

50376
1992
83

62189
1

50376
1992
83

N°d'ordre:896

THESE

présentée à

**l'Université des Sciences et Techniques
de Lille Flandres Artois**

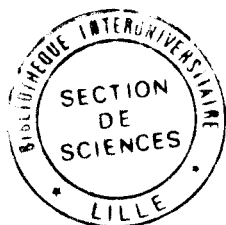
pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

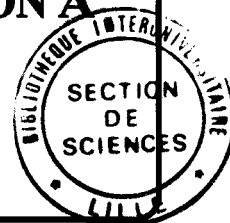
Spécialité: Sciences des Matériaux

par

Didier GOGUENHEIM



**ETUDE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE DE LA
CAPTURE NON-RADIATIVE DE PORTEURS LIBRES
DANS LES SEMI-CONDUCTEURS: APPLICATION A
LA LIAISON PENDANTE DE SILICIUM
A L'INTERFACE Si/SiO₂ (CENTRE P_b)**



soutenue le 14 Avril 1992 devant la commission d'examen

Président:

Mr G.VINCENT

Rapporteurs:

Mr A.M.STONEHAM

Mr J.BOURGOIN

Examineurs:

Mr M.LANNOO

Mr M.JOURDAIN

Mr R.FAUQUEMBERGUE

Mr D.VUILLAUME

à ma femme Pascale

à mes enfants Aurore et Marc-Antoine

à mes parents

à ma famille

à mes amis

"La recherche de la vérité est plus précieuse
que l'assurance de sa possession"

§. Lessing

Je tiens à remercier tout particulièrement Dominique VUILLAUME pour avoir rempli le rôle difficile de directeur de thèse. Son appui constant et la pertinence de ses conseils sont pour beaucoup dans la conduite et l'achèvement de ce travail.

Que Didier STIEVENARD trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance. Sa compétence, sa disponibilité et son enthousiasme furent une source permanente de motivation.

Je remercie Michel LANNOO à double titre. Comme directeur, il m'a accueilli chaleureusement au sein du Laboratoire d'Etudes des Surfaces et Interfaces, mais il fut surtout un guide patient et compétent sur les chemins parfois difficiles de la théorie.

J'exprime ma gratitude à Monsieur Gilbert VINCENT pour m'avoir fourni tous les échantillons nécessaires à la partie expérimentale de ce travail et pour avoir accepté la lourde tâche de Président du jury de thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Messieurs A.M.STONEHAM et J.C.BOURGOIN qui, malgré leurs nombreuses occupations, ont comme rapporteurs honoré ce travail d'un intérêt réel.

Je remercie également Messieurs M.JOURDAIN et R.FAUQUEMBERGUE pour leur présence amicale comme examinateurs.

Je suis heureux de remercier Xavier LETARTRE et Dominique DERESMES. Leur enthousiasme, leur gentillesse et leur sourire firent de mon labeur quotidien un plaisir et une joie.

Que tous les membres du laboratoire trouvent par ailleurs ici l'expression de mon amitié la plus sincère.

Je remercie l'Institut Supérieur d'Electronique du Nord pour m'avoir permis de réaliser cette étude dans les meilleures conditions. La gentillesse et la disponibilité de tous y furent une aide précieuse et indispensable.

Que l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois soit remerciée pour la formation que j'y ai recue et pour son soutien constant.

La fondation Norbert SEGARD et la société BULL trouveront ici l'expression de ma gratitude pour le soutien matériel et financier qu'elles m'accordèrent.

Enfin, je remercie ma femme Pascale et mes enfants Marc-Antoine et Aurore d'avoir été le soleil de mon existence tout au long de ces trois années.

TABLE DES MATIERES

	page
<u>INTRODUCTION GENERALE</u>	8

PARTIE I : ANALYSE THEORIQUE

<u>CHAPITRE 1 : ETUDE THEORIQUE DE LA CAPTURE DES PORTEURS LIBRES ASSISTEE PAR LES PHONONS DANS LES SEMI-CONDUCTEURS</u> ..		11
I	Introduction.....	11
II	Rappels et définitions sur les défauts dans les semi-conducteurs.....	12
II.1	Niveaux d'énergie.....	12
II.2	Etat de charge.....	12
II.3	Energie électronique totale et diagramme de configuration.....	13
II.4	Niveaux d'occupation.....	13
III	Statistique d'occupation des défauts.....	14
IV	Le coefficient de capture et la section de capture.....	18
V	Calcul théorique du coefficient de capture.....	20
V.1	Fondements quantiques du calcul de la probabilité de transition W	20
V.2	Choix des fonctions d'onde : l'approximation statique.....	21
V.3	Analyse de FOURIER des modes normaux.....	23
V.4	Formulation générale compacte du résultat.....	27
VI	Discussion.....	31
VI.1	Moyenne thermique sur les états initiaux possibles.....	31
VI.2	Comparaison au modèle de HENRY et LANG.....	33
a)	Rappel du modèle de HENRY et LANG.....	33

b) Comparaison des deux modèles.....	35
c) Simulation numérique.....	36
VI.3 Exploitation de la dépendance expérimentale de la section de capture en fonction de la température.....	39
VI.4 Application aux défauts EL2, E3, A et B dans GaAs.....	41
VII Conclusion.....	42
Appendice A : Equivalence entre les approximations statique et adiabatique.....	44
Appendice B : Formulation générale des facteurs de recouvrement.....	47
Appendice C : Facteurs de recouvrement dans le cas non-dispersif.....	49
Appendice D : Facteurs de recouvrement dans le cas d'une dispersion sur les pulsations propres ω_p	52
Références du Chapitre 1.....	58
<u>CHAPITRE 2 : CALCUL THEORIQUE DE LA SECTION DE CAPTURE DU</u> <u>CENTRE P_b A L'INTERFACE Si-SiO₂</u>	60
I Introduction et rappels sur le centre P_b	60
II Calcul des sommes sur les modes normaux.....	63
II.1 Principe et expression de ces sommes.....	63
II.2 Utilisation des fonctions de GREEN.....	64
II.3 Résultats numériques.....	68
III Calcul des termes de couplage électron-phonon.....	69
III.1 Modèle microscopique moléculaire du centre P_b	69
III.2 Principe de calcul des paramètres de couplage.....	69
III.3 Résolution du système par la méthode des liaisons fortes.....	72
III.4 Détermination de la constante de couplage électronique.....	75
III.5 Calcul des forces, des relaxations et du facteur de HUANG et RHYS.....	76
IV Application numérique pour la section de capture du	

centre P_b et dépendance en température.....	78
V Conclusion.....	82
Appendice : Validité de l'approximation statique dans le cas d'un traitement en liaisons fortes.....	83
Références du chapitre 2.....	85

PARTIE II : ANALYSE EXPERIMENTALE

CHAPITRE 3 : DESCRIPTION DES ECHANTILLONS ETUDIES..... 88

I Echantillons S1: Capacités MOS "de référence", Si(100).....	88
II Echantillons S2: Injection FOWLER-NORDHEIM, Si(100).....	88
III Echantillons S3: "as-oxidized", Centre P_b , Si(100).....	89
IV Echantillons S4: "as-oxidized", Centre P_b , Si(111).....	89
V Echantillons S5: "as-oxidized", grille optique (100 Å).....	89

CHAPITRE 4 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE MESURE DU COEFFICIENT DE CAPTURE..... 91

I Introduction et généralités.....	91
II Présentation de la cinétique de capture.....	92
II.1 Cas de défauts de volume.....	92
II.2 Cas des défauts d'interface: application à l'interface Si-SiO ₂ par la technique ER-DLTS.....	94
III Effet de contre-réaction: influence de la charge d'interface sur la densité de porteurs libres à l'interface.....	97
IV Etude du remplissage et du vidage de la densité d'états à l'interface Si-SiO ₂	98
IV.1 Analyse du remplissage.....	98
IV.2 Analyse du vidage.....	105
IV.3 Simulations numériques.....	106
a) effet sur la capture.....	106
b) effet sur l'émission.....	109

V	Exemples d'applications.....	111
	V.1 Etude expérimentale des échantillons S1 et S2.....	111
	V.2 Comparaison des sections de capture obtenues par ER-DLTS et par cinétique de remplissage.....	116
	V.3 Comparaison des résultats obtenus pour les échantillons S1 et S2.....	120
VI	Conclusion.....	121
	Appendice : Détermination expérimentale du potentiel de surface à l'équilibre par le relevé de la caractéristique Capacité-Tension (méthodes haute fréquence et quasi-statique).....	122
	Références du chapitre 4.....	126
	<u>CHAPITRE 5 : RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR LE CENTRE P_b</u>	128
I	Introduction.....	128
II	Mesure des densités d'états caractéristiques pour les échantillons non-recuits sur les faces Si(111) et Si(100).....	131
III	Sections de capture obtenues par ER-DLTS et cinétique de remplissage.....	136
IV	Interprétation des résultats.....	141
	IV.1 Centre P _b sur la face Si(100).....	141
	IV.2 Comparaison des sections de capture obtenues pour le centre P _b	143
	IV.3 Etude comparative des défauts créés par injection de porteurs sous haut champ électrique (HEFS).....	145
V	Conclusion et perspectives d'études... ..	149
	Références du chapitre 5.....	151
	<u>CONCLUSION GENERALE</u>	155

INTRODUCTION GENERALE

Le contexte général de ce travail est l'étude de l'influence des défauts ponctuels sur les propriétés électriques des semi-conducteurs. Nos efforts ont porté plus particulièrement, d'une part sur les défauts d'interface dans les structures M.O.S. (Métal Oxyde Semi-conducteur), d'autre part sur l'étude fondamentale d'un paramètre physique caractéristique de ces derniers: leur section de capture. A ce double centre d'intérêt correspondent donc deux parties distinctes: la première traite d'aspects fondamentaux et théoriques sur la capture de porteurs libres par les défauts, la seconde s'attache aux aspects expérimentaux et appliqués au cas de la liaison pendante de silicium à l'interface Si/SiO_2 , qui est le défaut intrinsèque de ce système.

