux.

D'autre part, la réduction des longueurs de canaux et des épaisseurs d'oxyde de grille des MOSFET implique la présence de champs électriques importants dans les dispositifs MOSFET microniques et submicroniques. Cela rend primordiaux les aspects de fiabilité-dégradation. Là aussi, les défauts sont responsables de ces problèmes, défauts à l'interface Si-SiO₂ et dans l'oxyde. Ces défauts sont générés à cause de l'existence de porteurs chauds (i.e. ayant acquis une énergie importante sous l'influence de champs électriques intenses) qui sont injectés dans l'oxyde et qui sont capables de dégrader la structure microscopique des matériaux (semiconducteur et oxyde) des dispositifs MOS. Même dans le cas de dispositifs ultra-submicroniques fonctionnant avec des tensions d'alimentation très faibles (2,5 V pour un MOSFET 0,3 μm) ces phénomènes de dégradation persistent alors qu'on aurait pu espérer leur disparition [2, 3]. En effet, à ces tensions de fonctionnement (plus faible que la barrière d'énergie de l'interface Si-SiO₂), il était suggéré que les porteurs ne pourraient atteindre des énergies suffisantes pour être injectés dans l'oxyde et dégrader les dispositifs. Cela est actuellement remis en question, des courants de grille ayant été observés dans des MOSFET de 0,14 μm pour des tensions de drain aussi faibles que 2,35 V [4].

Il existe un grand nombre d'études sur ce thème, cependant deux aspects restent mal connus. La nature microscopique et les mécanismes de création de ces défauts ne sont pas complètement élucidés à ce jour. Nous présentons une synthèse de ces problèmes dans ce qui suit. Si la finalité des études concerne la compréhension des phénomènes de vieillissement des transistors MOSFET, il est plus simple d'étudier certains aspects sur des structures moins complexes (capacités MOS) où l'on peut réaliser des injections uniformes des porteurs dans l'oxyde sous la surface de grille. En effet, on s'affranchit ainsi des non-uniformités latérales existant le long du canal des MOSFET qui compliquent l'interprétation des caractérisations électriques. Il est également plus simple de corréler les résultats avec un procédé de technologie sur des structures simples pour lesquelles le nombre d'étapes élémentaires de procédé est plus faible.

2. Etat de l'art.

L'interface Si-SiO₂ présente un défaut caractéristique (intrinsèque) que l'on nomme couramment « centre P_b ». La nature microscopique de ce défaut pour une surface Si(111) est un atome de surface de Si ayant trois liaisons de covalence avec des Si du substrat et une liaison pendante orientée vers l'oxyde (Si₃ ≡ Si ·) [5]. Ce défaut est passivé (par de l'hydrogène) au cours des étapes de recuit post-oxydation. La création de défauts par les porteurs chauds est-elle alors une dép passivation (rupture de la liaison Si-H) du centre P_b initialement introduit lors de l'oxydation, ou s'agit-il de la création d'un autre type de défaut à l'interface ? La réponse à cette question n'est pas simple. Le tableau I illustre les réponses apportées par différentes études [6-10]. Il apparaît que la technologie employée pour réaliser l'oxyde ainsi que la polarité de la tension appliquée sur la grille jouent des rôles importants.

Ces études concernent des cas de dégradations uniformes sous la surface de grille. Elles sont réalisées sur des capacités MOS par application d'un champ électrique important (> 5 MV/cm) à travers l'oxyde. D'autres études ont montré la génération du centre P_b dans des structures irradiées aux rayons γ [11, 12], ou par photoinjection d'électrons

Tableau I. — Génération du centre P_b par l'application d'un champ électrique intense pour différents oxydes en fonction du signe de la polarisation sur la grille (d'après Réf. [10]).

[Generation of the P_b center by high electric field stress on various oxyde as a function of the gate bias polarity (after Ref. [10]).]

	grille négative	grille positive
Oxyde sec	NON [9]	NON, mais "P _b -like" [ce travail, Ref. 10]
Oxyde ultra-sec	/	NON [7]
Oxyde humide [H ₂ O] > 1%	NON [9]	NON [6, 7]
[H ₂ O] = 0,1%	OUI [9]	/
Oxyde CVD	NON [8]	/

[13, 14]. Une situation similaire existe en ce qui concerne les défauts dans l'oxyde. Un défaut caractéristique couramment créé dans SiO₂ est aussi une liaison pendante de silicium (lacune d'oxygène), mais sur un site silicium lié à trois oxygènes (centre E') [15-17]. Ce défaut a été observé après irradiation aux rayons γ [15, 18, 19] et après injection Fowler-Nordheim (FN) [6]. Toutefois d'autres auteurs n'observent pas la création de E' après une injection FN [8], ni par photoinjection d'électrons [20]. Dans certains cas, l'existence de ce centre E' a été corrélée avec l'apparition d'une charge positive (trous piégés) dans l'oxyde [15, 19].

La détermination des mécanismes de création des défauts à l'interface Si-SiO₂ et des charges dans l'oxyde demande des études complémentaires. Deux principaux modèles sont en compétition pour expliquer les nombreux résultats de la littérature. L'un invoque le rôle de trous générés dans l'oxyde qui seraient ensuite piégés près de l'interface Si-SiO₂. Ces trous piégés se transformeraient (par un mécanisme non élucidé) en états d'interface [21-23]. L'autre mécanisme fait référence à la diffusion d'une espèce relative à l'hydrogène à travers l'oxyde. Cette entité serait libérée par les porteurs chauds traversant l'oxyde, migrerait jusqu'à l'interface où elle serait capable de générer des défauts [24-32].

Le premier modèle (trous piégés) cherche à expliquer la génération quasi systématique d'une charge positive dans l'oxyde de grille de structures MOS soumises à différentes conditions de dégradation. La première étape met en jeu la production, le transport et le piégeage des trous à l'interface Si-SiO₂. Un grand nombre de possibilités existe pour générer des trous dans l'oxyde de grille : irradiations aux rayons X [33, 34], γ [35], aux UV [36] ou aux électrons [37], injection d'électrons à partir du substrat ou de la grille lors de l'application d'un champ électrique intense à travers l'oxyde (injection Fowler-Nordheim) [38], injection par avalanche [39, 40], photoinjection [41-43]. Dans le cas des irradiations (X, γ ou électrons), on utilise un procédé délivrant suffisamment d'énergie pour créer des paires électrons-trous dans l'oxyde. Dans le cas d'injection par avalanche ou photoinjection, les porteurs sont générés et gagnent de l'énergie dans le semiconducteur avant d'être injecté dans l'isolant par dessus la barrière de potentiel à l'interface. Le cas des dégradations par l'application d'un champ électrique intense (injection Fowler-Nordheim) est plus complexe, il sera discuté par la suite. Les trous générés dans l'oxyde sont transportés vers l'interface Si-SiO₂ par un processus de saut (hopping) caractérisé par une faible mobilité [44-46], tandis que les électrons plus mobiles [47] sont rapidement évacués vers la grille. A l'interface, une partie des trous est injectée dans le semiconducteur tandis qu'une autre fraction est piégée à l'interface. Ce mécanisme de piégeage ne correspond pas à un piégeage de porteurs par un défaut au sens de la théorie de Shockley-Read-Hall [48] puisque la recombinaison d'un

électron sur le trou piégé conduit à une modification de la structure atomique à l'interface [49, 50]. La corrélation entre trous piégés et états d'interface a été mise en évidence en 1980 par Hu et Johnson [21]. Ils ont montré qu'il existait une corrélation une par une entre le nombre initial de trous créés par injection Fowler-Nordheim à basse température (90 K) et le nombre final d'états d'interface générés après recuit à température ambiante. Lai a également démontré que la recombinaison d'un électron injecté dans l'oxyde et d'un trou piégé créé par avalanche dans une première étape conduit à la disparition de la charge positive et la formation d'états d'interface [49, 50]. Ces expériences montrent que les trous piégés près de l'interface Si-SiO₂ jouent un rôle de précurseur pour la génération des états d'interface. Ce modèle a été étayé par d'autres résultats, les plus significatifs ayant été proposés par l'équipe de Lyon à Princeton [22, 23, 51, 52]. La nature exacte de ces mécanismes reste largement indéterminée.

Le deuxième modèle met l'accent sur le rôle de l'hydrogène (sous forme atomique ou moléculaire) ou d'entités chimiques reliées à l'hydrogène (groupe OH, H₂O, . . .). Le rôle de l'hydrogène dans la formation des défauts dans l'oxyde et à l'interface Si-SiO₂ a clairement été mis en évidence [53-55]. Des mesures de profils par SIMS (Secondary ion mass spectroscopy) ont montré que l'hydrogène s'accumule à l'interface Si-SiO₂ durant les injections de porteurs dans l'oxyde [28]. La densité d'hydrogène localisé à l'interface est directement proportionnelle avec la dose de porteurs injectés et elle peut être corrélée avec la génération des états d'interface. L'hydrogène semble également jouer un rôle dans la génération d'états d'interface de type donneurs [25, 27]. Cependant son rôle dans ces mécanismes de création de défauts d'interface est très complexe et reste imparfaitement compris [55].

Il est clair qu'il existe une corrélation entre la technologie de fabrication des oxydes et les performances de fiabilité. Les propriétés de piégeage de charges, de création de défauts d'interface et de dégradation du film d'oxyde au cours des expériences d'injections de porteurs sont clairement dépendantes des conditions de fabrication de l'oxyde et des étapes de technologies la suivant. Le rôle de HCl dans l'ambiance oxydante [56, 57], la température d'oxydation [58, 59], le pourcentage de H₂O [4, 5, 25, 60], le type d'oxyde (thermique, CVD) [61], la nitruration des oxydes [62-67], l'influence de procédé RTP (processus thermique rapide) [68-70], les implantations à travers la grille [71], le durcissement des oxydes par incorporation de composés fluorés [72-76], ou par l'effet de cycles irradiation-recuit [77, 78], la forme et la nature de la grille [79-83], sont des paramètres ayant fait l'objet de recherches approfondies. De ce point de vue, le rôle de l'hydrogène est prédominant [25, 84]. Toutefois, les phénomènes physiques de base restent les mêmes : création d'états d'interface et piégeage de charges dans l'oxyde, et c'est l'amplitude des phénomènes de dégradation qui est sensible aux processus technologiques. Cependant, comme le montre le tableau I, lors d'une analyse plus fine, la nature microscopique des défauts et les mécanismes de création vont également dépendre de ces conditions de fabrication de l'oxyde.

Dans ce contexte nos études se concentrent sur deux aspects.

Nous avons analysé la génération d'états d'interface et de charge d'oxyde dans un cas bien précis : l'injection de porteurs en régime tunnel Fowler-Nordheim (FN) [10, 85-90]. Ce régime est celui utilisé soit pour l'écriture ou l'effacement soit pour les deux opérations des mémoires EEPROM (Electrically Erasable Programmable Read Only Memory). Nous avons focalisé nos études sur une analyse fine des propriétés électroniques des défauts induits lors de ce type d'injection et nous avons discuté de la nature de ces défauts à partir de la comparaison de leurs propriétés électroniques avec celles du défaut caractéristique de l'interface Si-SiO₂, la liaison pendante de silicium trivalent (Si₃ ≡ Si ·), également appelé centre P_b, qui a fait l'objet de nombreuses études [91]. Néanmoins, nous avons dû d'abord préciser les

propriétés électroniques de ce défaut dans le cas moins bien connu d'une surface $\langle 100 \rangle$ du silicium. Les résultats importants que nous avons obtenus concernent essentiellement : les valeurs des sections de capture (mesurées pour la première fois pour la surface $\langle 100 \rangle$), une détermination précise des niveaux d'énergie pour la surface $\langle 100 \rangle$ et les propriétés de recuit thermique [10, 92].

La détermination des mécanismes de création a été ensuite discutée à partir d'expériences d'injection FN à différentes températures (100-450 K) [87, 93] et pour différents champs dans l'oxyde [88, 90]. Ces études ont permis pour la première fois de mesurer les coefficients de diffusion dans SiO₂ des espèces liées à l'hydrogène responsable de la création des états d'interface dans la gamme de température 200-275 K [89].

3. Re-examen des propriétés électroniques du centre P_b à l'interface Si $\langle 100 \rangle$ -SiO₂.

3.1 PROPRIÉTÉS CONNUES DU CENTRE P_b. — De nombreuses études sur le centre P_b ont été réalisées sur la surface $\langle 111 \rangle$ du silicium [91]. Le centre $\langle 111 \rangle$ P_{b0} est un défaut amphotère avec trois états de charge (+/0/-). La transition (+/0) donne un niveau donneur à $E_v + 0,3$ eV ($\pm 0,02$ eV) et la transition (0/-) un niveau accepteur à $E_c - 0,31$ eV ($\pm 0,04$ eV), (ces valeurs sont des moyennes sur les valeurs indiquées dans la littérature). Une section de capture de l'ordre de 10^{-14} cm² a été mesurée par DLTS (deep level transient spectroscopy) résolu en énergie (ER-DLTS) par Johnson pour les deux niveaux d'énergie [94, 95]. Elle semble être indépendante de la température. La situation est moins bien connue pour la surface $\langle 100 \rangle$. La densité de centre étant plus faible d'un facteur 10 sur cette face, il est plus difficile de réaliser des analyses par résonance paramagnétique électronique (RPE). De plus, la surface $\langle 100 \rangle$ possède deux types de centres P_b. Du point de vue microscopique, le premier, $\langle 100 \rangle$ P_{b0}, semble identique au centre $\langle 111 \rangle$ P_{b0}. Une seule étude a montré que les niveaux d'énergie des centres $\langle 100 \rangle$ P_{b0} et $\langle 111 \rangle$ P_{b0} sont identiques [96]. Le second centre, $\langle 100 \rangle$ P_{b1}, n'est pas clairement identifié. Toutefois, les récents travaux de Stathis remettent en cause l'identité de nature physico-chimique des centres $\langle 111 \rangle$ P_{b0} et $\langle 100 \rangle$ P_{b0} [97]. Les niveaux d'énergie du centre $\langle 100 \rangle$ P_{b1} n'ont été déterminés qu'une fois par une expérience de RPE sur des structures MOS à grille de grande surface où la position du niveau de Fermi à l'interface Si-SiO₂ a été contrôlée *in situ* dans la cavité hyperfréquence par l'application d'une tension de grille (RPE contrôlée en champ électrique) et par technique capacité-tension (C-V) [96]. Le niveau donneur (+/0) a été déterminé à $E_v + 0,45$ eV et le niveau accepteur (0/-) à $E_c - 0,35$ eV. Les sections de captures n'ont jamais été mesurées pour le centre $\langle 100 \rangle$ P_{b1} (Tab. II).

Nous avons réalisé des études par DLTS [92, 98] qui étendent et précisent les premiers résultats de Gerardi *et al.* [96], ceux-ci souffrant d'une grande imprécision due à la méthode utilisée. En effet, il a été démontré que les méthodes C-V sont plus imprécises que la méthode DLTS pour déterminer les caractéristiques électroniques des états d'interface [99-101]. Pour ces raisons, une étude par DLTS s'impose. Nous avons utilisé des capacités MOS fabriquées sur des plaquettes $\langle 100 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ de type n et p. L'oxydation est identique dans les deux cas : oxydation sèche à 1 000 °C suivie par une sortie rapide du four (moins de 3 s). Aucun recuit post-oxydation n'est effectué pour assurer une forte concentration de centres P_b [5]. Les étapes de dépôt des grilles aluminium et de lithographie sont réalisées à des températures n'excédant pas 150 °C pour éviter tout recuit des centres P_b. La figure 1 donne les densités d'états typiquement obtenues par DLTS pour les deux types d'orientation de la surface de silicium. L'échantillon $\langle 111 \rangle$ présente le pic caractéristique de la transition 0/- du centre $\langle 111 \rangle$ P_{b0} avec une densité maximale de l'ordre de $1,8 \times 10^{13}$ cm⁻² eV⁻¹ et un continuum en milieu de bande interdite de l'ordre de 10^{12} cm⁻² eV⁻¹. La présence du centre

Tableau II. — Paramètres électroniques pour le centre P_b sur les surfaces $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ du silicium. Les résultats de la littérature sont compilés à partir des références [94-96, 102, 103], nos résultats sont ceux de la référence [25].

[Electronic parameters of the P_b centers on the $\langle 111 \rangle$ and $\langle 100 \rangle$ silicon surfaces. The results from the literature are compiled from references [94-96, 102, 103], our results from reference [25].]

	Littérature	Nos résultats
$\langle 111 \rangle$		
P_{b0}	$E_t = E_c - 0,31 \text{ eV } (\pm 0,04 \text{ eV})$ $\sigma_n \approx 10^{-14} \text{ cm}^2$	$0,33 \text{ eV } (\pm 0,01 \text{ eV})$ $1,4 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$
$\langle 100 \rangle$		
P_{b0}	$E_t = E_c - 0,27 \text{ eV } (\pm ????)$ $\sigma_n = ????$	$0,22 \text{ eV } (\pm 0,01 \text{ eV})$ $8 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$
P_{b1}	$E_t = E_c - 0,32 \text{ eV } (\pm ????)$ $\sigma_n = ????$	$0,42 \text{ eV } (\pm 0,02 \text{ eV})$ $5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$

Fig. 1. — Densités des états d'interface (mesurés par DLTS) pour les surfaces $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ du silicium (d'après Réf. [92]).

[Interface state densities (measured by DLTS) for the $\langle 111 \rangle$ and $\langle 100 \rangle$ silicon surfaces (after Ref. [92]).]

P_b a été contrôlée par RPE. Ces résultats sont conformes aux travaux antérieurs [95, 102, 103]. L'échantillon $\langle 100 \rangle$ présente une distribution énergétique relativement plate avec une densité minimum en milieu de bande interdite de l'ordre de $10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ et une « bosse » à $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ localisée près de la bande de conduction. Cette situation est différente de celle mesurée par C-V [96] mais elle est similaire à d'autres résultats obtenus en DLTS par Johnson [95]. Cette distribution résulte de la présence des deux centres P_{b0} et P_{b1} à l'interface $\langle 100 \rangle$. Selon Gerardi *et al.*, [96] le niveau d'énergie associé au centre $\langle 100 \rangle P_{b0}$ est localisé

près de la bande de conduction tandis que le niveau du centre $\langle 100 \rangle P_{b1}$ est plus profond vers le milieu de bande interdite. On peut donc faire l'hypothèse que la « bosse » observée dans le continuum d'états mesuré par DLTS correspond au centre $\langle 100 \rangle P_{b0}$ tandis que le reste du continuum vers le milieu de bande interdite représente la contribution du centre $\langle 100 \rangle P_{b1}$. Toutefois, la détermination précise des niveaux d'énergies à partir des spectres de la figure 1 demande de connaître avec précision la distribution des sections de capture dans la bande interdite.

3.2 TECHNIQUE DE MESURE DES SECTIONS DE CAPTURE DES DÉFAUTS À L'INTERFACE SEMICONDUCTEUR-ISOLANT. — L'étude des sections de capture a été réalisée en utilisant une nouvelle technique d'analyse des mesures des cinétiques de remplissage des états localisés à différentes énergies dans la bande interdite [98, 104]. Cette méthode est basée sur la technique de DLTS résolue en énergie (Energy-Resolved DLTS) qui utilise des impulsions de remplissage de faibles amplitudes (quelques dizaines de mV) ou deux impulsions consécutives d'amplitudes légèrement différentes. L'idée de base consiste à sélectionner une bande étroite d'états du continuum en utilisant le niveau de Fermi à l'interface pour contrôler le remplissage de cette bande, celle-ci étant ensuite considérée en première approximation comme un niveau monoénergétique situé à l'énergie moyenne de la bande $\langle E_t \rangle$ [94]. Le taux d'émission des porteurs piégés par les états de cette bande est donc déterminé indépendamment de sa localisation énergétique (déterminée par une mesure $C-V$) ce qui permet alors de calculer la section de capture en utilisant les équations de bilan détaillé de la théorie Shockley-Read-Hall (SRH) [94, 105-107]. Une autre approche consiste à mesurer pour chaque bande d'énergie les cinétiques de remplissage de cette bande d'états en relevant l'amplitude du signal DLTS en fonction de la largeur de l'impulsion de remplissage [107-110]. Dans l'hypothèse de cinétiques du premier ordre, on en extrait une constante de temps de remplissage dont on déduit la section de capture.

Cette technique souffre d'un grave inconvénient car elle suppose pour calculer les sections de capture l'existence d'une situation à l'équilibre thermodynamique à la fin de l'impulsion de remplissage. Cette situation n'existe jamais dans le cas d'un continuum d'états d'interface [98]. Ceci est facilement compréhensible si l'on remarque que l'évolution temporelle (pendant le processus de capture) de la charge piégée sur les états d'interface modifie en permanence le potentiel de surface et par conséquent la densité de porteurs libres à l'interface. Il s'ensuit que les processus de remplissage ne sont pas correctement estimés par les fonctions de Fermi-Dirac à l'équilibre. Cet effet dynamique provient d'un effet de contre-réaction entre les charges stockées à l'interface et le potentiel de surface. Des considérations similaires interviennent pendant les phases d'émission. Nous avons pris en compte l'évolution temporelle et énergétique exacte de ces fonctions de remplissage dans l'expression théorique du signal DLTS utilisée pour ajuster les résultats expérimentaux des cinétiques de remplissage [98]. Nous montrons que les sections de capture déterminées par les autres méthodes conduisent à des valeurs largement erronées de plusieurs ordres de grandeur. Une illustration claire est donnée à la figure 2. Ces effets de contre-réaction entre charge stockée à l'interface et potentiel de surface sont d'autant plus importants que les densités d'états sont importantes ce qui est précisément le cas pour l'étude des centres P_b et des défauts générés par les injections de porteurs à travers l'interface.

3.3 NOUVEAUX RÉSULTATS SUR LE CENTRE P_b À LA SURFACE $\langle 100 \rangle$. — En utilisant cette analyse rigoureuse des expériences de cinétiques de remplissage, nous avons obtenu les sections de capture pour les liaisons pendantes de l'interface $\langle 100 \rangle$ (Fig. 3). On observe une décroissance avec l'énergie dans la bande interdite de $8 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ à 0,2-0,25 eV sous la bande de conduction à $5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ à 0,4-0,5 eV [92]. Avec ces valeurs, la distribution

Fig. 2. — Sections de capture mesurées par ER-DLTS, (Δ) méthode standard [94], ($\square$) notre méthode d'analyse des cinétiques de remplissage. (a) échantillon Si $\langle 100 \rangle$ -n contraint par injection de type Fowler-Nordheim, (b) échantillon Si $\langle 100 \rangle$ -n avec une forte densité de centres P_b . Les énergies sont référencées par rapport à la bande de conduction (d'après Réf. [98]).

[Capture cross-sections measured by ER-DLTS, (Δ) standard method [94], ($\square$) our analysis of the trap filling kinetics experiments. (a) Sample Si $\langle 100 \rangle$ -n stressed by Fowler-Nordheim injections, (b) sample Si $\langle 100 \rangle$ -n with a high density of P_b centers. Energies are referenced to the conduction band (after Ref. [98]).]

énergétique de la densité d'états pour les interfaces $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ est donnée figure 4 (distribution normalisée). Pour l'interface $\langle 111 \rangle$ le centre $\langle 111 \rangle P_{b0}$ est localisé à $E_c - 0,33$ eV ($\pm 0,01$ eV) en bon accord avec les résultats plus anciens [94]. Pour l'interface $\langle 100 \rangle$, le pic associé à $\langle 100 \rangle P_{b0}$ est à $E_c - 0,22$ eV ($\pm 0,01$ eV), soit une valeur sensiblement plus faible que pour le centre $\langle 111 \rangle P_{b0}$, en contradiction avec les résultats de Gérardi *et al.* [96]. Cependant, Johnson *et al.* ont déjà obtenu une énergie plus faible pour le centre $\langle 111 \rangle P_{b0}$ (0,25 eV), proche de notre valeur pour le centre $\langle 100 \rangle P_{b0}$. La similitude de nature

Fig. 3. — Sections de capture des centres P_{b0} et P_{b1} à l'interface $\langle 100 \rangle$ mesurées par des expériences de cinétique de remplissage en ER-DLTS (d'après Réf. [10]).

[Capture cross-sections of the P_{b0} and P_{b1} centers measured by ER-DLTS trap filling experiments (after Ref. [10]).]

Fig. 4. — Distribution énergétique des densités d'états des centres $\langle 111 \rangle P_{b0}$, $\langle 100 \rangle P_{b0}$ et $\langle 100 \rangle P_{b1}$. La contribution du centre $\langle 100 \rangle P_{b1}$ est obtenue par déconvolution de la contribution du centre $\langle 100 \rangle P_{b0}$ du spectre complet mesurée pour la surface $\langle 100 \rangle$ (d'après Réf. [92]).