La structure M.O.S. est aujourd'hui la plus couramment utilisée par l'industrie micro-électronique. Elle permet en effet de commander la conductivité de surface du silicium par l'application d'une tension sur la grille métallique au travers de la couche d'oxyde diélectrique SiO_2 . Son succès provient principalement de la possibilité qu'elle offre d'inverser localement la polarité du semi-conducteur en surface, le silicium pouvant se trouver sous la grille en régime d'accumulation, de déplétion ou d'inversion selon la tension appliquée. Un paramètre clé pour le fonctionnement correct de la structure, mais aussi pour la reproductibilité des propriétés recherchées, est la "qualité" de l'interface Si/SiO_2 . Or, la différence de stoechiométrie entre le silicium cristallin et le SiO_2 amorphe mène à l'existence d'une zone perturbée à l'interface possédant de nombreuses liaisons insaturées de Si. Les processus technologiques standard permettent une passivation correcte de ces défauts et fournissent de façon reproductible des densités de défauts d'interface assez faibles pour les rendre compatibles avec l'utilisation industrielle intensive des structures M.O.S.. De nombreuses études s'attachent à comprendre les mécanismes de cette passivation, mais aussi ceux liés à la dépassivation éventuelle au cours du fonctionnement des composants dans des conditions particulières (effet de porteurs chauds, existence de champs

électriques importants à l'interface), conduisant à une dégradation suffisante des performances du dispositif pour le rendre inutilisable.

Ce travail se situe en amont des études précédemment citées et porte sur les propriétés électriques fondamentales des défauts natifs (centres P_b) de l'interface Si/SiO₂. Au nombre de celles-ci, la section de capture σ semble la plus intrinsèquement caractéristique du défaut. Elle intervient directement dans les expressions de la durée de vie des porteurs ou de la vitesse de recombinaison de surface, et influence donc les performances du composant. La première partie du travail concerne l'étude théorique générale de ce paramètre, et propose un modèle et une méthode de calcul pour σ (chapitres 1 et 2). Le point clé réside dans la compréhension des mécanismes de transfert énergétique lors de la capture d'un porteur libre par un défaut, et nous avons choisi d'explorer le mécanisme non-radiatif assisté par les vibrations du réseau cristallin (phonons). Le résultat, sous forme d'une formule analytique compacte, permet d'étudier la dépendance de σ en fonction de facteurs liés au défaut (énergie d'ionisation) ou extérieurs (température). Enfin, l'ensemble est appliqué au cas de la liaison pendante de silicium sur la base d'un modèle microscopique moléculaire (chapitre 2), et fournit des valeurs théoriques de section de capture pour ce défaut.

La seconde partie du travail porte sur l'étude expérimentale des propriétés électriques des défauts natifs d'interface dans les structures M.O.S.. Le fait de travailler sur des échantillons possédant de fortes densités de liaisons pendantes insaturées à l'interface Si/SiO₂, et donc potentiellement de très "mauvaises" capacités M.O.S., a nécessité d'améliorer l'interprétation des méthodes de mesure des sections de capture des défauts aux interfaces semiconducteur-isolant, en particulier les méthodes utilisant des expériences de cinétique de remplissage des défauts par les porteurs du semi-conducteur. Il fut en effet indispensable de modéliser le plus exactement possible le remplissage et le vidage de ces fortes densités d'états, ce qui a mis en évidence des résultats originaux concernant la dynamique d'échange de charges à l'interface (chapitres 3 et 4). Les expériences réalisées furent délicates à mettre en oeuvre, les techniques électriques utilisées (caractéristique Capacité-Tension C-V, Spectroscopie de Transitoire de Niveau Profond D.L.T.S.) étant poussées à leur limite de validité (chapitre 5). Notre objectif final était bien sûr de comparer résultats théoriques et expérimentaux. Quoique délicate, la comparaison sera effectuée au chapitre 5, mais nous verrons que l'interprétation des résultats a également permis de

préciser les propriétés spécifiques des différents centres P_b présents sur la face Si(100) et d'étudier par comparaison la nature des défauts induits par injection de porteurs dans l'oxyde sous haut champ électrique. Cette dernière étude illustre l'intérêt de posséder une bonne connaissance fondamentale des propriétés des défauts natifs, et rejoint les motivations premières plus appliquées, à savoir comprendre le rôle joué par le centre P_b dans le vieillissement et la dégradation des structures M.O.S..

Chapitre 1

ETUDE THEORIQUE DE LA CAPTURE DES PORTEURS LIBRES ASSISTEE PAR PHONONS DANS LES SEMI-CONDUCTEURS

I. INTRODUCTION

L'objet de ce chapitre est de réaliser un calcul théorique de la probabilité W qu'a un porteur libre d'être capturé par un défaut par unité de temps dans un semi-conducteur. Ce phénomène de capture s'accompagne, même une fois l'équilibre atteint, d'une variation de l'énergie électronique du système, puisque l'électron (ou le trou) capturé change de niveau et que le système cristallin peut relaxer à cette occasion. L'ensemble étant conservatif, on peut envisager trois possibilités pour absorber cette variation d'énergie électronique:

- Emission d'un photon (processus radiatif), éventuellement accompagnée de l'émission de phonons pour compenser les relaxations cristallines qui peuvent s'en suivre.

- L'énergie perdue peut être transférée à un autre électron ou trou libre, comme lors du processus de recombinaison AUGER bande à bande (mécanisme AUGER).

- Enfin, cette énergie peut être entièrement absorbée par le réseau cristallin sous forme de vibrations (phonons), pour finalement être convertie en chaleur au fur et à mesure de l'amortissement de ces derniers. Ce dernier mécanisme, dit non-radiatif, et accompagné de l'émission de phonons, semble être celui qui prédomine dans tous les cas où l'on s'écarte peu des conditions d'équilibre, le processus AUGER n'intervenant de façon significative que pour de très fortes concentrations de porteurs (par exemple lorsque ceux-ci sont injectés sous l'effet du champ électrique dans une jonction).

Notre étude a donc porté sur le cas non-radiatif assisté par phonons, impliquant la conservation de l'énergie totale (électronique + vibratoire) au cours du processus de capture. Un rappel des concepts utiles concernant les défauts dans les semi-conducteurs est effectué dans les paragraphes II, III et IV. Le paragraphe V décrit les bases quantiques et les principales étapes du calcul détaillé dans les appendices I.B, I.C et I.D. Différentes approches sont utilisables (cadre statique ou adiabatique, approximation CONDON ou non-CONDON), mais notre choix s'est porté sur l'approche statique, dont on discute au paragraphe V.2 et dans l'appendice I.A la validité, en la comparant aux autres points de vue. Enfin, le paragraphe VI discute les implications et applications possibles du résultat obtenu,

essentiellement liées à la dépendance en température du processus de capture.

II. RAPPELS ET DEFINITIONS SUR LES DEFAUTS PONCTUELS

Les défauts sont des anomalies de la structure cristalline périodique des semi-conducteurs [1]. Leur présence perturbe l'Hamiltonien du cristal parfait et modifie l'ensemble des états d'énergie accessibles par les électrons. L'objet de ce paragraphe est de préciser les grandeurs habituellement utilisées pour caractériser le défaut.

II.1 Niveaux d'énergie

Nous commençons par les niveaux d'énergie électronique ε_i , valeurs propres d'un Hamiltonien monoélectronique, et associés à un état localisé induit par le défaut ponctuel. Cette énergie est référencée par rapport à une origine des énergies arbitrairement choisie, qui peut par exemple être celle de l'électron libre dans le vide ou ε_h , l'énergie d'une orbitale hybride sp^3 . Le point fondamental est que certains de ces niveaux d'énergie peuvent se trouver dans la bande interdite du semi-conducteur. La fonction d'onde associée à ces états est généralement exponentiellement décroissante et centrée sur le site du défaut. Ceci traduit la localisation de l'électron "piégé" par le défaut et implique surtout que celui-ci ne pourra alors plus participer à la conductivité électrique du matériau, n'étant plus "délocalisé" sur tout le cristal comme ses homologues de la bande de conduction (ou les trous de la bande de valence). Enfin, dans l'approximation de BORN-OPPENHEIMER, ε_i dépend de la position considérée des atomes du réseau cristallin pour résoudre l'Hamiltonien électronique. On utilise pour spécifier les positions atomiques une coordonnée dite généralisée Q [1], qui est en principe constituée des coordonnées de chaque atome du cristal, mais pas nécessairement des vecteurs position \vec{R} des atomes eux-mêmes. Q représente par exemple les coordonnées normales associées aux degrés de vibration du réseau [1].

II.2 Etat de charge

Nous définissons maintenant la notion d'état de charge du défaut. La présence de ce dernier dans le solide induit une variation $\Delta\rho(\vec{r})$ de la densité volumique de charge par rapport à celle du cristal parfait. Si l'on intègre cette variation sur un volume V centré sur le défaut, on définit une charge Δq par [1] :

$$\Delta q = \int_{V_{\infty}} \Delta \rho(\vec{r}) d^3 \vec{r} = \frac{n e}{\epsilon} \quad (1.1)$$

où e est la charge de l'électron, ϵ la constante diélectrique macroscopique du matériau et V_{∞} signifie que l'on prend un volume suffisamment étendu pour que Δq atteigne sa valeur limite. Dans les semi-conducteurs ou les isolants, $\Delta q \cdot \epsilon$ est égal à un nombre entier n (≥ 0 ou ≤ 0) de fois la charge e , et n est appelé le nombre d'occupation du défaut, alors dit être dans son $n^{\text{ième}}$ état de charge. Ce nombre n dépend, mais n'est pas forcément égal, au nombre d'électrons piégés par le défaut. Un défaut peut par exemple se trouver dans son état neutre (correspondant à $n=0$ et $\Delta q=0$) lorsque ce dernier aura capté un électron.

II.3 Energie électronique totale

Munis des deux notions précédentes, nous pouvons expliciter l'énergie électronique totale $E_e(n, Q)$ d'un défaut ponctuel comme étant la somme des valeurs propres individuelles $\epsilon_1(Q)$ correspondant à des états occupés par un électron (compte tenu de leur dégénérescence), dont on aura retranché les termes de répulsion électron-électron comptés deux fois et qu'on aura augmentée des termes d'interaction entre noyaux. $E_e(n, Q)$ dépend de l'état de charge n du défaut et de la configuration atomique Q considérée. Le diagramme de configuration consiste à représenter l'énergie électronique totale $E_e(n, Q)$ en fonction de Q (coordonnée généralisée souvent alors réduite à une dimension ; voir exemple figure 1). Les configurations atomiques stables Q_n pour chaque valeur de n sont obtenues en minimisant $E_e(n, Q)$ par rapport à Q . $E_e(n, Q)$ joue dans l'approximation de BORN-OPPENHEIMER le rôle de potentiel pour le mouvement des noyaux. Un développement au second ordre autour des minima $E_e(n, Q_n)$ (approximation parabolique) génère pour la partie vibratoire de la fonction d'onde totale les solutions d'un oscillateur harmonique centré sur Q_n , dont la constante de force est donnée par la courbure de $E_e(n, Q)$ autour du minimum. Notons enfin que $E_e(n, Q)$ est une enthalpie.

II.4 Niveau d'occupation

Le niveau d'occupation $E(n, n+1)$ est défini comme la différence entre deux minima de $E_e(n, Q)$ pour deux états de charge n et $n+1$:

$$E(n, n+1) = E_e(n, Q_n) - E_e(n+1, Q_{n+1}) \quad (1.2)$$

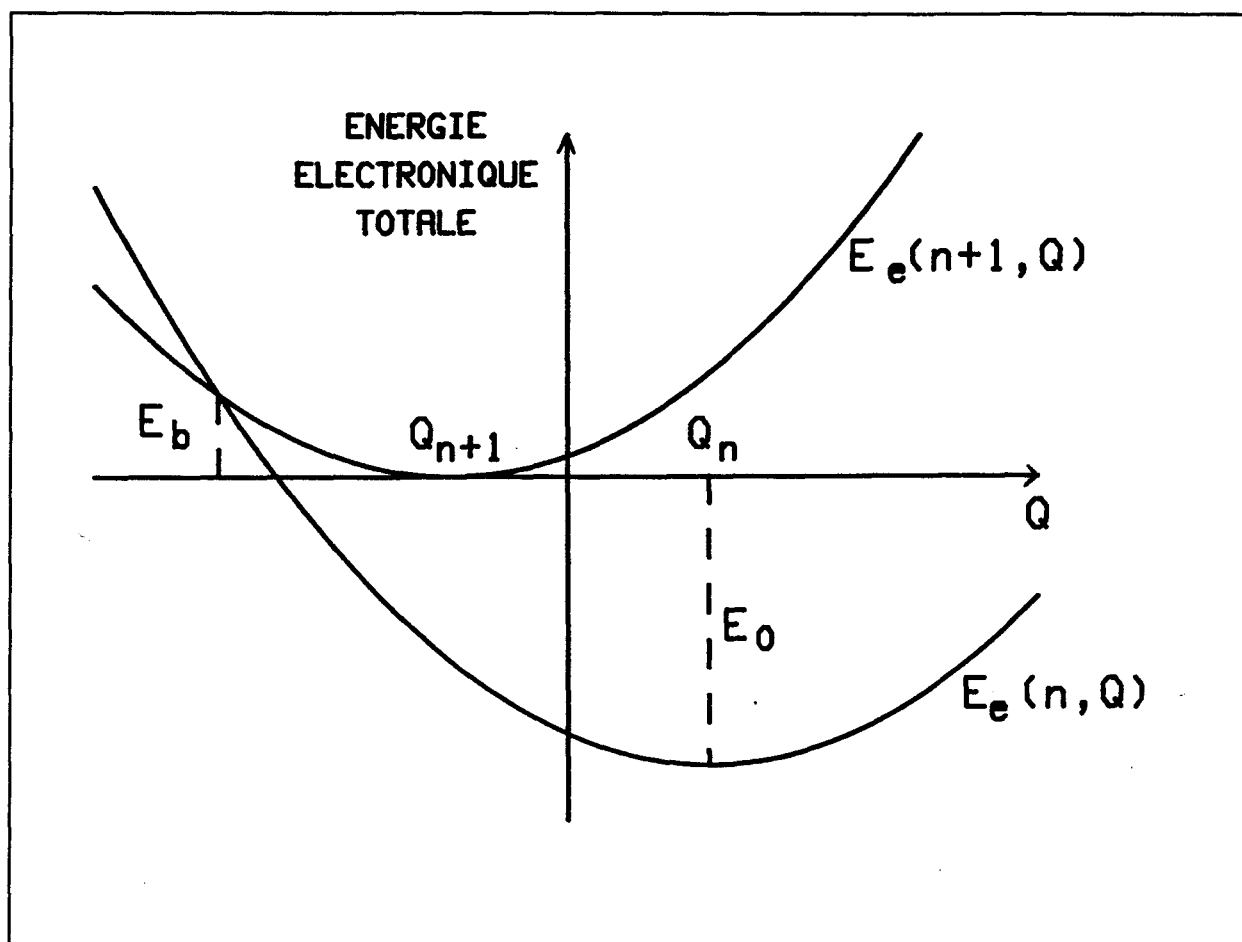


Figure 1: Diagramme de Configuration pour deux états de charge n et $n+1$

Comme l'état de charge $n+1$ est plus ionisé que l'état de charge n , l'énergie d'ionisation E_i est égale à $-E(n, n+1)$, et représente l'énergie à fournir pour faire passer le défaut de l'état n à l'état $n+1$, via la transition $(n) \rightarrow (n+1) + e^-$. L'électron une fois "extrait" du défaut est placé sur l'origine prise pour les énergies. Il va donc de soi que l'énergie d'ionisation dépend du choix de cette origine. Deux points complémentaires sont à souligner :

- ce sont ces niveaux d'occupation qui représentent habituellement le défaut sur le diagramme de bandes d'un semi-conducteur, l'origine des énergies étant alors prise soit en bas de la bande de conduction (pour les électrons), soit au sommet de la bande de valence (pour les trous). On pourrait également les appeler "niveaux de transitions électroniques", car les concentrations à l'équilibre du défaut dans ses différents états de charge dépendent de la position du niveau de FERMI par rapport aux niveaux d'occupation associés à chaque changement d'état de

charge (voir III).

- En général, il n'y a pas de relation simple et directe entre $E(n, n+1)$ et aucune valeur propre d'un quelconque Hamiltonien monoélectronique [1].

III. STATISTIQUE D'OCCUPATION DES DEFAUTS

Les concentrations à l'équilibre $c(n)$ du défaut dans ses différents états de charge sont donnés par [1] :

$$\frac{c(n)}{c(n+1)} = \frac{z(n)}{z(n+1)} \exp \left[- \frac{G(n) - G(n+1) - E_F}{k T} \right] \quad (1.3)$$

où $z(n)$ est un facteur de dégénérescence et $G(n)$ l'enthalpie libre du défaut dans son état de charge n . Si on sépare le terme entropique S du terme enthalpique E_0 dans l'expression de G par la relation $G(n) = E_0(n, Q_n) - T S(n)$, nous obtenons :

$$\frac{c(n)}{c(n+1)} = \frac{z(n)}{z(n+1)} \exp \left[\frac{S(n) - S(n+1)}{k} \right] \exp \left[- \frac{E(n, n+1) - E_F}{k T} \right] \quad (1.4)$$

On voit alors que le rapport $\frac{c(n)}{c(n+1)}$ dépend de la position du niveau de FERMI E_F par rapport au niveau d'occupation $E(n, n+1)$ (voir figure 2). Si l'on néglige la contribution des termes entropiques et de dégénérescence, on obtient :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{si } E_F > E(n, n+1) \text{ alors } c(n) > c(n+1) \\ \text{si } E_F < E(n, n+1) \text{ alors } c(n) < c(n+1) \end{array} \right. \quad (1.5)$$

On trouve là l'origine du fait que les niveaux d'occupation $E(n, n+1)$ sont souvent assimilés dans l'expression courante à des "niveaux d'énergie" se remplissant ou se vidant lorsque le niveau de FERMI les croise.

Les expressions ci-dessus décrivent la statistique d'occupation du défaut à l'équilibre dans le semi-conducteur. Elles traduisent un équilibre statistique des concentrations du défaut isolé dans ses différents états de charge, et qui correspond à un équilibre des relations dynamiques suivantes, régissant les échanges de porteurs entre ce dernier et les bandes :