[Energetical distribution of the state densities of the $\langle 111 \rangle P_{b0}$, $\langle 100 \rangle P_{b0}$ and $\langle 100 \rangle P_{b1}$ centers. The contribution of the $\langle 100 \rangle P_{b1}$ center is given by the deconvolution of the $\langle 100 \rangle P_{b0}$ density from the overall DLTS spectrum measured on the $\langle 100 \rangle$ surface (after Ref. [92]).]

physico-chimique entre les centres $\langle 111 \rangle P_{b0}$ et $\langle 100 \rangle P_{b0}$ est déduite des expériences de RPE qui montrent une similitude entre les valeurs et la symétrie axiale des tenseurs g des deux centres [111]. Toutefois, cela ne permet pas de conclure que les niveaux d'énergie doivent être rigoureusement identiques. De plus, cette similitude de nature a été récemment remise en cause à partir d'une étude des propriétés de dépassivation-repassivation thermique de ces

centres [97]. Il a été montré que sous l'action d'un recuit sous argon à 700 °C, les centres $\langle 111 \rangle P_{b0}$ et $\langle 100 \rangle P_{b1}$ sont dépassivés et qu'une repassivation des deux centres est ensuite facilement obtenue. Au contraire, le centre $\langle 100 \rangle P_{b0}$ présente un comportement très différent, sa concentration ne cessant de croître au cours de cet enchaînement de traitements thermiques. Ces premiers résultats (probablement à confirmer) montrent que les centres $\langle 100 \rangle P_{b0}$ et $\langle 111 \rangle P_{b0}$ sont chimiquement différents, même si ils présentent le même facteur g , tandis que les centres $\langle 100 \rangle P_{b1}$ et $\langle 111 \rangle P_{b0}$ semblent similaires bien qu'ils présentent des facteurs g différents. Ces résultats sont en accord avec des suggestions théoriques de Edwards faites à partir de calculs de type orbitale moléculaire [112]. Pour déterminer la contribution du centre $\langle 100 \rangle P_{b1}$ à la distribution d'états, nous avons déconvolué le spectre total et le pic de densité pour le centre $\langle 100 \rangle P_{b0}$ (Fig. 4). Ce pic de référence est centré sur 0,22 eV et possède les mêmes particularités que le spectre mesuré pour le centre $\langle 111 \rangle P_{b0}$. en particulier, un élargissement correctement décrit par une distribution Gaussienne avec une déviation standard de $\sim 0,07$ eV [92]. Le pic correspondant au centre $\langle 100 \rangle P_{b1}$ est donc déterminé à $E_c - 0,42$ eV ($\pm 0,02$ eV) comme le montre la figure 4 [92]. Connaissant ces nouvelles déterminations des énergies pour les centres P_{b0} et P_{b1} de l'interface $\langle 100 \rangle$ et en les reportant sur les résultats de sections de capture (Fig. 3) on en déduit les résultats suivants :

- une section de capture égale à 8×10^{-15} cm² pour $\langle 100 \rangle P_{b0}$ en accord avec les résultats pour le centre $\langle 111 \rangle P_{b0}$ [94], cet ordre de grandeur étant également en accord avec de récents résultats théoriques utilisant un formalisme complet des processus de capture non radiatifs par émission multiphonons [113, 114] ;
- une section de capture égale à 5×10^{-16} cm² pour $\langle 100 \rangle P_{b1}$, ce qui est la première détermination expérimentale pour ce défaut. Ceci est un élément important pour tenter de valider divers modèles pour ce défaut [112] au moyen de calculs théoriques précis des sections de capture du centre P_b [113, 114].

Le tableau II résume les nouveaux résultats que nous avons obtenus en les comparant aux principaux acquis des études antérieures [94-96, 102, 103].

4. Nature des défauts d'interface induits par l'injection d'électrons en régime Fowler-Nordheim à 300 K.

4.1 ETATS RAPIDES ET ETATS LENTS. — Comme nous l'avons rappelé dans l'introduction, la nature des défauts induits par les phénomènes d'injections de charges dans les dispositifs MOS est encore un sujet de controverse. Dans notre étude, nous avons contraint des oxydes secs (oxydation thermique à 1 050 °C) à des tensions de grille positives importantes (champ moyen dans l'oxyde $\mathcal{E}_{ox} = 8-10$ MV/cm) de manière à injecter les électrons de la couche d'accumulation (substrat type n) dans l'oxyde selon un régime Fowler-Nordheim (FN). Les capacités soumises à ces contraintes sont des dispositifs possédant initialement des interfaces d'excellentes qualités après les différentes étapes de réalisation (recuit post-oxydation à 400 °C durant 1 h en atmosphère $N_2 + H_2$, évaporation de grille aluminium et recuit post-métallisation sous « forming gaz »). Le fait d'utiliser des contraintes électriques *via* une grille de faible dimension (de l'ordre de 10^{-3} cm²) nous interdit l'utilisation de la technique de RPE pour déterminer la nature des défauts. En effet, même une densité de défauts à l'interface de l'ordre de 10^{13} cm⁻² donne un nombre de spin inférieur de 2 décades à la sensibilité de cette technique. Nous avons utilisé une approche par comparaison des propriétés électroniques (distribution énergétique des densités d'états, sections de capture, caractère donneur, accepteur ou amphotère) et physico-chimiques (recuit thermique) des défauts induits par les contraintes FN et des défauts caractéristiques de l'interface Si-SiO₂.

(centre P_b). Plus le nombre de propriétés comparées est important, plus les conclusions de l'étude seront valides. Si toutes les propriétés sont similaires, il y a de fortes probabilités pour conclure à une identité des défauts. Si une seule des propriétés diffère, une conclusion de non-identité stricte en découle immédiatement.

Les contraintes FN sont réalisées à température ambiante pour des densités de charges injectées, $Q_{inj} = 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ à quelque 10^{16} cm^{-2} , et pour des champs électriques $\mathcal{E}_{ox}$ de 8,3 MV/cm et 8,9 MV/cm. Les cinétiques de création des états d'interface suivent des lois du premier ordre permettant de déduire des sections efficaces de création σ_{it} (Fig. 5a) [85, 86, 93, 115-119]. Nous avons montré que σ_{it} est indépendant du niveau d'énergie dans la bande interdite des états d'interface considérés [85]. La création d'états d'interface sature pour $Q_{inj} > 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. De plus σ_{it} est dépendant de l'épaisseur d'oxyde (Fig. 5b). Cette diminution de σ_{it} pour les oxydes minces traduit la diminution du gain d'énergie des porteurs injectés dans l'oxyde et la diminution des phénomènes d'ionisation qui en résultent. Pour les plus faibles $\mathcal{E}_{ox}$ (8,3 MV/cm), nous n'observons pas de génération significative de charges positives dans l'oxyde comme le montre les caractéristiques C-V de la figure 6. Cela peut être dû aux faibles doses d'injection utilisées dans notre étude comparativement à celles utilisées dans d'autres travaux (jusqu'à quelques C/cm²) pour lesquelles la génération de charges positives et d'états lents est le phénomène dominant [115-118, 120]. Sur les courbes C-V de la figure 6, nous ne mesurons qu'une très faible dérive de la tension de milieu de bande interdite (moins de 100 mV) correspondant à une charge positive inférieure à $N_+ \approx 3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Cette charge positive peut résulter de la création d'états lents de type donneur localisés dans l'oxyde à moins de $\sim 30 \text{ \AA}$ de l'interface Si-SiO₂ [24, 30, 117, 120]. Ces états peuvent être plus finement caractérisés par une variante de la DLTS dite Tunnel-DLTS que nous avons mis au point [121-123] dans laquelle on tient compte de l'interaction par effet tunnel entre ces défauts dans l'oxyde et les porteurs libres du semiconducteur. Les états lents ainsi caractérisés sont énergétiquement localisés dans une zone de $\sim 100 \text{ meV}$ en face de la bande de conduction du silicium. Après une contrainte FN, une augmentation de la densité de ces états lents est observée par Tunnel-DLTS [85, 93, 123, 124]. Une corrélation linéaire existe entre la création d'états rapides et d'états lents (Fig. 7). La densité d'états lents décroît avec la profondeur dans l'oxyde. La densité maximale (intégrée sur la distribution spatiale et énergétique) des états lents créés par la contrainte FN est estimée à $\sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ à partir de ces mesures par Tunnel-DLTS, en bon accord avec la densité de charges positives précédemment estimée à partir des mesures C-V. Cette corrélation a également été observée pour des doses injectées plus importantes [115, 118, 125]. Elle suggère une forte similitude entre les états lents et rapides, sinon en ce qui concerne leur nature physico-chimique, du moins pour les mécanismes de création.

4.2 PROPRIÉTÉS DES ÉTATS INDUITS PAR LA CONTRAINTE EN ACCORD AVEC CELLES DU CENTRE P_b. — L'évolution des courbes C-V (Fig. 6) montre que les états d'interface sont de type accepteur dans la moitié supérieure de la bande interdite et de type donneur dans la moitié inférieure de la bande interdite. Un résultat similaire a été observé par Chang *et al.* pour des conditions de contrainte FN similaires [51]. Ce caractère amphotère est similaire à celui du centre P_b.

Dans les conditions de contrainte pour lesquelles la création d'états rapides sature, la figure 8 montre que la distribution énergétique des états induits par la contrainte est comparable avec la distribution caractéristique des centres P_b à l'interface $\langle 100 \rangle$ [10, 92]. Pour préciser une possible similitude entre ces défauts, nous avons réalisé une étude de leurs propriétés de recuit thermique. Une série de recuit isochrone (15 min) est réalisée sous ambiance gazeuse inerte (hélium à 0,5 bar dans des tubes en quartz) dans la gamme 350-

Fig. 5. — (a) Cinétique de création des états d'interface lors d'une injection d'électrons en régime Fowler-Nordheim. Les états sont mesurés par DLTS à différentes énergies de la bande de conduction : (Δ) 0,24 eV ; ($\diamond$) 0,33 eV ; ($\square$) 0,42 eV et (∇) 0,51 eV (d'après Réfs. [85, 93]). (b) Dépendance de la section efficace de création des états d'interface en fonction de l'épaisseur d'oxyde (nos résultats et Réf. [119]).

[Creation kinetics of the interface states by Fowler-Nordheim electron injection. The states are measured by DLTS at various energies below the conduction band : (Δ) 0.24 eV, ($\diamond$) 0.33 eV, ($\square$) 0.42 eV and (∇) 0.51 eV (after Refs. [85, 93]). (b) Oxide thickness dependence of the interface state generation cross-sections (our results and Ref. [119]).]

550 K. La figure 9 montre la similitude de comportement [10]. De plus, on remarque que les états à 0,4-0,5 eV de la bande de conduction reçoivent légèrement plus rapidement que les états à 0,2-0,3 eV. Le tableau III donne les températures de recuit et les énergies d'activation pour les échantillons contraints et les échantillons de référence (centres P_b). Les valeurs d'énergie d'activation du processus de passivation sont données à titre indicatif dans la mesure

Fig. 6. — Evolution des caractéristiques C - V à 1 MHz en fonction des doses d'électrons injectés (d'après Réf. [10]).

[Change of the 1 MHz C - V characteristics *versus* the injected electron fluences (after Ref. [10]).]

Fig. 7. — Relation entre les densités d'états rapides et d'états lents créés par la contrainte Fowler-Nordheim. Les états lents sont mesurés par Tunnel-DLTS à deux distances de l'interface (d'après Réf. [93]).

[Relationship between the fast and slow states densities generated by the Fowler-Nordheim injections. The slow states are measured by Tunnel-DLTS for two distances from the interface (after Ref. [93]).]

où leur détermination résulte d'une première approche grossière (notre but n'étant pas ici de faire une analyse détaillée des processus de passivation, celle-ci requérant des expériences plus détaillées). Notons simplement que les valeurs obtenues par des études plus complètes sur la passivation du centre P_b sont sensiblement plus élevées ($\sim 0,7$ eV pour la passivation par l'hydrogène atomique, $\sim 1,7$ eV pour l'hydrogène moléculaire) [127-129]. Toutefois, nos résultats sont similaires à ceux obtenus par Johnson pour le centre $\langle 111 \rangle P_{b0}$ dans les mêmes conditions de recuit isochrone [102]. A ce stade de l'étude, on peut donc postuler que les

Fig. 8. — Densité d'états d'interface des échantillons (a) avant et (b) après contrainte et comparaison avec (c) la densité d'états associée aux centres P_b à l'interface $\langle 100 \rangle$ (d'après Réf. [10]).