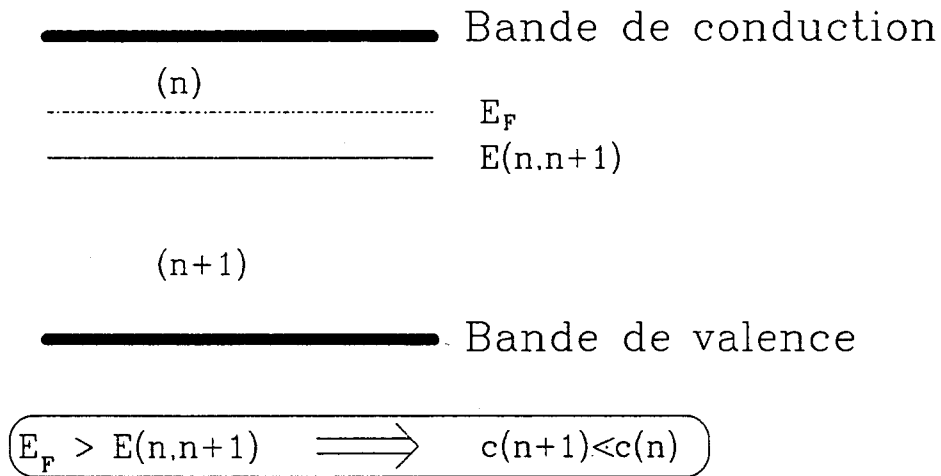
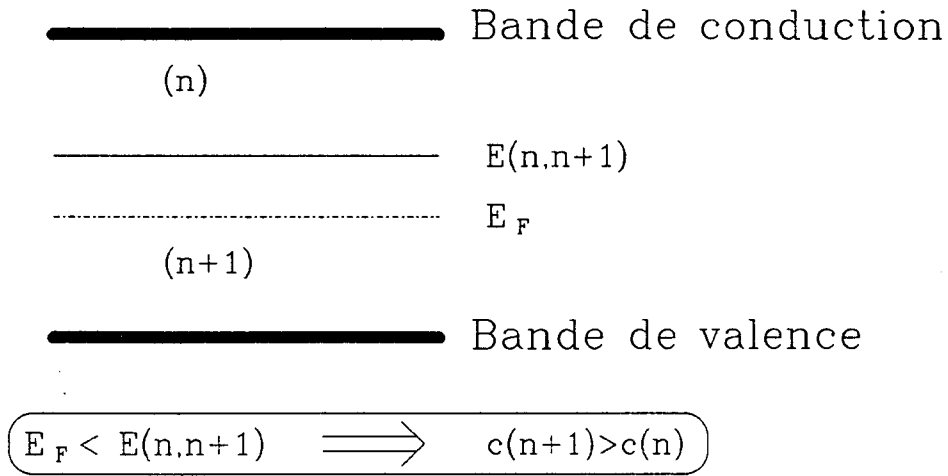
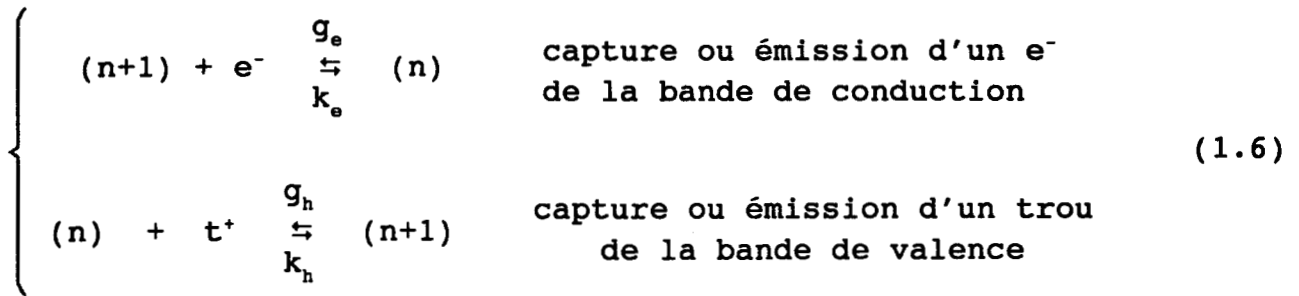


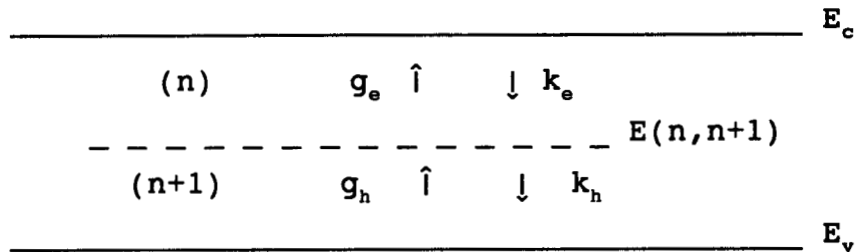
Figure 2: Remplissage des différents états de charge du défaut en fonction de la position du niveau de FERMI.



k_e, k_h : taux de capture d'un électron ou d'un trou pour 1 défaut
 g_e, g_h : taux d'émission d'un électron ou d'un trou pour 1 défaut

k_e, k_h, g_e et g_h s'expriment en s^{-1} .

Il est usuel de représenter ces échanges comme suit sur le diagramme de bandes :



Les flèches font référence aux "mouvements" des électrons.

Les concentrations $c(n)$ des différents états de charge obéissent aux équations différentielles suivantes (si l'on considère 2 états de charge possibles n et $n+1$) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dc(n+1)}{dt} = (g_e + k_h) c(n) - (g_h + k_e) c(n+1) \\ \\ \frac{dc(n)}{dt} = - \frac{dc(n+1)}{dt} \end{array} \right. \quad (1.7)$$

L'équilibre thermique implique que le taux effectif de capture d'électrons égale celui d'émission, idem pour les trous, soit :

$$\left\{ \begin{array}{l} k_e c(n+1) = g_e c(n) \\ \\ k_h c(n) = g_h c(n+1) \end{array} \right. \quad (1.8)$$

d'où les relations suivantes entre taux d'émission et de capture

$$\begin{cases} g_e = k_e \left[\frac{c(n+1)}{c(n)} \right]_{e.g.} \\ g_h = k_h \left[\frac{c(n)}{c(n+1)} \right]_{e.g.} \end{cases} \quad (1.9)$$

Il est usuel de définir un coefficient de capture c par :

$$\begin{cases} k_e = c_e n_{Bc} \\ k_h = c_h p_{Bv} \end{cases} \quad (1.10)$$

n_{Bc} et p_{Bv} sont les concentrations d'électrons dans la bande de conduction et de trous dans la bande de valence, données par :

$$\begin{cases} n_{Bc} = n_i \exp \left(\frac{E_F - E_i}{k T} \right) \\ p_{Bv} = n_i \exp \left(\frac{E_i - E_F}{k T} \right) \end{cases} \quad (1.11)$$

n_i est la concentration de porteurs intrinsèque et E_i le niveau de FERMI intrinsèque du semi-conducteur. On obtient alors les expressions habituelles du taux d'émission en combinant les relations (1.4, 1.9, 1.10 et 1.11) :

$$\begin{cases} g_e = n_i c_e \frac{z(n+1)}{z(n)} \exp \left[\frac{(G(n)-G(n+1)) - E_i}{k T} \right] \\ g_h = n_i c_h \frac{z(n)}{z(n+1)} \exp \left[\frac{E_i - (G(n)-G(n+1))}{k T} \right] \end{cases} \quad (1.12)$$

IV. LE COEFFICIENT DE CAPTURE ET LA SECTION DE CAPTURE

Le taux de capture k est une grandeur extensive dépendant du nombre de porteurs présents dans les bandes de valence et de conduction. Le coefficient de capture c introduit par la relation $k = c.n$ peut être vu comme la grandeur intensive qui lui est associée. En effet, ce coefficient de capture c , homogène à des $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$, est indépendant de la taille du cristal et de l'état

d'occupation des bandes de valence et de conduction. Il est une caractéristique intrinsèque du défaut, exprimant sa "propension" à capturer des porteurs libres.

On peut relier le coefficient de capture c à la probabilité W qu'un électron (respectivement un trou) se trouvant dans la bande de conduction (respectivement de valence) et délocalisé sur tout le cristal soit capturé par un défaut localisé:

$$c = W \cdot \Omega \quad (1.13)$$

W étant une probabilité par unité de temps s'exprime de ce fait en s^{-1} , mais sa valeur est inversement proportionnelle à la taille Ω du cristal. On le comprend intuitivement en considérant que plus l'électron "voit" un espace grand où se mouvoir, moins il a de chances d'être piégé par un défaut ponctuel isolé dans ce même cristal. Ceci assure en outre que c reste une grandeur finie.

On résume ci-dessous pour les électrons la signification exacte et les relations existant entre les diverses grandeurs définies jusqu'alors :

- probabilité de transition W : entre 1 défaut et 1 électron qui se trouve délocalisé sur le volume du cristal.
- coefficient de capture c_0 : caractéristique intrinsèque du défaut.
- taux de capture $k_0 = c_0 \cdot n_{bc}$: nombre total d'électrons capturés par seconde par 1 défaut (dépend de la concentration n_{bc} d'électrons libres dans la bande de conduction du cristal)
- taux effectif de capture $k_0 \cdot c(n+1)$: nombre total de porteurs capturés par tous les défauts présents dans le cristal par unité de temps et par unité de volume (dépend de la concentration $c(n+1)$ de défauts ayant l'état de charge $n+1$)

Mais le concept de coefficient de capture reste assez peu utilisé et cède souvent la place à celui de section de capture σ , arbitrairement obtenu en divisant le coefficient de capture c par une vitesse v :

$$\sigma = \frac{c}{v} \quad (1.14)$$

Cette vitesse est souvent prise égale à la vitesse thermique moyenne v_{th} des porteurs dans la bande considérée B (valence ou conduction), donnée par:

$$v_{th} = \frac{\int_B v(E) n(E) \exp(-\frac{E}{kT}) dE}{\int_B n(E) \exp(-\frac{E}{kT}) dE} \quad (1.15)$$

Dans cette expression, $v(E)$ est la vitesse d'un porteur porté à l'énergie E , donnée par $v(E) = \sqrt{\frac{2E}{m^*}}$ (toute l'énergie est supposée être cinétique, m^* étant la masse effective du porteur dans la bande), $n(E)$ est la densité d'états et le terme exponentiel représente la probabilité qu'a le porteur de se trouver à l'énergie E . Dans l'approximation de la masse effective, la densité d'états s'exprime pour un système tridimensionnel comme $C^* \sqrt{E}$, d'où immédiatement :

$$v_{th} = \sqrt{\frac{8 k T}{\pi m^*}} \quad (1.16)$$

Le principal intérêt de la section de capture σ est d'être homogène à une surface, souvent exprimée en cm^2 , ce qui donne une représentation "imagée" de la capture : toute particule coupant la surface serait piégée. Cette description naïve ne doit pas faire oublier deux faits :

i) bien que la vitesse thermique dépende de la température comme \sqrt{T} , la section de capture reste une grandeur variant aussi avec la température.

ii) la grandeur physiquement représentative du défaut est le coefficient de capture.

V. CALCUL THEORIQUE DU COEFFICIENT DE CAPTURE

Par la relation (1.13), il est clair que le calcul du coefficient de capture revient au calcul de la probabilité de transition W .

V.1 Fondements quantiques du calcul de W

Le point de départ du calcul de W est la règle d'or de FERMI, issue de la théorie des perturbations dépendantes du temps [2] :

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_n \sum_{n'} |\langle \phi_{i,n} | H_p | \phi_{f,n'} \rangle|^2 \delta(E_{i,n} - E_{f,n'}) \quad (1.17)$$

dans cette expression :

- $\overline{\sum_n}$ exprime le fait que nous aurons à prendre une moyenne thermique sur tous les états vibratoires initiaux n possibles, la probabilité d'occupation de chaque état étant fournie par la statistique de BOLTZMANN.

- $\sum_{n'}$ prend en compte les transitions vers tous les états finaux possibles, la condition à réaliser pour une transition non radiative étant l'égalité des énergies totales $E_{i,n} = E_{f,n'}$, (les indices i et f réfèrent à l'état initial et l'état final).

- $\phi_{i,n}$ et $\phi_{f,n'}$ sont les fonctions d'onde totales (partie électronique et vibratoire) associées aux énergies $E_{i,n}$ et $E_{f,n'}$.

- H_p est l'Hamiltonien perturbateur reliant ces deux états. Il représente en fait la modification qu'induit la présence du défaut dans l'Hamiltonien du cristal parfait.

La première étape du calcul consiste à choisir les états $\phi_{i,n}$ et $\phi_{f,n'}$, ces derniers n'étant pas a priori strictement définis. Ils sont en effet, dans l'esprit du calcul en perturbation, les solutions d'un Hamiltonien non perturbé H_0 dont nous devons préciser la forme. De même, H_p dépendra étroitement du choix fait pour H_0 . Néanmoins, les différents choix possibles doivent en toute logique mener à des valeurs de W ne différant que de quantités négligeables.

V.2 Choix des fonctions d'onde : l'approximation statique

Définissons tout d'abord l'Hamiltonien total H du cristal qui peut s'écrire :

$$H = T_N(X) + h(x,X) \quad (1.18)$$

$h(x,X)$ est l'Hamiltonien électronique (x représente les coordonnées électroniques et X les coordonnées nucléaires)

$T_N(X)$ est l'opérateur énergie cinétique pour les noyaux atomiques. Nous travaillons dans l'esprit de l'approximation de BORN-OPPENHEIMER. La séparation des mouvements électroniques et nucléaires nous conduit à considérer les fonctions d'onde totales Φ comme le produit d'une partie électronique ψ et d'une partie vibratoire χ :

$$\Phi = \psi \cdot \chi \quad (1.19)$$

Afin de préciser un peu plus la forme prise par $h(x,X)$, nous le développons au second ordre en fonction des déplacements atomiques X , autour d'une position donnée ($X = X_0$) des atomes du réseau

crystallin :

$$h(x, X) = h_0 + h_1 + h_2$$

$$h_0 = h(x, X=X_0)$$

$$h_1 = \left[\frac{\partial h(x, X)}{\partial X} \right]_{x=x_0} \cdot (X-X_0) \quad (1.20)$$

$$h_2 = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 h(x, X)}{\partial X^2} \right]_{x=x_0} \cdot (X-X_0)^2$$

Le choix de cette position donnée X_0 est arbitraire, et nous prendrons dans la suite la position des atomes dans le cristal parfait. Les solutions φ_α de h_0 (avec $\alpha = i, f$) vérifient :

$$h_0 \varphi_\alpha = \varepsilon_\alpha \varphi_\alpha \quad (1.21)$$

La sous-matrice représentant $h(x, X)$ dans la base constituée d'un état initial φ_i et d'un état final φ_f s'écrit :

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_i + \langle \varphi_i | h_1 + h_2 | \varphi_i \rangle & \langle \varphi_i | h_1 | \varphi_f \rangle \\ \langle \varphi_i | h_1 | \varphi_f \rangle & \varepsilon_f + \langle \varphi_f | h_1 + h_2 | \varphi_f \rangle \end{pmatrix} \quad (1.22)$$

On n'a conservé que la contribution au premier ordre dans le terme diagonal. Ce terme diagonal est extrêmement faible, de l'ordre de grandeur de $1/\sqrt{\Omega}$ puisqu'il couple une fonction localisée sur le défaut (φ_f) à une fonction d'onde délocalisée sur tout le cristal (φ_i). Si nous les considérons comme négligeables devant les termes diagonaux, la matrice (1.22) devient diagonale. Les fonctions propres φ_α de h_0 le sont alors aussi de $h(x, X)$ pour des énergies associées $E_\alpha = (\varepsilon_\alpha + \langle \varphi_\alpha | h_1 + h_2 | \varphi_\alpha \rangle)$. Les solutions totales s'écrivent alors :

$$\Phi_{\alpha, n} = \varphi_\alpha \chi_{\alpha, n} \quad (1.23)$$

où $\chi_{\alpha, n}$ est la partie vibratoire, solution de :

$$(T_N + E_\alpha) \chi_{\alpha, n} = E_{\alpha, n} \chi_{\alpha, n} \quad (1.24)$$

Les $\Phi_{\alpha, n}$ définis par l'équation (1.23) représentent les fonctions d'onde totales dans l'approximation statique. Dans cette

approximation, la partie électronique de la fonction d'onde est calculée en supposant que les atomes sont fixés sur une position donnée $X=X_0$: on a alors $\psi_\alpha = \varphi_\alpha$.

Ouvrons ici une parenthèse destinée à bien spécifier la nature de l'approximation statique par rapport à l'approximation adiabatique. On doit à PASSLER [3,4] la première analyse complète de la capture non-radiative de porteurs à l'aide du schéma statique, les précédents auteurs s'étant cantonnés au cas adiabatique. Dans le cas adiabatique, la solution électronique est calculée pour chaque position X_i des atomes, en admettant que les électrons peuvent réagir instantanément à tout mouvement des noyaux. Ceci revient dans les expressions précédentes à ne pas négliger le terme non-diagonal dans la matrice (1.22), les fonctions ψ_α étant alors des combinaisons linéaires de φ_i et de φ_j dont les coefficients dépendent de X_i . Cependant, HUANG [5] et BURT [6] ont montré que les expressions de W dans l'approximation statique et dans l'approximation adiabatique étaient équivalentes au premier ordre en perturbations. On reproduit dans l'appendice I.A la preuve de cette égalité. Forts de ceci, nous n'envisagerons plus que le cas statique par la suite.

V.3 Analyse de FOURIER des modes normaux

La suite du calcul consiste en une analyse de FOURIER, basée sur une décomposition en modes normaux. Nous procédons de façon usuelle, en supposant que les termes quadratiques $\langle \varphi_\alpha | h_2 | \varphi_\alpha \rangle$ sont égaux et donnés par :

$$\langle \varphi_\alpha | h_2 | \varphi_\alpha \rangle = \frac{1}{2} \sum_p M_p \omega_p^2 q_p^2 \quad (1.25)$$

où ω_p est la pulsation propre du mode p , les q_p sont les modes normaux du système centrés sur $X=X_0$, au nombre de $3N_{at}$ (N_{at} est le nombre d'atomes). Ceci revient à considérer que l'état de charge du défaut est sans influence sur les constantes de force interatomiques (la courbure est identique pour les deux courbes sur le diagramme de configuration). En utilisant les mêmes notations, les termes d'interaction électron-phonon s'écrivent :

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle \varphi_\alpha | h_1 | \varphi_\alpha \rangle = \sum_p V_{\alpha,p} q_p \\ \langle \varphi_i | h_1 | \varphi_f \rangle = \sum_p J_p q_p \end{array} \right. \quad (1.26)$$

Les $V_{\alpha,p}$ comme les J_p sont homogènes à des forces. Nous calculons maintenant, l'élément de matrice de transition $\langle \varphi_{i,n} | H_p | \varphi_{f,n'} \rangle$. Dans l'approximation statique $H_p = h_1$, car T_N n'agit pas sur les états propres φ_α de h_0 . Ceci mène à l'expression suivante pour la probabilité W :

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \overline{\sum_n \sum_{n'}} \left| \langle x_{i,n} | \sum_p J_p q_p | x_{f,n'} \rangle \right|^2 \delta(E_{i,n} - E_{f,n'}) \quad (1.27)$$

Nous référant au diagramme de configuration de la la figure 1, et appelant Q les déplacements atomiques par rapport à la position X_0 du cristal parfait, il est important de remarquer que $Q=0$ ($X=X_0$) n'est en général une position d'équilibre ni pour l'état initial ($X_i \neq X_0$, $Q_i \neq 0$), ni pour l'état final ($X_f \neq X_0$, $Q_f \neq 0$).