[Interface state densities for the samples (a) before and (b) after the stress and comparison with (c) the states density associated to the P_b centers at the $\langle 100 \rangle$ interface (after Ref. [10]).]

Fig. 9. — Courbes de recuits thermiques des états d'interface induits par la contrainte (symboles pleins) et des centres P_{b0} (courbe a) et P_{b1} (courbe b) de la surface $\langle 100 \rangle$ (symboles vides) (d'après Réf. [10]).

[Anneal kinetics of the interface states induced by the stress (dark symbols) and the $\langle 100 \rangle P_{b0}$ (curve a) and $\langle 100 \rangle P_{b1}$ centers (open symbols) after Ref. [10).]

centres $\langle 100 \rangle P_{b0}$ et $\langle 100 \rangle P_{b1}$, initialement présents à l'interface Si-SiO₂ et passivés par l'hydrogène au cours des étapes de recuit de la technologie, sont dépassivés par les injections d'électrons à travers l'oxyde. Au minimum, les défauts induits par la contrainte seraient très similaires (dits « P_b -like ») aux centres P_b .

4.3 PROPRIÉTÉS DES ÉTATS INDUITS PAR LA CONTRAINTE EN DÉSAccORD AVEC CELLES DU CENTRE P_b . — En utilisant notre méthode d'analyse des expériences de cinétique de remplissage des états d'interface en mode ER-DLTS [98, 104], nous avons mesuré l'évolution

Tableau III. — Température de recuit T_a définie comme la température pour laquelle la densité de défaut $D_{it}(T_a)/D_{it0} = 1/e$ (où e est le Népérien) et énergie d'activation de recuit $E_{a, rec}$ déterminée en supposant une cinétique de recuit d'ordre 1 (d'après Réf. [126]).

[Anneal temperature T_a defined as the temperature for which the defect density is given by $D_{it}(T_a)/D_{it0} = 1/e$ (where e is the Napierian) and activation energy of the anneal $E_{a, rec}$ determined using a first order anneal kinetics law (after Ref. [126]).]

	T_a	$E_{a, rec}$
Reference		
P_{b0}	497 ± 5 K	$\sim 0,38$ eV
P_{b1}	473 ± 5 K	$\sim 0,35$ eV
Contrainte FN		
0,2-0,3 eV	495 ± 5 K	$\sim 0,36$ eV
0,4-0,5 eV	477 ± 5 K	$\sim 0,32$ eV

des sections de capture en fonction des doses d'injection au cours des contraintes FN [86]. On montre que les sections de capture des états près de la bande de conduction (0,1-0,2 eV) ne changent pas, alors qu'elles augmentent de 3 décades en milieu de bande interdite (0,4-0,5 eV). Au moyen de mesures complémentaires par DLTS isothermique, ceci a été attribué à une augmentation de l'énergie d'activation $E_{a, capt}$ du processus de capture par émission multiphonon qui passe de ~ 30 meV pour les états d'interface des échantillons non contraints à ~ 100 meV (Fig. 10) après une contrainte pour $Q_{inj} = 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ [86]. Signalons, que l'utilisation d'une forme simplifiée pour la dépendance en température de la section de capture,

$$\sigma(T) = \sigma_{\infty} \exp\left(-\frac{E_{a, capt}}{kT}\right) \quad (1)$$

n'est pas rigoureusement valable dans tous les cas. Une discussion théorique récente de ce problème est donnée par Goguenheim et Lannoo [113]. Toutefois il est possible d'utiliser l'équation précédente sur une gamme limitée de température à condition de ne pas relier précisément l'énergie d'activation ainsi déduite à une détermination précise d'un diagramme de configuration du défaut (appendice 1). Signalons également que la section de capture est un paramètre très sensible à l'environnement local du défaut, par exemple la distorsion du réseau lors des changements d'état de charge. C'est donc un paramètre important pour identifier un défaut, par comparaison des propriétés électriques, à la stricte condition d'en obtenir une détermination expérimentale précise [98]. La figure 11 donne, pour les mêmes conditions de contrainte que pour la comparaison des densités d'états (Fig. 8), la comparaison entre les sections de capture des états induits par la contrainte et celles des centres $\langle 100 \rangle P_{b0}$ et $\langle 100 \rangle P_{b1}$ [92]. La différence de comportement est clairement mise en évidence. Il est donc évident que les défauts induits par la contrainte FN (grille positive) sur des oxydes secs ne sont pas rigoureusement des centres P_b comme ceux que l'on observe comme défauts caractéristiques de l'interface Si-SiO₂. De plus, il est assez probable que les centres P_b possèdent des sections de capture non activées thermiquement [94], en accord avec de récents travaux théoriques [114], au contraire des états induits par la contrainte FN comme nous venons de le montrer.

4.4 DISCUSSION ET MODÈLE DES DÉFAUTS INDUITS PAR LA CONTRAINTE. — Bien qu'une identité stricte ne puisse être établie entre les défauts induits par la contrainte et les centres

Fig. 10. — Diagramme d'Arrhenius des sections de capture des états induits par des contraintes à différentes doses d'injection : ($\diamond$) 0, ($\circ$) $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, ($\square$) 10^{16} cm^{-2} et ($\triangle$) $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Les traits pleins concernent des mesures ER-DLTS standard et les traits pointillés des mesures par ER-DLTS isothermique (d'après Réf. [86]).

[Arrhenius plot of the capture cross-sections of the interface states induced at various injected fluences : ($\diamond$) 0, ($\circ$) $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, ($\square$) 10^{16} cm^{-2} et ($\triangle$) $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Full lines are the data from conventional ER-DLTS measurements and dashed lines from isothermal ER-DLTS (from Ref. [86]).]

Fig. 11. — Comparaison des sections de capture des états induits par la contrainte (Δ) et des centres P_b à l'interface $\langle 100 \rangle$ ($\square$) (d'après Réf. [10]).

[Comparison of the capture cross-sections of the interface states induced by the stress (Δ) and the $\langle 100 \rangle P_b$ centers ($\square$) (from Ref. [10]).]

P_b , le bon accord pour les autres propriétés (densité d'états, nature amphotère, recuit thermique) permet de suggérer une similitude de nature entre les deux types de défauts (« P_b -like »). Dans le cas d'un processus de capture non radiatif assisté par émission multiphonon (voir appendice 1), la différence des sections de capture peut s'expliquer par une relaxation de réseau importante (respectivement faible) pour le centre P_b et les défauts induits par la contrainte FN. Une relaxation de réseau importante (respectivement faible) conduit à

une faible, i.e. ~ 0 meV, (respectivement importante, i.e. $\sim 0,1$ eV [86]) énergie d'activation pour les sections de capture du centre P_b et des défauts induits par les contraintes FN (appendice 1). A partir de ces résultats, nous suggérons que les défauts induits par les contraintes FN sont des centres P_b non isolés, notés $[P_b-X]$, où la liaison pendante de Si serait en interaction avec une entité inconnue X dans son voisinage. La présence de cette impureté en interaction avec la liaison pendante est supposée rigidifier les forces interatomiques de l'atome Si trivalent, conduisant à une relaxation de réseau plus faible lors d'un changement d'état de charge. Cela permet alors d'expliquer, l'existence d'une énergie d'activation des sections de capture pour ces défauts de types $[P_b-X]$ par rapport à la situation d'un centre P_b isolé. La possible existence d'une interaction dipolaire à courte distance entre P_b et X est également un élément de modification de la section de capture. Ce modèle permet aussi d'expliquer la similitude des densités d'états dans la mesure où le nombre de sites possibles pour les deux types de défauts est alors identique. De plus, si l'interaction est faible entre P_b et X, on peut s'attendre à des similitudes dans les propriétés de recuits thermiques. La nature de l'entité X n'est pas certaine, toutefois nous suggérons comme possibilité l'hydrogène, suite à nos résultats sur les mécanismes de création où l'on démontre le rôle primordial de l'hydrogène dans ces mécanismes de création [87-89, 93] (voir § 5). Avec cette hypothèse, la dépassivation lors de l'injection de porteurs d'un centre P_b initialement passivé par l'hydrogène (noté P_b-H) résulterait en une paire $[P_b-H]$ pour laquelle la distance entre l'atome Si trivalent et H serait suffisante pour induire des niveaux d'énergie dans la bande interdite. Une telle possibilité d'interaction a été très récemment démontrée pour le centre $\langle 111 \rangle P_{b0}$ entre le Si trivalent à l'interface et un atome d'oxygène dans la silice par des mesures de RPE sur des structures fortement enrichies en isotope ^{17}O où l'interaction $P_b-^{17}O$ conduit à des caractéristiques spécifiques (élargissement) pour les raies RPE [130, 131]. Une telle situation pourrait exister pour un défaut $[P_b-H]$. Diverses expériences pour rompre cette interaction P_b-H induite par les contraintes FN [132] et tenter ainsi de restaurer les caractéristiques électroniques (sections de capture) du centre P_b sur les échantillons contraints par FN sont en cours pour essayer de valider notre modèle.

5. Nature des mécanismes de création des défauts à l'interface Si-SiO₂.

5.1 CRÉATION DES ÉTATS D'INTERFACE À DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES DE CONTRAINTE. —

Une analyse des mécanismes de création requiert une étude en fonction de la température à laquelle sont appliquées les contraintes FN, dans le but de mettre en évidence des énergies d'activation caractéristiques. De plus, le rôle de la température a été clairement mis en évidence par le passé (voir introduction). Toutefois, les études antérieures restaient essentiellement focalisées sur une comparaison entre les phénomènes à température ambiante et à 90 K [21, 22, 30, 115]. Notre étude étend ces premiers résultats sur une large gamme (100 K-450 K). Les densités d'états d'interface sont mesurées immédiatement après la contrainte par la mesure $C-V$ à basse température (100 K) (méthode de Jenq [133]) et par DLTS après recuit à température ambiante, ceci afin de mesurer la création résultant de ce recuit post-contrainte lorsque la contrainte a été réalisée à température inférieure à la température ambiante [21, 22].

La dépendance en température de la création des états d'interface est donnée à la figure 12 pour une dose d'injection de $Q_{inj} = 5,6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ et un champ d'oxyde $\mathcal{E}_{ox} = 8,3 \text{ MV/cm}$ [87-89, 93]. Dans ce cas, un recuit à 300 K durant 1 h est appliqué à la fin de la contrainte. Cette durée est suffisante pour que la densité d'états atteigne une valeur stable (une reprise des mesures après un stockage de 1 an à 300 K redonne le même résultat). En dessous de 180 K, le mécanisme de création n'est pas activé thermiquement, l'énergie d'activation

Fig. 12. — Diagramme d'Arrhénius des densités d'états d'interface générées en fonction de la température de la contrainte (pour $Q_{inj} = 5,6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ à $E_{ox} = 8,3 \text{ MV/cm}$) avec et sans recuit 1 h à 300 K après la contrainte. Les états sont mesurés par DLTS à différentes énergies sous la bande de conduction : (Δ) 0,2 eV ; ($\square$) 0,3 eV ; ($\diamond$) 0,4 eV et (∇) 0,5 eV. Les grands rectangles représentent les mesures par C-V à basse température (méthode de Jenq) (d'après Réfs. [87, 89, 93]).

[Arrhenius plot of the interface state density increase induced by the stress at various temperatures (for $Q_{inj} = 5.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ at $E_{ox} = 8.3 \text{ MV/cm}$) with and without room temperature anneal (1 h) after the stress. The states are measured by DLTS at different energies below the conduction band : (Δ) 0.2 eV, ($\square$) 0.3 eV, ($\diamond$) 0.4 eV and (∇) 0.5 eV. The large rectangles are the measured densities by the low temperature C-V technique (Jenq method) (from Refs. [87, 89, 93]).]

Tableau IV. — *Energie d'activation pour la création d'états d'interface mesuré par divers méthodes après application de la contrainte et recuit à 300 K. Les injections à partir de la grille concernent des substrats de type p (d'après Réf. [93]).*

[Activation energy of the interface state creation measured by various techniques after the stress and the room temperature anneal. Injections from the gate have been performed on p-type silicon substrat (from Ref. [93]).]