Les fonctions $x_{\alpha,n}$ sont les produits d'oscillateurs harmoniques $|\alpha, n_p\rangle$ associés à chaque mode normal et centrés sur les positions d'équilibre Q_α correspondantes. Chaque mode normal q_p se décompose en une combinaison linéaire d'un opérateur d'annihilation a_p et de création a_p^+ , centrés sur $Q=0$ et définis par [7] :

$$\left\{ \begin{array}{l} a_p^+ = \frac{1}{\sqrt{2M_p \hbar \omega_p}} \left[-\hbar \frac{\partial}{\partial q_p} + M_p \omega_p q_p \right] \\ a_p = \frac{1}{\sqrt{2M_p \hbar \omega_p}} \left[+\hbar \frac{\partial}{\partial q_p} + M_p \omega_p q_p \right] \end{array} \right. \quad (1.28)$$

On notera $a_{\alpha,p}^+$ et $a_{\alpha,p}$ les opérateurs agissant sur $|\alpha, n_p\rangle$, centrés sur $Q=Q_\alpha$ et donnés par :

$$\begin{cases} a_{\alpha, p}^+ = \frac{1}{\sqrt{2M_p \hbar \omega_p}} \left[-\hbar \frac{\partial}{\partial q_p} + M_p \omega_p (q_p - q_{\alpha, p}) \right] \\ a_{\alpha, p} = \frac{1}{\sqrt{2M_p \hbar \omega_p}} \left[+\hbar \frac{\partial}{\partial q_p} + M_p \omega_p (q_p - q_{\alpha, p}) \right] \end{cases} \quad (1.29)$$

avec $q_{\alpha, p} = \frac{V_{\alpha, p}}{M_p \omega_p^2}$ la position d'équilibre pour le $p^{\text{ième}}$ mode normal et les relations usuelles [7] :

$$\begin{cases} a_{\alpha, p}^+ |\alpha, n_p\rangle = \sqrt{n_p + 1} |\alpha, n_p + 1\rangle \\ a_{\alpha, p} |\alpha, n_p\rangle = \sqrt{n_p} |\alpha, n_p - 1\rangle \\ [a_{\alpha, p}, a_{\alpha, p}^+] = 1 \\ a_{\alpha, p}^+ a_{\alpha, p} |\alpha, n_p\rangle = n_p |\alpha, n_p\rangle \end{cases} \quad (1.30)$$

En utilisant les relations (1.28) et en prenant $A_p = \sqrt{\frac{\hbar}{2M_p \omega_p}} J_p$, nous exprimons l'élément de matrice intervenant dans (1.27) comme :

$$\langle \chi_{i, n} | \sum_p J_p q_p | \chi_{f, n} \rangle = \sum_p A_p \langle \chi_{i, n} | a_p + a_p^+ | \chi_{f, n} \rangle \quad (1.31)$$

Nous définissons la quantité $\mathcal{W}(E)$ suivante :

$$\mathcal{W}(E) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_n \overline{\sum_{n'}} \left| \sum_p A_p \langle \chi_{i, n} | a_p + a_p^+ | \chi_{f, n'} \rangle \right|^2 \delta(E_{i, n} - E_{f, n'} - E) \quad (1.32)$$

et prenons la transformée de FOURIER $\mathcal{WF}(E)$ de $\mathcal{W}(E)$:

$$\begin{cases} \mathcal{WF}(\lambda) = \int \mathcal{W}(E) \exp(i\lambda E) dE \\ \mathcal{W}(E) = \frac{1}{2\pi} \int \mathcal{WF}(\lambda) \exp(-i\lambda E) d\lambda \end{cases} \quad (1.33)$$

Il semble clair que la quantité W que nous souhaitons calculer est donnée par $\mathcal{W}(E=0)$. On évalue tout d'abord $\mathcal{WF}(\lambda)$ en remplaçant $\chi_{\alpha, n}$ par des produits sur les modes normaux :

$$x_{\alpha, n} = \prod_p |\alpha, n_p\rangle \quad (\alpha = i, f) \quad (1.34)$$

On exprime la différence d'énergie $E_{i, n} - E_{f, n'}$ par :

$$E_{i, n} - E_{f, n'} = E_0 + \sum_p (n_p - n'_p) \hbar \omega_p \quad (1.35)$$

où E_0 est la différence entre les minima d'énergie électronique de l'état initial et de l'état final, et est en fait l'énergie d'ionisation du défaut. Ceci donne pour $\mathcal{W}(\lambda)$:

$$\mathcal{W}(\lambda) = \frac{2\pi}{\hbar} \exp(i\lambda E_0) \sum_n \sum_{n'} \left| \sum_p O_p \right|^2 \exp\left\{ i\lambda \sum_p (n_p - n'_p) \hbar \omega_p \right\} \quad (1.36)$$

avec :

$$O_p = A_p \langle i, n_p | a_p^\dagger + a_p | f, n'_p \rangle \prod_{\ell \neq p} \langle i, n_\ell | f, n'_\ell \rangle \quad (1.37)$$

Nous devons maintenant développer le module au carré de la somme sur les éléments O_p en des termes diagonaux et des termes non diagonaux. Pour cela, nous suivons la technique décrite dans la réf.[8] et faisons l'hypothèse que tous les modes normaux q_p sont délocalisés (le cas plus général prenant en compte de possibles modes locaux a été étudié par PASSLER [4] et les résultats sont équivalents). Considérant que :

$$\begin{cases} a_p^\dagger = a_{i, p}^\dagger + \sqrt{\frac{M_p \omega_p}{2 \hbar}} q_{i, p} \\ a_p = a_{f, p} + \sqrt{\frac{M_p \omega_p}{2 \hbar}} q_{f, p} \end{cases} \quad (1.38)$$

nous écrivons :

$$\begin{aligned} \langle i, n_p | a_p + a_p^\dagger | f, n'_p \rangle = & G_p \langle i, n_p | f, n'_p \rangle \\ & + \sqrt{n_p} \langle i, n_p - 1 | f, n'_p \rangle \\ & + \sqrt{n'_p} \langle i, n_p | f, n'_p - 1 \rangle \end{aligned} \quad (1.39.a)$$

$$\text{où } G_p = \frac{V_{f,p} + V_{i,p}}{\sqrt{2M_p \hbar \omega_p^3}} \quad (1.39.b)$$

Les facteurs de recouvrement $\langle i, n_p | f, n'_p \rangle$ sont évalués en fonction des facteurs élémentaires de HUANG et RHYS S_p définis par [9] :

$$-\sqrt{S_p} = a_{f,p}^+ - a_{i,p}^+ = a_{f,p} - a_{i,p} \quad (1.40 a)$$

$$\text{soit encore } S_p = \frac{M_p \omega_p}{2 \hbar} (q_{f,p} - q_{i,p})^2 \quad (1.40 b)$$

$$\text{ou encore } S_p = \frac{1}{2 \hbar M_p \omega_p^3} (V_{f,p} - V_{i,p})^2 \quad (1.40 c)$$

D'autre part, ces facteurs de recouvrement s'expriment par [1] :

$$\langle i, n_p | f, n'_p \rangle = \frac{\sqrt{n_p!}}{\sqrt{n'_p!}} \exp\left(-\frac{S_p}{2}\right) \sum_{k=0}^{n_p} \frac{(-1)^{n'_p-k}}{(n_p-k)!} \sqrt{S_p}^{(n'_p+n_p-2k)} C_{n_p}^k \quad (1.41)$$

Un point important est à considérer à ce point du calcul. Nous ne devons conserver dans le développement des sommes de l'équation (1.35) que des termes du premier ordre en $1/N$. Or, chaque terme A_p comme chaque terme J_p est d'ordre $1/\sqrt{N}$. Les termes $V_{\alpha,p}$ étant d'ordre $1/\sqrt{N}$, chaque S_p est d'ordre $1/N$ et chaque G_p d'ordre $1/\sqrt{N}$. Nous n'aurons donc à considérer que les cinq termes suivants dans le développement des sommes, tous les autres étant au mieux en $1/N^{3/2}$:

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle i, n_p | a_p + a_p^+ | f, n_p \rangle = G_p \left(1 - (n_p + \frac{1}{2})S_p + \dots \right) \\ \langle i, n_p | a_p + a_p^+ | f, n_p + 1 \rangle = \sqrt{n_p + 1} \left(1 - (n_p + \frac{1}{2})S_p + \dots \right) \\ \langle i, n_p | a_p + a_p^+ | f, n_p - 1 \rangle = \sqrt{n_p} \left(1 - (n_p - \frac{1}{2})S_p + \dots \right) \\ \langle i, n_p | a_p + a_p^+ | f, n_p + 2 \rangle = -\sqrt{n_p + 1} \sqrt{n_p + 2} \sqrt{S_p} \\ \langle i, n_p | a_p + a_p^+ | f, n_p - 2 \rangle = \sqrt{n_p} \sqrt{n_p - 1} \sqrt{S_p} \end{array} \right. \quad (1.42)$$

V.4 Formulation générale compacte du résultat

On développe maintenant le module au carré de l'expression

(1.36). La suite du calcul consistant pour l'essentiel à regrouper les termes de façon à obtenir la forme la plus compacte possible, et menant à des expressions parfois lourdes, nous l'explicitons dans les appendices (I.B, I.C et I.D), préférant ici nous concentrer sur le résultat.

Afin de mieux apprécier la dépendance de la probabilité en fonction des différents paramètres, il est usuel dans un premier temps de considérer que tous les modes q_p ont la même pulsation ω_p . Cela permet en outre de donner le résultat issu de l'appendice I.C sous une forme particulièrement compacte, pouvant être considérée comme une bonne approximation de l'expression exacte:

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} R(E_0) \left\{ \left(\langle A.G \rangle - \langle A \sqrt{S} \rangle \frac{E_0}{\langle S \rangle \hbar \omega} \right)^2 + \left(\langle A^2 \rangle - \frac{|\langle A \sqrt{S} \rangle|^2}{\langle S \rangle} \right) \sqrt{\left(\frac{E_0}{\langle S \rangle \hbar \omega} \right)^2 + 4n(n+1)} \right\} \quad (1.43)$$

Dans cette expression, E_0 est l'énergie d'ionisation, et $\langle \rangle$ signifie que l'on prend une moyenne des contributions de tous les modes normaux :

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle A.G \rangle = \sum_p A_p G_p \\ \langle S \rangle = \sum_p S_p \quad (\equiv S) \\ \langle A \sqrt{S} \rangle = \sum_p A_p \sqrt{S_p} \\ \langle A^2 \rangle = \sum_p A_p^2 \end{array} \right. \quad (1.44)$$

La partie exponentielle $R(E_0)$ est donnée par :

$$\hbar \omega R(E_0) = \sum_{k'} \delta(k' - \frac{E_0}{\hbar \omega}) \exp \left\{ - (2n+1) \cdot S + \frac{E_0}{2kT} \right\} I_{k'}(z) \quad (1.45)$$

où $z = 2S\sqrt{n(n+1)} = S/\sinh(\hbar\omega/2kT)$ et $I_{k'}(z)$ est la fonction de BESSEL modifiée d'ordre k' . Il convient également de remarquer que $R(E_0)$ est en fait la raie d'absorption optique lorsque celle-ci

est prise pour $h\nu=0$ (où ν est la fréquence de l'onde électromagnétique absorbée), telle qu'elle fut calculée par HUANG et RHYS [9] pour une unique fréquence de transition. Il est possible de déterminer $R(E_0)$ à partir de (1.45), mais il est plus judicieux d'utiliser une forme approchée de $I_{k'}$, [10], très pertinente dès lors que $\sqrt{k'^2 + z^2} \gg 1$ (condition toujours vérifiée pour les défauts profonds dans les semi-conducteurs) :

$$I_{k'}(z) \simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{(k'^2 + z^2)^{\frac{1}{4}}} \exp(\sqrt{k'^2 + z^2}) \left\{ \frac{z}{k' + \sqrt{k'^2 + z^2}} \right\}^{k'} \quad (1.46)$$