	$T_s \leq 200\text{K}$ Ref. [93]	$T_s \geq 200\text{K}$ Ref. [93]	$T_s \leq 200\text{K}$ Ref. [136]	$T_s \geq 200\text{K}$ Ref. [136]
inj. sub.				
DLTS	4-15 meV	40-60 meV		
Gw	9 meV	33 meV		
CV	19 meV	~50 meV		
inj. grille				
CV	2,5 meV	~80 meV	4 meV	70 meV

$E_{a, \text{gen}}$ que l'on peut déduire est en effet inférieure à kT dans cette gamme de température (voir Tab. IV). On note que la génération est très faible (D_{it} augmente d'un facteur 2) immédiatement après la contrainte à basse température. La génération domine pendant le recuit à 300 K après la coupure de la cause de la dégradation, en accord avec les résultats antérieurs [21, 22, 115]. A haute température, on observe un mécanisme thermiquement

activé ($E_{a, \text{gen}} \approx 40\text{-}60$ meV) jusqu'à environ 450 K, température au-delà de laquelle un effet de recuit commence à compenser les mécanismes de création (voir Fig. 9). Ce résultat a également été observé pour les pièges à électrons dans le volume de SiO₂ avec des énergies d'activations légèrement différentes (de $\sim 0,01$ à $\sim 0,2$ eV) [31, 134, 135]. Cette énergie est indépendante de la position énergétique des états dans la bande interdite (analyse DLTS) et de la dose injectée, ce qui n'avait pas été observé par des mesures de type C-V. Des valeurs similaires sont obtenues à partir de mesures par la technique de spectroscopie d'admittance ($G\omega$) et par la méthode C-V à haute et basse fréquence [93] (Tab. IV). On met en évidence un régime intermédiaire (180-300 K) pour lequel une énergie d'activation identique à celle au-dessus de 300 K est obtenue pour les états créés après les recuits à 300 K, mais où une énergie d'activation $E_{a, \text{gen}} \approx 0,1$ eV est observée immédiatement après la contrainte [87-89, 93]. Ce comportement nous permettra d'obtenir des informations inédites sur les coefficients de diffusion des espèces responsables de la création des états d'interface [89, 93] (voir ci-dessous).

5.2 MODÈLE DE DÉGRADATION. — La génération des états d'interface pendant le recuit à 300 K après une contrainte à basse température (par ex. 100 K) a été initialement attribuée à un mécanisme de transformation des trous piégés à l'interface en états d'interface [21-23, 51-53]. Selon ce modèle, on génère initialement des charges positives (trous piégés à l'interface) pendant la contrainte et pas d'états d'interface, ceux-ci étant ensuite créés pendant le recuit à 300 K par un mécanisme conduisant à la disparition de la charge positive et à une augmentation des états d'interface avec une corrélation exacte entre les deux densités de défauts [21]. Dans notre cas, ce modèle n'est pas satisfaisant dans la mesure où aucune création importante de charge positive n'a pu être observée après les contraintes à 100 K et ceci pour $\delta_{ox} = 8,3$ MV/cm, quelle que soit la dose injectée jusqu'à $Q_{inj} = 2 \times 10^{16}$ cm⁻². On ne peut toutefois exclure totalement l'existence de ce mécanisme, une faible densité de charges positives étant mesurée après les contraintes à 100 K, mais ce n'est sûrement pas le mécanisme dominant, puisqu'il manque un facteur 10 entre les densités respectives des deux types de défauts [93]. Nos résultats sont correctement expliqués par un modèle faisant intervenir la diffusion d'espèces liées à l'hydrogène [24-32, 87, 89, 93]. La figure 13 schématise ce mécanisme. Des espèces relatives à l'hydrogène, notées {H}, sont relaxées à l'anode par les électrons injectés à la cathode ayant gagné de l'énergie sous l'effet du champ dans l'oxyde, elles diffusent vers la cathode où elles s'accumulent en étant capable de créer des défauts selon une réaction du type [54, 127, 137, 138] : $DH + \{H\} \rightarrow D$, où DH représente un défaut initialement passivé (par ex. P_b). Ce schéma est similaire à celui décrit par Griscom *et al.* [54, 139] dans le cas de la création d'états d'interface lors d'irradiations. Les électrons chauds arrivant à l'anode (ici, l'interface grille/SiO₂) libèrent des espèces liées à l'hydrogène par un ensemble de réaction que l'on peut résumer par : $P + e^- \rightarrow P^* + \{H\}$ où P représente un site précurseur pour la réaction (typiquement $\equiv \text{Si-OH}$, $\equiv \text{Si-H}$) et P* la configuration de ce site après la réaction ($\equiv \text{Si-O}^\cdot$, $\equiv \text{Si}^\cdot$). Les espèces migrantes {H} les plus plausibles sont : H⁰, H⁺, H₂, O₂ ou H₂O [54, 139]. Dans nos expériences, l'absence de charge positive impose la diffusion d'une espèce neutre. Le rôle de la diffusion d'une espèce neutre a été suggéré par Wu *et al.* [22] pour des contraintes FN, et pour expliquer la création d'états d'interface par irradiation [54, 139-142]. C'est toutefois la première fois que nous démontrons le rôle d'une telle espèce neutre liée à l'hydrogène dans le cas de contraintes FN, en mesurant les coefficients de diffusion à basses températures [89, 93]. En effet, une mise en équation simple du mécanisme décrit à la figure 13 permet d'écrire (appendice 2) :

$$\Delta N_{it} = k_1 k_2 k_3 Q_{inj} \quad (2)$$

Fig. 13. — Représentation schématique du mécanisme de création des états d'interface par la diffusion d'espèces liées à l'hydrogène (d'après Réfs. [89, 93]).

[Schematic view of the interface state creation mechanism involving the diffusion of hydrogen related species (from Refs. [89, 93]).]

avec

$$k_1 = X(t_s, 0)/Q_{inj} \quad (3a)$$

$$k_2 = X(t_s, t_{ox})/X(t_s, 0) \quad (3b)$$

$$k_3 = \Delta N_{it}/X(t_s, t_{ox}) \quad (3c)$$

où k_1 est le taux avec lequel les espèces $\{H\}$ sont relaxées à l'anode, k_3 le taux de création de défauts, et k_2 le taux de diffusion dans le film de SiO_2 (épaisseur t_{ox}) donnée par le rapport de la concentration des espèces arrivant à l'interface au bout d'un temps de contrainte t_s , $X(t_s, t_{ox})$, et la concentration libérée à l'anode, $X(t_s, 0)$. Avec des hypothèses simplificatrices (appendice 2) faites dans le but d'expliquer les résultats de la figure 12 sans utiliser un modèle nécessitant une résolution numérique, on peut écrire ce taux de diffusion par :

$$k_2 = \operatorname{erfc} \left(\frac{t_{ox}}{2 \sqrt{D_H t_s}} \right) \quad (4)$$

où D_H est le coefficient de diffusion des espèces en question. A haute température (> 300 K), ou à température intermédiaire (180-300 K) après recuit à 300 K, la diffusion des espèces $\{H\}$ est rapide et complète ($k_2 = 1$) et l'énergie $E_{a, gen} = 40-60$ meV (Fig. 12) est associée au produit $k_1 k_3$ que nous ne pouvons pas décorrélérer. Dans le régime intermédiaire (180-300 K) et sans recuit à 300 K, la diffusion est d'autant plus réduite que la température est basse ($k_2 < 1$). Le coefficient k_2 peut donc être directement déterminé par le rapport de ΔN_{it} immédiatement après la contrainte sur ΔN_{it} après le recuit, ces dernières valeurs étant

une extrapolation du régime à haute température (Fig. 12). Les valeurs déduites des données expérimentales sont résumées dans le tableau V et les valeurs du coefficient de diffusion des espèces {H} sont reportées sur la figure 14. On observe une remarquable corrélation avec les données connues (pour $T \geq 300$ K) pour la diffusion de l'hydrogène (ici sous forme moléculaire) dans SiO₂ [143, 144]. Nous apportons donc une évidence nette en faveur du modèle diffusion « hydrogène » pour expliquer la création d'états d'interface par injection d'électrons dans un oxyde sec à partir du substrat silicium.

Tableau V. — Valeurs des fonctions erfc et des coefficients de diffusion déterminés à partir des mesures de la figure 12 (d'après Réfs. [89, 93]).

[Values of the erfc functions and the diffusion coefficients determined from the data of figure 12 (after Refs. [89, 93]).]

Temperature (K)	k_2		D_H (cm ² s ⁻¹)	
	min	max	min	max
200	0,24	0,46	$1,1 \times 10^{-14}$	$4,2 \times 10^{-14}$
225	0,53	0,89	$4,2 \times 10^{-14}$	$8,5 \times 10^{-13}$
250	0,60	0,86	$8,5 \times 10^{-15}$	$1,0 \times 10^{-12}$
275	0,84	0,95	$1,6 \times 10^{-12}$	$6,6 \times 10^{-12}$

Fig. 14. — Coefficients de diffusion des espèces responsables de la création des états d'interface (rectangles) et comparaison avec les données connues pour la diffusion de l'hydrogène dans SiO₂ : (A) H⁰ [54], (B) H₂ [54, 143, 144], (C) H₂O [54].

[Diffusion coefficients of the species responsible for the interface state creation (rectangles) and comparison with the known data for hydrogen diffusion in SiO₂ : (A) H⁰ [54], (B) H₂ [54, 143, 144], (C) H₂O [54].]

A très basse température (< 180 K), le mécanisme non activé thermiquement pourrait correspondre à la création d'états d'interface par la capture tunnel des électrons de la couche d'accumulation dans le Si par des trous piégés à quelques dizaines d'Å de l'interface [52] en accord avec un mécanisme à deux étapes (« two-step model ») [49, 50].

Des résultats quasiment similaires (énergies d'activation, voir Tab. IV), à l'exception de l'existence d'un régime intermédiaire entre 180 et 300 K, ont été obtenus pour une injection d'électrons à partir de la grille sur des structures p-MOS [93]. Ces résultats peuvent s'expliquer avec le même modèle dans la mesure où les espèces $\{H\}$ sont alors relaxées plus en profondeur dans le film, i.e. près de l'interface Si-SiO₂, conduisant à une valeur $k_2 \approx 1$ pour toutes températures supérieures à ~ 200 K. Néanmoins, l'interprétation des résultats est moins évidente dans la mesure où les électrons arrivant à l'interface Si-SiO₂ ont également suffisamment d'énergie (4-5 eV) [145-148] pour créer directement des défauts par rupture de liaisons Si-H ($\sim 0,8$ eV [10], 0,7 eV pour $\langle 111 \rangle$ et 1,6 eV pour $\langle 100 \rangle$ [127], 2,6 eV [149], 3,1 eV [150]) ou O-H (4,5 eV) [150]. Ce mécanisme direct pouvant dominer une création par une espèce $\{H\}$. Une rupture directe des liaisons est bien sûr facilitée par les contraintes internes de la couche de SiO₂ pour conduire à la création de $Si_3 \equiv Si \cdot$ et $Si_3 \equiv Si-O \cdot$ à l'interface comme le suggère le modèle BSG (Bond Strain Gradient) [151].

Pour les deux types d'injections (par le substrat ou par la grille), les taux de génération $\Delta N_{it}/Q_{inj}$ sont de l'ordre de $10^{-6} - 10^{-4}$ pour des doses d'injections faibles ($10^{-3} - 10^{-2}$ C/cm²) [93]. Ces résultats sont similaires aux récents travaux de Buchanan et DiMaria [32] qui associent ces taux élevés à faibles doses à une concentration intrinsèque importante d'hydrogène dans les couches de SiO₂ résultant de l'emploi de processus à hautes températures riches en hydrogène.

Enfin, des premiers résultats par spectroscopie d'admittance ($G - \omega$) montrent que les sections de capture des états d'interface générés par les contraintes FN dans la gamme de température 100-300 K ne dépendent pas de cette température [87, 93]. Ceci permet de supposer que des défauts de même nature sont créés à basses températures et à 300 K.