L'excellence de cette approximation est démontrée sur la figure 3, où nous comparons les valeurs exactes tabulées de la fonction de BESSEL modifiée [11] à celles calculées au moyen de la formule analytique (1.46), et ceci dans le pire cas, à savoir pour de petites valeurs de k' et z . En introduisant le résultat (1.46) dans l'équation (1.45), on obtient finalement :

$$R(E_0) = \frac{1}{\hbar\omega \sqrt{2\pi}} \left[\left(\frac{E_0}{\hbar\omega} \right)^2 + z^2 \right]^{-\frac{1}{4}} \times \exp \left\{ -(2n+1)S + \frac{E_0}{2kT} + \left[\left(\frac{E_0}{\hbar\omega} \right)^2 + z^2 \right]^{\frac{1}{2}} + \frac{E_0}{\hbar\omega} \sinh^{-1} \left(\frac{E_0}{\hbar\omega} \right) \right\} \quad (1.47)$$

Nous revenons maintenant au cas plus général où les pulsations ω_p montrent une dispersion non négligeable. Ce point fut analysé en détail par PASSLER et est repris en Annexe I.D. L'expression générale alors obtenue pour W a une structure similaire à l'expression (1.43), mais cette fois-ci en fonction d'une fréquence moyenne $\bar{\omega}$ définie par :

$$(\hbar\bar{\omega})^2 = \frac{\sum_p S_p (\hbar\omega_p)^3}{\sum_p S_p (\hbar\omega_p)} \quad (1.48)$$

On vérifie dans l'appendice I.D que si tous les ω_p dans la formule plus exacte de W donnée dans le même appendice sont pris égaux à $\bar{\omega}$, on retrouve l'équation (1.43), l'égalité (1.48) définissant donc la meilleure pulsation moyenne à utiliser.

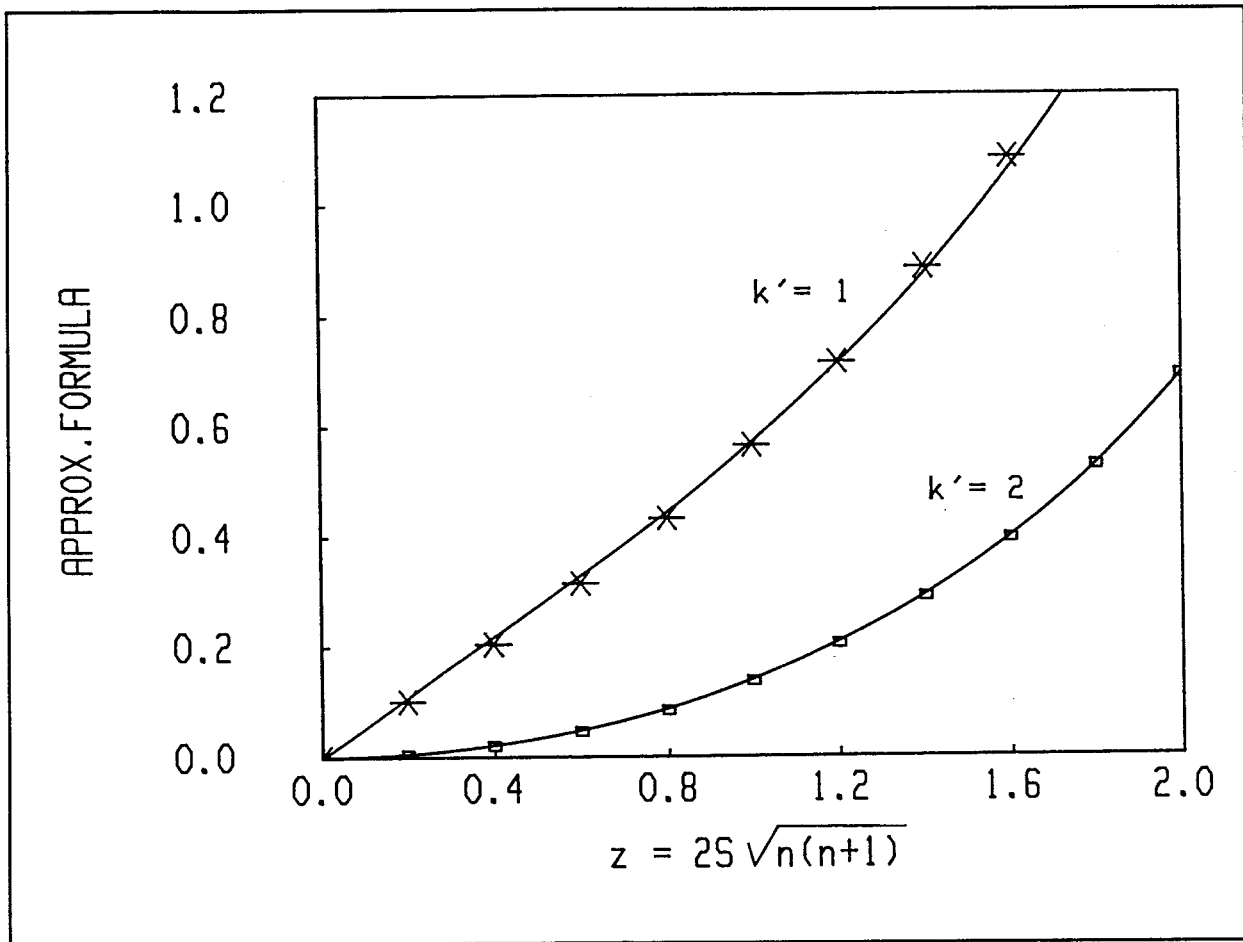


Figure 3: Approximation de la fonction de BESSEL modifiée $I_k(z)$ par la formule approchée pour $k'=1$ et $k'=2$

On peut donc mettre le coefficient de capture c sous la forme :

$$c = c_0 (\hbar\omega R(E_0)) \quad (1.49)$$

La partie exponentielle $\hbar\omega R(E_0)$ est la même que pour la probabilité de transition W , et on exprime le préfacteur c_0 en fonction de deux coefficients sans dimension α_1 et α_2 :

$$c_0 = \frac{2\pi\Omega}{\hbar^2\omega} \langle A^2 \rangle \left[\alpha_1 S \left(\alpha_2 - \frac{E_0}{S\hbar\omega} \right)^2 + (1 - \alpha_1) \left[\left(\frac{E_0}{S\hbar\omega} \right)^2 + \left(\frac{1}{\sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)} \right)^2 \right] \right] \quad (1.50)$$

$$\alpha_1 = \frac{(\langle A \sqrt{S} \rangle)^2}{\langle A^2 \rangle \cdot S} \quad (1.51)$$

$$\alpha_2 = \frac{\langle A.G \rangle}{\langle A \sqrt{S} \rangle} \quad (1.52)$$

Remarques concernant α_1 et α_2 :

- Dans le cas où les forces $V_{i,p}$ dans l'état initial sont toutes nulles (ce qui signifie que $Q=0$ constitue une position d'équilibre), nous avons $|G_p| = \sqrt{S_p}$ pour tout p . On en déduit alors que $\alpha_2 = 1$.

- S'il n'y a aucune dispersion sur les termes d'interaction electron-phonon, c'est à dire si tous les S_p sont égaux entre eux ainsi que tous les A_p , le coefficient $\alpha_1 = 1$, rendant le préfacteur complètement indépendant de la température.

VI. Discussion

VI.1 Moyenne thermique sur les états initiaux possibles

Nous n'avons jusqu'alors considéré que le coefficient de capture $c(E_0)$ résultant de transitions entre un extremum de la bande considéré (minimum pour les électrons de la bande de Conduction ou maximum pour les trous de la bande de Valence) et un niveau profond lié à un défaut localisé, dont l'énergie d'ionisation est E_0 . Afin d'être plus complet, nous devons tenir compte de la densité d'états $n(\epsilon)$ dans cette bande et de son remplissage. Ceci mène à prendre pour le coefficient de capture la moyenne suivante sur les états ϵ de la bande B :

$$\bar{c} = \frac{\int_B c(E_0 + \epsilon) n(\epsilon) \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) d\epsilon}{\int_B n(\epsilon) \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) d\epsilon} \quad (1.53)$$

où $\exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right)$ est la probabilité d'occupation d'un niveau situé à ϵ de l'extremum de la bande B. Dans l'approximation de la masse effective, $n(\epsilon) = C^+ \sqrt{\epsilon}$ pour un système tridimensionnel. Il serait fastidieux d'essayer de dériver une formule complètement analytique pour \bar{c} à partir des équations (1.49), (1.50) et (1.53). Nous pouvons cependant prévoir l'influence de ce moyennage sur les valeurs de \bar{c} . Le coefficient de capture $c(E_0 + \epsilon)$ est une fonction ayant son maximum autour de $E_0 + \epsilon \approx S\hbar\omega$ alors que $\sqrt{\epsilon} e^{-\epsilon/kT}$ est une fonction centrée autour de $\epsilon = \frac{kT}{2}$, soit très proche de l'extremum de la bande (à l'ambiante $\frac{kT}{2} \approx 13$ meV), ainsi que représenté pour diverses températures sur la figure 4.