5.3 EFFET DU CHAMP ÉLECTRIQUE DANS L'OXYDE. — Les résultats précédents concernent les contraintes pour $\mathcal{E}_{ox} = 8,3$ MV/cm. Pour un champ plus important (8,9 MV/cm) des résultats très différents sont obtenus comme le montre la figure 15 [88, 90]. Après une contrainte à basse température (100 K) à 8,9 MV/cm, on observe une génération importante de charges positives ($N_+ \approx 4 \times 10^{11}$ cm⁻²). Cette charge disparaît pendant le recuit à 300 K au fur et à mesure de la génération des états d'interface. Ces résultats, contrairement au cas à 8,3 MV/cm, sont donc en accord avec le modèle de trous piégés [21-23]. Toutefois, on peut également supposer la diffusion d'espèces relatives à l'hydrogène de manière similaire à nos expériences à 8,3 MV/cm à condition de postuler la diffusion d'une espèce chargée positivement. Le rôle des deux espèces chargées est par ailleurs nécessaire pour expliquer les expériences de création d'états d'interface par irradiation [54, 140-142]. Une deuxième différence importante concerne la vitesse de création des états d'interface de type « P_{b0}-like » (0,2-0,3 eV) et « P_{b1}-like » (0,4-0,5 eV) (Fig. 16). Pour la contrainte à 8,3 MV/cm les deux types de défauts sont générés après un recuit de 1 h à 300 K (voir section D). Pour 8,9 MV/cm, il faut un temps de recuit plus long (~ 3 h) pour obtenir une génération totale des états d'interface. Des mesures complémentaires sont en cours pour déterminer les cinétiques de création respectives des deux défauts « P_{b0}-like » et « P_{b1}-like ». Bien que nous n'ayons pas d'information par DLTS sur les densités d'états dans la moitié inférieure de la bande interdite, nos résultats diffèrent des instabilités à long terme observées par Ma *et al.* [152-155]. Dans leurs expériences, ils observent, sur une période de temps comparable, une transformation d'un pic à $\sim E_v + 0,75$ eV (qui décroît dans le temps) en un pic à $\sim E_v + 0,35$ eV (qui croît dans le temps). Dans notre cas, il y a apparition d'états dans la moitié supérieure de la bande interdite. Toutefois, un résultat similaire au nôtre a récemment été obtenu après irradiation [156]. Dans ces études, les auteurs observent une augmentation lente des états dans la moitié supérieure de la bande interdite fortement corrélée avec

Fig. 15. — Comparaison des mesures C - V à basse température (100 K, technique de Jenq) des échantillons avant, après contrainte à 100 K et après recuit à 300 K pour des contraintes (a) à 8,3 MV/cm et (b) 8,9 MV/cm (d'après Réf. [88]).

[Comparison of the low temperature C - V (100 K, Jenq technique) measurements of samples before, after stress at 100 K and after 300 K anneal for stress at (a) 8.3 MV/cm and (b) 8.9 MV/cm (after Ref. [88]).]

Fig. 16. — Spectres DLTS des échantillons avant et après contrainte à 100 K suivie de différents temps de recuit à 300 K pour des contraintes à (a) 8,3 MV/cm et (b) 8,9 MV/cm (d'après Réf. [88]).

[DLTS spectra of the samples before and after stress at 100 K followed by various anneal times at 300 K for stresses at (a) 8.3 MV/cm and (b) 8.9 MV/cm (after Ref. [88]).]

l'introduction volontaire d'hydrogène dans l'oxyde après irradiations. Ces résultats sont en faveur du modèle « hydrogène ».

En conclusion préliminaire, ces résultats montrent qu'il existe un champ critique entre 8,3 et 8,9 MV/cm pour la génération des charges positives dans nos échantillons, et ceci pour des faibles doses d'injection. Ce seuil est largement supérieur à celui communément observé ($\sim 6-7$ MV/cm) dans les expériences d'injections à des doses plus importantes [30, 57, 118]. Ce champ critique semble aussi séparer les zones d'existence des deux principaux mécanismes de création de défauts. En dessous de ce champ, le mécanisme dominant serait une création par la diffusion d'espèces neutres liées à l'hydrogène [89, 93], au-delà les deux mécanismes, espèces positives liées à l'hydrogène et/ou trous piégés, sont des mécanismes possibles.

6. Conclusions.

Nos études se sont focalisées sur l'analyse de la nature des défauts induits par injections uniformes de porteurs à travers l'oxyde et sur la détermination des mécanismes de création de ces défauts. Nous avons mis en évidence :

1) le lien avec les défauts caractéristiques de l'interface Si-SiO₂ (silicium trivalent Si₃ $\equiv$ Si ·) en démontrant la probable existence de la création d'un centre P_b non isolé en interaction faible avec une impureté (probablement hydrogène) dans son voisinage [10] ;

2) le rôle de la diffusion d'espèces neutres liées à l'hydrogène dans le mécanisme de création des états d'interface. On a pu, au moyen d'un modèle simple, déterminer les coefficients de diffusion de ces espèces pour les températures inférieures à 300 K [87, 89, 93] ;

3) la possible coexistence des deux principaux mécanismes possibles de création de ces défauts (rôle des trous piégés à l'interface et/ou rôle de la diffusion d'espèces liées à l'hydrogène) en relation avec l'existence d'un champ d'oxyde critique séparant les zones de dominance d'un mécanisme par rapport à l'autre. Ces mécanismes semblent induire les mêmes défauts mais avec des efficacités différentes [88, 90].

Comme souligné dans l'introduction, ces études sur capacités MOS doivent permettre une meilleure compréhension des mécanismes de dégradation des transistors MOS [157]. Deux exemples illustrent cet aspect : 1) divers modèles de vieillissement des transistors sont basés sur le rôle de l'injection de trous et de la création d'états d'interface par recombinaison des électrons avec les trous piégés [158, 159] ; 2) la relation entre les états d'interface créés dans un transistor MOS au cours de son vieillissement par porteurs chauds et le centre P_b a été observée directement sur un transistor micrométrique par une technique de recombinaison dépendante du spin (SDR) [160], également appelée EDMR (electrically detected magnetic resonance) [161, 162]. Cette technique s'avère être un outil puissant pour l'identification de la nature microscopique des défauts dans les composants micrométriques et submicrométriques et des études sont en cours dans notre laboratoire sur ce point.

Remerciements.

L'auteur remercie J. Bourgoïn (U. Paris 7) pour ses conseils et ses commentaires sur l'ensemble de ces travaux, D. Goguenheim, D. Deresmes, A. Mir, M. Lannoo (ISEN), R. Bouchakour (ENST, Paris), M. Jourdain, G. Salace, A. El-Dhiy (U. de Reims) pour leurs participations à un moment ou à un autre à ces travaux, G. Vincent (U. Joseph Fourier et CNET, Grenoble) et G. Reimbold (LETI, Grenoble) pour la fourniture des échantillons, N. M. Johnson (Xerox, Palo Alto) et E. H. Poindexter (U. S. Army ETDL, Fort Monmouth) pour leurs remarques et suggestions sur certains aspects de ces résultats.

Ces travaux ont bénéficié du soutien du GCIS. L'auteur remercie l'Institut Supérieur d'Electronique du Nord (ISEN) pour le soutien accordé à ces travaux.

L'auteur remercie le rapporteur pour ses suggestions sur les problèmes de diffusion.

Appendice 1.

Dans le cadre du formalisme de la capture non-radiative d'un porteur par un niveau d'énergie associé à un défaut, il est commode de représenter ce phénomène par un diagramme dit : « diagramme de configuration » qui consiste à tracer l'énergie électronique totale $E_e(n, Q)$ d'un défaut dans l'état de charge n (lié au nombre de porteurs piégés, mais qui n'y est pas forcément égal) en fonction d'une coordonnée généralisée, souvent réduite à une dimension, qui représente la configuration atomique du défaut) [163]. Un tel diagramme est donné à la figure A1.1 pour deux états de charge n et $n + 1$, où l'énergie est approximée par une parabole autour de la position de repos. En général, un changement d'état de charge induit des modifications de la configuration atomique, relaxation de réseau, et donc un déplacement selon la coordonnée Q . Un formalisme général et complètement analytique du processus de capture *via* une émission multiphonons est donné dans les références [113, 114], mais sous certaines conditions (définies ci-après) on peut écrire la section de capture sous la forme :

$$\sigma = \sigma_{\infty} \exp\left(-\frac{E_b}{kT}\right) \quad (\text{A1.1})$$

et

$$E_b = \frac{(E_0 - d_{\text{FC}})^2}{4 d_{\text{FC}}} \quad (\text{A1.2})$$

où E_b représente l'énergie d'activation du processus de capture, $d_{\text{FC}} = S\hbar\omega$ est le facteur de Franck-Condon avec S le facteur de Huang et Rhys et $\hbar\omega$ l'énergie des phonons (ici 20-25 meV pour le centre P_b [114]). En règle générale, cette énergie n'est pas égale à celle que l'on détermine ($E_{a, \text{capt}}$ de l'Eq. (1) et Fig. 10 du texte) en utilisant la même expression que (A1.1) à partir de la dépendance en température $\sigma(T)$ mesurée sur une plage de température plus ou moins importante [113] sauf si les conditions suivantes sont réalisées :

— hautes températures : $kT \gg \hbar\omega/2$ où $\hbar\omega$ est l'énergie associée aux phonons (soit si $T \gg 300$ K dans le cas présent),

— fort couplage électron-phonon : $E_0 \approx S\hbar\omega$ avec $S \gg 1$.

A partir des équations A1.1 et A1.2 et de la figure A1.1, il est clair que d_{FC} augmente alors que E_b diminue quand la relaxation de réseau ($Q_n - Q_{n+1}$) augmente.

Fig. A1.1. — Diagramme de configuration d'un défaut dans les états de charge n et $n + 1$.

[Configuration coordinate diagram of a defect in two charge states n and $n + 1$.]

Appendice 2.

A l'anode (l'interface Al/SiO₂ en $x = 0$, Fig. 13), on définit le rapport du flux d'espèces {H} relaxées J_H par :

$$J_H = k_1 J_{inj} \quad (A2.1)$$

où J_{inj} est le flux d'électrons injectés (supposé constant). La concentration d'espèces {H} relaxée à l'anode pendant le temps de contrainte t_s est alors :

$$X(t_s, 0) = k_1 Q_{inj} \quad (A2.2)$$

où Q_{inj} est la charge totale injectée au bout du temps t_s .

Dans le volume à un instant t entre 0 et t_s , soit k_2 le rapport des concentrations des espèces diffusantes entre $x = 0$ et $x = t_{ox}$. $k_2 = X(t, t_{ox})/X(t, 0)$. Le flux d'électrons incidents étant constant on fait l'hypothèse que la concentration superficielle des espèces {H} relaxées à l'anode, $X(t, 0)$, est également constante. Ceci n'est pas rigoureusement vrai, mais permet de simplifier les calculs, et donne des résultats satisfaisants par rapport à des modèles plus complets comme nous le démontrerons plus loin. Dans ce cas, on est ramené à un problème connu dont la solution est :

$$k_2 = \frac{X(t, t_{ox})}{X(t, 0)} = \operatorname{erfc} \left(\frac{t_{ox}}{2\sqrt{D_H t}} \right) \quad (A2.3)$$

avec D_H le coefficient de diffusion des espèces {H}.

A l'interface Si/SiO₂ ($x = t_{ox}$), la réaction de création des défauts est une réaction du type :

et on écrit la cinétique de la réaction :

$$\frac{\partial N_{it}}{\partial t} = k'_3 X(t, t_{ox}) C_{DH} \quad (A2.5)$$

où k'_3 est la vitesse de réaction, et C_{DH} la concentration de site précurseur pour la création des défauts (par exemple, le nombre de liaisons pendantes de Si passivées). On considère que la densité maximale N_{it} de défauts créés est faible devant la concentration initiale C_{DH} ce qui permet de considérer C_{DH} comme une constante que l'on inclut dans le terme k_3 (pour l'interface Si/SiO₂, on a $N_{it} \approx 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, voir Figs. 8 et 12, pour $\approx 10^{13}$ liaisons pendantes passivées par cm^2). En injectant les équations (A2.2) et (A2.3) dans (A2.5) et en intégrant on obtient :

$$\Delta N_{it} = k_1 k'_3 Q_{inj} \frac{1}{t_s} \int_0^{t_s} \operatorname{erfc} \left(\frac{t_{ox}}{2\sqrt{D_H t}} \right) dt \quad (A2.6)$$

où l'on définit un coefficient $K_2 = \frac{1}{t_s} \int_0^{t_s} k_2 dt$.

A $T \geq 300 \text{ K}$ la diffusion est rapide, on a $K_2 = k_2 = 1$ et le rapport $\Delta N_{it}(T < 300 \text{ K})/\Delta N_{it}(300 \text{ K})$ donne une mesure de K_2 , dont il n'est pas facile d'extraire une valeur de D_H .

En vue de simplification, on introduit pour la réaction (A2.4), un taux de création des défauts :

$$k_3 = \frac{\Delta N_{it}}{X(t, t_{ox})} \quad (\text{A2.7})$$

Dans ce cas, au bout d'un temps t_s on écrit directement la relation (2) du texte :

$$\Delta N_{it} = k_1 k_2 k_3 Q_{inj} \quad (\text{A2.8})$$

qui permet plus facilement de déterminer k_2 expérimentalement, et donc D_H connaissant t_s et t_{ox} .

Bien que simplifié et comportant des approximations grossières, ce modèle ne dérive pas énormément de modèles plus précis. Un modèle plus rigoureux, basé sur la diffusion d'une espèce neutre (molécule d'hydrogène, en accord avec nos résultats de la Fig. 14) établi par Griscom [54], permet de calculer le coefficient $K_2 = \Delta N_{it}(T < 300 \text{ K}) / \Delta N_{it}(300 \text{ K})$. Les valeurs de K_2 extraites de la figure 5 de la référence [54] permettent de recalculer des valeurs de $\Delta N_{it}(T < 300 \text{ K})$ à partir de nos mesures de ΔN_{it} après le recuit à 300 K (Fig. 12). La figure A2.1 montre les encadrements obtenus avec ce modèle plus complet en les comparant aux résultats expérimentaux que nous avons obtenus (Fig. 12). Il y a un bon accord des valeurs $\Delta N_{it}(T \leq 300 \text{ K})$ mesurées et recalculées avec ce modèle plus complet. Les coefficients D_H utilisés par Griscom [54] étant identiques à ceux que nous avons extrait en utilisant notre modèle simple (voir Fig. 14), le bon accord obtenu sur la figure A2.1 permet de valider notre approche.

Fig. A2.1. — Comparaison du coefficient K_2 : (rectangle) mesurée par le rapport $\Delta N_{it}(T < 300 \text{ K}) / \Delta N_{it}(300 \text{ K})$ (données de la Fig. 12) et (+) calculée d'après la figure 5 de la référence [54].

[Comparison of the K_2 coefficient : (rectangle) measured by the ratio $\Delta N_{it}(T < 300 \text{ K}) / \Delta N_{it}(300 \text{ K})$ (data of Fig. 12) and (+) calculated from figure 5 in reference [54].]

Bibliographie

- [1] KAWAMOTO Y. *et al.*, Symp. on VLSI Tech. (*Japan Soc. Appl. Phys.*, 1990, Honolulu) p. 13, T. Yamada *et al.*, Dig. Tech. Papers 1991 IEEE ISSCC, p. 108, S. Mori *et al.*, *ibid.* p. 110, M. Taguchi *et al.*, *ibid.* p. 112, Y. Oowaki *et al.*, *ibid.* p. 114.
- [2] CHUNG J. E., JENG M., MOON J. E., KO P. K. et HU C., *IEEE Trans. Electron Dev.* **37** (1990) 1651.
- [3] CHUNG J. E., JENG M., MOON J. E., HO P. K. et KU C., *IEEE Trans. Electron Dev.* **38** (1991) 545.
- [4] TAM S., HSU F. C., HU C., MULLER R. S. et KO P. K., *IEEE Electron Dev. Lett.* **EDL-4** (1983) 249.
- [5] Voir une synthèse dans : POINDEXTER E. H. et CAPLAN P. J., *Prog. Surf. Sci.* **14** (1983) 201 ; JOHNSON N. M., « The physics and chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ interface », Eds. C. R. Helms et B. E. Deal (Plenum Press, New York, 1988) p. 319.
- [6] WARREN W. L. et LENAHAHAN P. M., *Appl. Phys. Lett.* **49** (1986) 1296.
- [7] MIKI H., NOGUCHI M., YOKOGAWA K., KIM B., ASADA K. et SUGANO T., *IEEE Trans. Electron Dev.* **35** (1988) 2245.
- [8] TROMBETTA L. P., GERARDI G. J., DiMARIA D. J. et TIERNEY E., *J. Appl. Phys.* **64** (1988) 2434.
- [9] GERARDI G. J., POINDEXTER E. H., CAPLAN P. J., HARMARTZ M., BUCHWALD W. R. et JOHNSON N. M., *J. Electrochem. Soc.* **136** (1989) 2609.
- [10] VUILLAUME D., GOGUENHEIM D. et BOURGOIN J. C., *Appl. Phys. Lett.* **58** (1991) 490.
- [11] LENAHAHAN P. M., BROWER K. L., DRESSENDORFER P. V. et JOHNSON W. C., *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **NS-28** (1981) 4105.
- [12] LENAHAHAN P. M. et DRESSENDORFER P. V., *J. Appl. Phys.* **54** (1983) 1457.
- [13] MIKAWA R. E. et LENAHAHAN P. M., *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **NS-31** (1984) 1573.
- [14] MIKAWA R. E. et LENAHAHAN P. M., *Appl. Phys. Lett.* **46** (1985) 550.
- [15] LENAHAHAN P. M. et DRESSENDORFER P. V., *J. Appl. Phys.* **55** (1984) 3495.
- [16] WITHAM H. S. et LENAHAHAN P. M., *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 1007.
- [17] GRISCOM D. L., *J. Non-Cryst. Solids* **73** (1985) 51.
- [18] LENAHAHAN P. M. et DRESSENDORFER P. V., *Appl. Phys. Lett.* **44** (1984) 96.
- [19] KIM Y. Y. et LENAHAHAN P. M., *J. Appl. Phys.* **64** (1988) 3551.
- [20] MIKAWA R. E. et LENAHAHAN P. M., *J. Appl. Phys.* **59** (1986) 2054.
- [21] HU G. et JOHNSON W. C., *Appl. Phys. Lett.* **36** (1980) 590.
- [22] WU J. K., LYON S. A. et JOHNSON W. C., *Appl. Phys. Lett.* **42** (1983) 585.
- [23] WANG S. J., SUNG J. M., LYON S. A., *Appl. Phys. Lett.* **52** (1988) 1431.
- [24] YOUNG D. R., IRENE A. E., DiMARIA D. J., DeKEERSMAECKER et MASSOUD H. Z., *J. Appl. Phys.* **50** (1979) 6366.
- [25] FEIGL F. J., YOUNG D. R., DiMARIA D. J., LAI S. K. et CALISE J., *J. Appl. Phys.* **52** (1981) 5665.
- [26] SAH C. T., SUN J. Y. C. et TSOU J. J., *J. Appl. Phys.* **54** (1983) 5864.
- [27] SAH C. T., SUN J. T. C. et TSOU J. J., *J. Appl. Phys.* **55** (1984) 1525.
- [28] GALE R., FEIGL F. L., MAGEE C. W. et YOUNG D. R., *J. Appl. Phys.* **54** (1983) 6938.
- [29] DiMARIA D. J., *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 655.
- [30] FISCHETTI M. V. et RICCO B., *J. Appl. Phys.* **57** (1985) 2854.
- [31] DiMARIA D. J. et STASIAK J. W., *J. Appl. Phys.* **65** (1989) 2342.
- [32] BUCHANAN D. A. et DiMARIA D. J., *J. Appl. Phys.* **67** (1990) 7439.
- [33] KOOI E., *Philips Res. Rep.* **20** (1965) 306.
- [34] COLLINS D. R. et SAH C. T., *Appl. Phys. Lett.* **8** (1966) 124.
- [35] HUGHES H. L. et GIROUX R. A., *Electronics* **37** (1964) 58.
- [36] POWELL R. J. et DERBENWICK G. F., *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **NS-18** (1971) 99.
- [37] SZEDON J. R. et SANDOR J. E., *Appl. Phys. Lett.* **6** (1965) 181.
- [38] LENZLINGER M. et SNOW E. H., *J. Appl. Phys.* **40** (1969) 278.

- [39] NICOLLIAN E. H. et BERGLUND C. N., *J. Appl. Phys.* **41** (1970) 3052.
- [40] NICOLLIAN E. H., BERGLUND C. N., SCHMIDT P. F. et ANDREWS J. M., *J. Appl. Phys.* **42** (1971) 5654.
- [41] WILLIAMS R., *Phys. Rev.* **140** (1965) A569.
- [42] PANG S., LYON S. A. et JOHNSON W. C., « The Physics of MOS insulators », Eds. G. Lucovsky, S. T. Pantelides et F. L. Galeener (Pergamon, New York, 1980), pp. 285-289.
- [43] PANG S., LYON S. A. et JOHNSON W. C., *Appl. Phys. Lett.* **40** (1982) 709.
- [44] HUGHES R. C., *Phys. Rev. B* **15** (1977) 2012.
- [45] HUGHES R. C., *Solid-State Electron.* **21** (1978) 251.
- [46] MCLEAN F. B., BOESCH H. E. et MCGARRITY, J. M., *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **NS-23** (1976) 1506.
- [47] HUGHES R. C., *Phys. Rev. Lett.* **30** (1973) 1333.
- [48] SHOCKLEY W. et READ W. T., *Phys. Rev.* **87** (1952) 835 ;
HALL R. N., *Phys. Rev.* **87** (1952) 387.
- [49] LAI S. K., *Appl. Phys. Lett.* **39** (1981) 58.
- [50] LAI S. K., *J. Appl. Phys.* **54** (1983) 2540.
- [51] CHANG S. T., WU J. K. et LYON S. A., *Appl. Phys. Lett.* **48** (1986) 662.
- [52] CHANG S. T. et LYON S. A., *Appl. Phys. Lett.* **48** (1986) 136.
- [53] SVENSSON C. M., « The Physics of SiO₂ and its interfaces », Ed. S. T. Pantelides (Pergamon, New York, 1978) p. 328.
- [54] GRISCOM D. L., *J. Appl. Phys.* **58** (1985) 2524.
- [55] WEINBERG Z. A., YOUNG D. R., DiMARIA D. J. et RUBLOFF G. M., *J. Appl. Phys.* **50** (1979) 5757.
- [56] CHEN A. J., DADGAR S., HSU C. C., PAN S. C. et SAH C. T., *J. Appl. Phys.* **60** (1986) 1391.
- [57] BOUCHAKOUR R., Thèse de Doctorat, Univ. Paris 6 (1989) ;
ELRHARBI S., Thèse de Doctorat, Univ. de Reims (1991).
- [58] WALTERS M. et REISMAN A., *J. Electrochem. Soc.* **137** (1990) 3596.
- [59] JOSHI A. B., KWONG D. et LEE S., *IEEE Electron Dev. Lett.* **12** (1991) 28.
- [60] NISHIOKA Y., OHJI Y., YOSHIDA I., MUKAI K. et SUGANO T., *J. Appl. Phys.* **67** (1990) 3903.
- [61] BUCHANAN D. A., STATHIS J. H. et WAGNER P. R., *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 1037.
- [62] DUNN G. J. et SCOTT S. A., *IEEE Trans. Electron Dev.* **37** (1990) 1719.
- [63] DOYLE B. S., MISTRY K. R. et DUNN G. J., *IEEE Electron Dev. Lett.* **12** (1991) 184.
- [64] DOYLE B. S. et DUNN G. J., *IEEE Electron Dev. Lett.* **12** (1991) 63.
- [65] DUNN G. J., *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 1650.
- [66] DUNN G. J. et KRICK J. T., *IEEE Trans. Electron Dev.* **38** (1991) 901.
- [67] SEVERI M. et IMPRONTA M., *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 1702.
- [68] WEINBERG Z. A., YOUNG D. R., CALISE J. A., COHEN S. A., DELUCA J. C. et DELINE V. R., *Appl. Phys. Lett.* **45** (1984) 1204.
- [69] SCHWALKE U. et KERBER M., *Appl. Phys. Lett.* **58** (1991) 1774.
- [70] SEAGER C. H. et SCHUBERT W. K., *J. Appl. Phys.* **63** (1988) 2869.
- [71] WOLTERS D. R. et PEEK H. L., *Solid-State Electron.* **30** (1987) 835.
- [72] NISHIOKA Y., OHYU K., OHJI Y., NATUAKI N., MUKAI K. et MA T. P., *IEEE Electron Device Lett.* **10** (1989) 141.
- [73] NISHIOKA Y., OHYU K., OHJI Y. et MA T. P., *IEEE Electron Dev. Lett.* **10** (1989) 540.
- [74] MACWILLIAMS K. P., HALLE L. F. et ZIETLOW T. C., *IEEE Electron Dev. Lett.* **11** (1990) 3.
- [75] KASAI N., WRIGHT P. J. et SARASWAT K. C., *IEEE Trans. Electron Dev.* **37** (1990) 1426.
- [76] LO G. Q., KWONG D., KUEHNE J. et MAGEE C. W., *IEEE Electron Dev. Lett.* **11** (1990) 511.
- [77] KWU J. et CHEN J., *IEEE Electron Dev. Lett.* **11** (1990) 82.
- [78] HWU J. et FU S., *Solid-State Electron.* **32** (1989) 615.
- [79] FISCHETTI M. V., WEINBERG Z. A. et CALISE J. A., *J. Appl. Phys.* **57** (1985) 418.
- [80] HOOK T. B. et MA T. P., *Appl. Phys. Lett.* **48** (1986) 1208.
- [81] HOOK T. B. et MA T. P., *J. Appl. Phys.* **62** (1987) 931.
- [82] BUCHNER S., NATAN M., KANG K. et GILL D., *Appl. Phys. Lett.* **50** (1987) 242.
- [83] AVNI E., SONNENBLICK Y. et NISSAN-COHEN Y., *Solid-State Electron.* **31** (1988) 245.
- [84] HARSTEIN A. et YOUNG D. R., *Appl. Phys. Lett.* **38** (1981) 638.

- [85] VUILLAUME D., LAKHDARI H., BOURGOIN J. C., BOUCHAKOUR R. et JOURDAIN M., « SiO₂ and its interfaces », Eds. S. T. Pantelides et G. Lucovsky (MRS Symposium proceedings, Pittsburg, 1988) vol. 105, p. 235.
- [86] VUILLAUME D., BOUCHAKOUR R., JOURDAIN M. et BOURGOIN J. C., *Appl. Phys. Lett.* **55** (1989) 153.
- [87] VUILLAUME D., BOUCHAKOUR R., JOURDAIN M., SALACE G. et EL-HDIY A., « Insulating films on semiconductors 1991 », Eds. W. Eccleston et M. Uren (Adam Hilger, Bristol, 1991) p. 279.
- [88] VUILLAUME D., MIR A. et GOGUENHEIM D., « Defects in semiconductors 16 », Eds. G. Davies, G. G. DeLeo et M. Stavola (Trans. Tech. Publications, Zurich, 1991) p. 1427.
- [89] VUILLAUME D., *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991) 3118.
- [90] VUILLAUME D., 22^e Semiconductor Interface Specialist Conference (SISC) (Orlando, déc. 1991) non publié.
- [91] Voir une revue dans : POINDEXTER E. H., CAPLAN P. J. et GERARDI G. J., « The Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ interface », Eds. C. R. Helms et B. E. Deal (Plenum Press, New York, 1988), p. 299. N. M. Johnson, *ibid.* p. 319.
- [92] VUILLAUME D., GOGUENHEIM D. et VINCENT G., *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 1206.
- [93] VUILLAUME D., BOUCHAKOUR R., JOURDAIN M., SALACE G. et EL-HDIY A., *J. Appl. Phys.*, soumis.
- [94] JOHNSON N. M., *Appl. Phys. Lett.* **34** (1979) 802.
- [95] JOHNSON N. M., BARTELINK D. J. et MCVITTIE P. J., *J. Vac. Sci. Technol.* **16** (1979) 1407.
- [96] GERARDI G. J., POINDEXTER E. H., CAPLAN P. J. et JOHNSON N. M., *Appl. Phys. Lett.* **49** (1986) 348.
- [97] STATHIS J. H. et DORI L., *Appl. Phys. Lett.* **58** (1991) 1641.
- [98] GOGUENHEIM D., VUILLAUME D., VINCENT G. et JOHNSON N. M., *J. Appl. Phys.* **68** (1990) 1104.
- [99] ROSENCHER E. et BOIS D., *Electron. Lett.* **18** (1982) 545.
- [100] VUILLAUME D. et BOURGOIN J. C., *J. Appl. Phys.* **58** (1985) 2077.
- [101] VUILLAUME D. et BOURGOIN J. C., *Surface Sci.* **162** (1985) 680.
- [102] JOHNSON N. M., BIEGELSEN D. K., MOYER M. D., CHANG S. T., POINDEXTER E. H. et CAPLAN P. J., *Appl. Phys. Lett.* **43** (1983) 563.
- [103] POINDEXTER E. H., GERARDI G. J., RUECKEL M. E., CAPLAN P. J., JOHNSON N. M. et BIEGELSEN D. K., *J. Appl. Phys.* **56** (1984) 2844.
- [104] VUILLAUME D., BARRIER J., STIEVENARD D. et BOURGOIN J. C., « Defects in semiconductors », Ed. H. von Bardeleben (Trans. Tech. Publications, Zurich, 1986), vol. 10-12, p. 499.
- [105] WANG K. L., *IEEE Trans. Electron Dev.* **ED-26** (1979) 819.
- [106] TREDWELL T. J. et VISWANATHAN C. R., *Solid-State Electron.* **23** (1980) 1171 ; *Appl. Phys. Lett.* **36** (1980) 462.
- [107] EADES W. D. et SWANSON R. M., *J. Appl. Phys.* **56** (1984) 1744.
- [108] KUMAR V. et IYER S. B., *Phys. Status Solidi A* **76** (1983) 637.
- [109] GUPTA D. S., CHANDRA M. M. et KUMAR V., *Phys. Status solidi A* **80** (1983) K209.
- [110] CHEN K., WANG Z., FENG C., ZHANG Q. et CAO Y., *Chin. Phys.* **5** (1985) 489.
- [111] POINDEXTER E. H., CAPLAN P. J., DEAL B. E. et RAZOUK R. R., *J. Appl. Phys.* **52** (1981) 879.
- [112] EDWARDS A. H., « The Physics and chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ interface », Eds. C. R. Helms et B. E. Deal (Plenum Press, New York, 1988) p. 271.
- [113] GOGUENHEIM D. et LANNON M., *J. Appl. Phys.* **68** (1990) 1059.
- [114] GOGUENHEIM D. et LANNON M., *Phys. Rev. B* **44** (1991) 1724.
- [115] FISCHETTI M. V., GASTALDI R., MAGGIONI F. et MODELLI A., *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 3136.
- [116] FISCHETTI M. V., GASTALDI R., MAGGIONI F. et MODELLI A., *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 3129.
- [117] FEIGL F. J., YOUNG D. R., DiMARIA D. J., LAI S. K. et CALISE J., *J. Appl. Phys.* **52** (1981) 5665.
- [118] FISCHETTI M. V., *J. Appl. Phys.* **57** (1985) 2860.
- [119] HORIGUCHI S., KOBAYASHI T. et SAITO K., *J. Appl. Phys.* **58** (1985) 387.
- [120] Voir une revue : HEYNS M. M. et DEKEERSMAECKER R. F., « SiO₂ and its interfaces », Eds. S. T. Pantelides et G. Lucovski (Mat. Res. Soc. Proceedings, Pittsburg, 1988) vol. 105, p. 205.

- [121] VUILLAUME D. et BOURGOIN J. C., « Thin films interfaces and phenomena », Eds. R. J. Nemanich, P. S. Ho et S. S. Lau (MRS Symposium proceedings, Pittsburgh, 1985) vol. 54, p. 587.
- [122] VUILLAUME D., BOURGOIN J. C. et LANNON M., *Phys. Rev. B* **34** (1986) 1171.
- [123] LAKHDARI H., VUILLAUME D. et BOURGOIN J. C., *Phys. Rev. B* **38** (1988) 13124.
- [124] VUILLAUME D., *IEEE Trans. Electron Dev.* **37** (1990) 824.
- [125] LAI S. K. et YOUNG D. R., *J. Appl. Phys.* **52** (1981) 6231.
- [126] BOURGOIN J. C. et LANNON M., « Point defects in semiconductors », (Springer-Verlag, Berlin, 1983) vol. 2, p. 257.
- [127] REED M. L. et PLUMMER J. D., *J. Appl. Phys.* **63** (1988) 5776.
- [128] BROWER K. L., *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 508.
- [129] BROWER K. L., *Phys. Rev. B* **38** (1988) 9657.
- [130] STATHIS J. H., RIGO S., TRIMAILLE I. et CROWDER M., « Defects in Semiconductors 16 », Eds. G. Davies, G. G. DeLeo et M. Stavola (Trans. Tech. Publications, Zürich, 1991) p. 1421.
- [131] STATHIS J. H., RIGO S. et TRIMAILLE I., *Solid State Commun.* **79** (1991) 119.
- [132] NICOLLIAN E. H. et BREWS J. R., « MOS Physics and Technology » (Wiley, New York, 1982) p. 794.
- [133] L'intégrale énergétique de la densité d'états est mesurée par le décalage entre la caractéristique CV en aller et retour mesuré à 100 K. L'intégrale est faite sur ~ 0,7 eV autour du mid-gap. C. S. Jenq, PhD dissertation, Princeton University, 1977. Voir une brève description dans les références [21] et [22].
- [134] GILDENBLAT G. S., HUANG C. L. et GROT S. A., *J. Appl. Phys.* **64** (1988) 2150.
- [135] HUANG C. L., GROT S. A., GILDENBLAT G. S. et BOLKHOVSKY V., *Solid-State Electron.* **32** (1989) 767.
- [136] SAKASHITA M., ZAIMA S. et YASUDA Y., *J. Appl. Phys.* **67** (1990) 6903.
- [137] DO THANH L., BALK P., *J. Electrochem. Soc.* **135** (1988) 1797.
- [138] REED M. L. et PLUMMER J. D., *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 514.
- [139] GRISCOM D. L., BROWN D. B. et SAKS N. S., The Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ interface, Eds. C. R. Helms et B. E. Deal (Plenum, New York, 1988) p. 287.
- [140] SAKS N. S., KLEIN R. B. et GRISCOM D. L., *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **NS-35** (1988) 1234.
- [141] SAKS N. S., BROWN D. B., *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **NS-36** (1989) 1848.
- [142] SAKS N. S., KLEIN R. B. et GRISCOM D. L., *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **NS-35** (1988) 1234 ; SAKS N. S., YOON S. et GRISCOM D. L., *J. Appl. Phys.* **70** (1991) 7434.
- [143] RIGO S., « Instabilities in Silicon Devices », Eds. G. Barbottin et A. Vapaille (North-Holland, Amsterdam, 1986) vol. 1, p. 31.
- [144] FISHBEIN B. J., WATT J. T. et PLUMMER D. J., *J. Electrochem. Soc.* **134** (1987) 674.
- [145] BRORSON S. D., DiMARIA D. J., FISCHETTI M. V., PESAVENTO F. L., SOLOMON P. M. et DONG D. W., *J. Appl. Phys.* **58** (1985) 1302.
- [146] DiMARIA D. J., FISCHETTI M. V., TIERNEY E. et BRORSON S. D., *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 1284.
- [147] DiMARIA D. J. et FISCHETTI M. V., « Insulating Films on Semiconductors », Eds. G. Declerck et R. DeKeersmaecker (North-Holland, Amsterdam, 1987) p. 278.
- [148] DiMARIA D. J., *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 655.
- [149] BROWER K. L. et MYERS S. M., *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 162.
- [150] SAH C. T., *Solid-State Electron.* **33** (1990) 147.
- [151] GRUNTHANER F. J., GRUNTHANER P. J. et MASERJIAN J., *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **NS-29** (1982) 1462.
- [152] DaSILVA E. F., NISHIOKA Y. et MA T. P., *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 270.
- [153] NISHIOKA Y., DaSILVA E. F. et MA T. P., *IEEE Electron Dev. Lett.* **EDL-8** (1987) 566.
- [154] NISHIOKA Y. et MA T. P., *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 1744.
- [155] MA T. P., *Semicond. Sci. Technol.* **4** (1989) 1061.
- [156] STAHLBUSH R. E., MRSTIK B. J. et LAWRENCE R. K., *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **NS-37** (1990) 1641.
- [157] VUILLAUME D., *J. Phys. III*, accepté (ms # 1-169, prévu : 5/91).

- [158] SABNIS A. G. et NELSON J. T., IEDM Tech. Digest, p. 52 (1985).
- [159] HOFMANN K. R., WEBER W., WERNER C. et DORDA G., IEDM Tech. Digest, p. 104 (1984).
- [160] KRICK J. T., LENAHAHAN P. M. et DUNN G. J., *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991) 3437.
- [161] RONG F., POINDEXTER E. H., HARMATZ M., BUCHWALD W. R. et GERARDI G. J., *Solid State Commun.* **76** (1990) 1083.
- [162] VRANCH R. L., HENDERSON B. et PEPPER M., *Appl. Phys. Lett.* **52** (1988) 1161.
- [163] LANNOO M. et BOURGOIN J. C., *Point Defects in Semiconductors* (Springer Verlag, Berlin, 1981) vol. **35**, pp. 90, 189, 195.