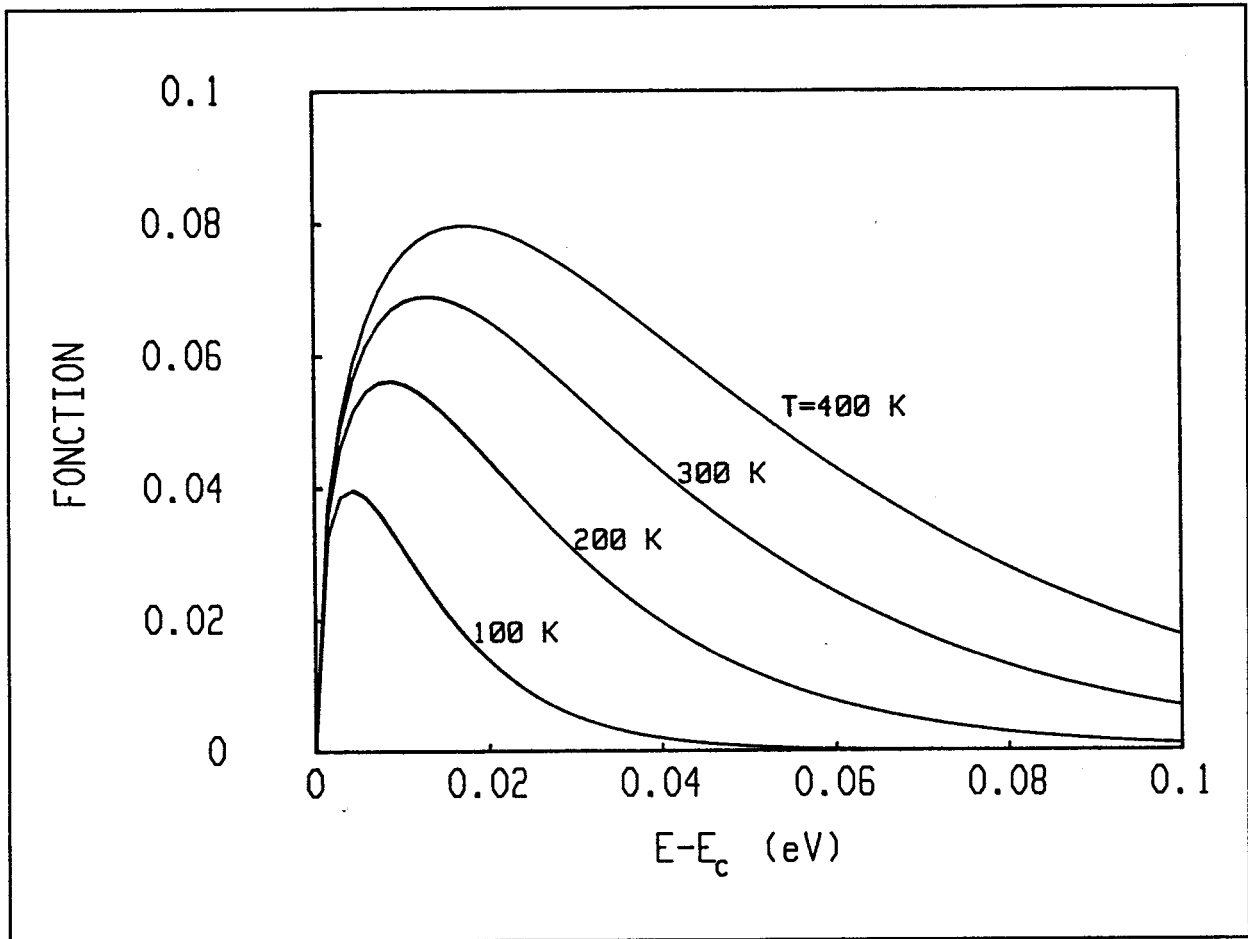


Figure 4: Fonction $\sqrt{\epsilon} e^{-\epsilon/kT}$ pour différentes températures

Ainsi, on peut distinguer sommairement 3 cas :

- si $E_0 \gg S\hbar\omega$, le maximum de $c(\epsilon)$ se situe hors de la bande; l'intégration changera certes l'amplitude du résultat, mais peu la dépendance en température. On peut alors prévoir que $\bar{c} < c(E_0)$.

- si $E_0 \simeq S\hbar\omega$, les maxima des deux fonctions se situant proches l'un de l'autre, l'influence de la température via la position du pic en $kT/2$ de $\sqrt{\epsilon} e^{-\epsilon/kT}$ est maximale et on prédit que c'est le cas où l'influence de l'intégration sur la dépendance en température du coefficient de capture est la plus forte.

si $E_0 \ll S\hbar\omega$, le maximum de $c(\epsilon)$ se situe loin à l'intérieur de la bande; comme $c(E_0 + \frac{kT}{2}) > c(E_0)$ dans ce cas, nous aurons $\bar{c} > c(E_0)$ et une faible influence de l'intégration sur le résultat.

Nous vérifions ces hypothèses en réalisant numériquement l'intégration et en comparant \bar{c} à $c(E_0)$ dans un cas typique ($E_0 = 0.3$ eV, $\hbar\omega = 10$ meV) pour diverses valeurs de S couvrant tous les cas évoqués ci-dessus (voir figure 5). On remarquera qu'en

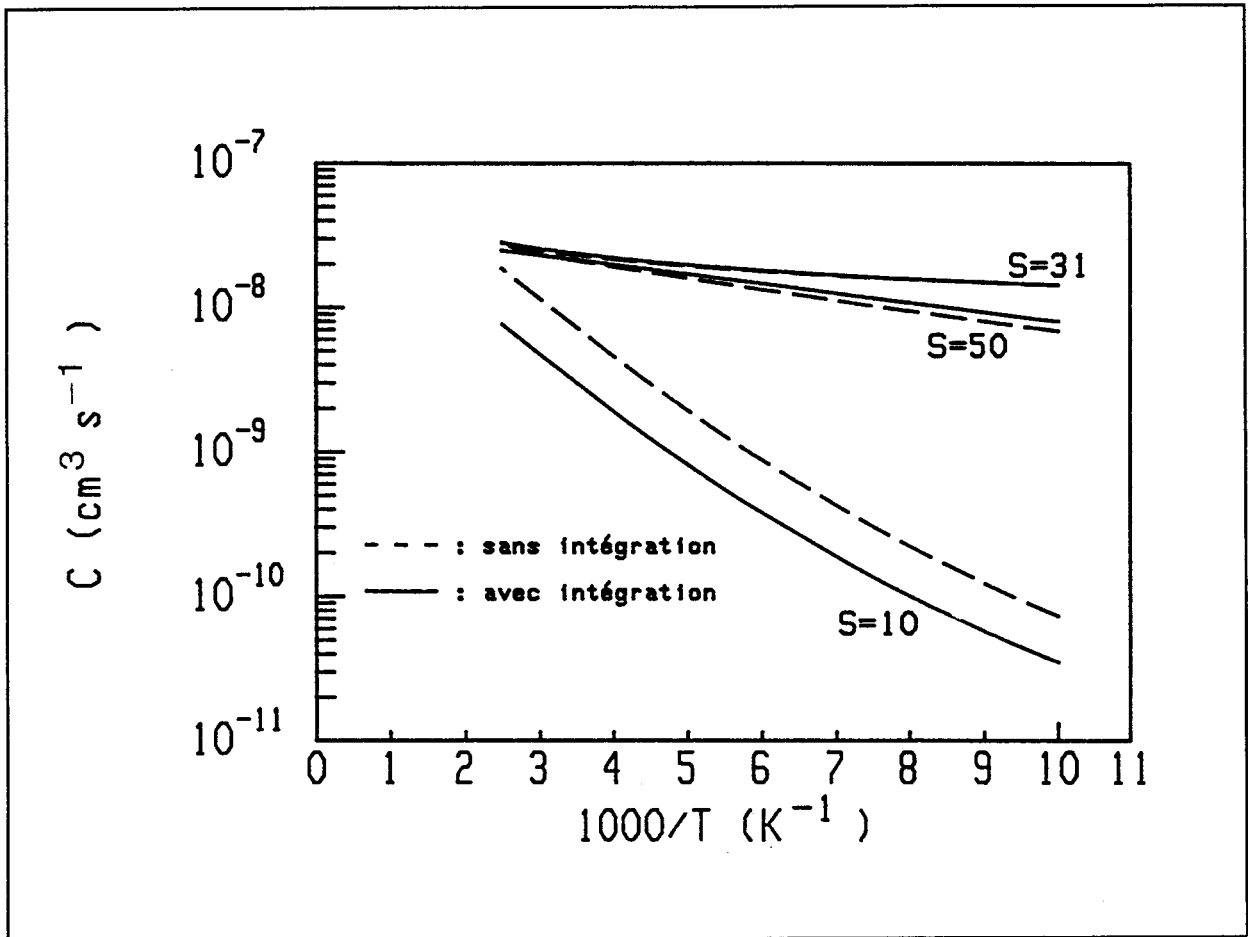


Figure 5: Effet de l'intégration sur le coefficient de capture

général, la dépendance en température de c semble peu affectée par le moyennage. Nous pouvons en déduire que la détermination des paramètres gouvernant cette dépendance par un ajustement des valeurs expérimentales de $c(T)$ au moyen de la formule théorique ne sera que peu sensible à ce moyennage.

VI.2 Comparaison au modèle de HENRY et LANG

VI.2.a Rappel du modèle de HENRY et LANG

HENRY et LANG [12,13] ont considéré le cas d'un porteur libre capturé par une impureté neutre. Dans ce modèle, la capture résulte du croisement entre un état de la particule presque libre et un état lié lorsque le réseau vibre, le défaut pouvant être représenté par un puits carré sphérique de potentiel. L'effet de l'interaction électron-réseau est alors simulé par un changement ΔV de la profondeur du puits (initialement prise comme étant égale à l'énergie d'ionisation du défaut) variant linéairement en fonction d'une coordonnée Q du réseau et gardant constante la

largeur du puits.

Ce modèle se place dans l'hypothèse adiabatique et dans le cadre de l'approximation de CONDON [14], permettant de factoriser l'élément de matrice électronique dans la règle d'or de FERMI, ce dernier étant considéré comme indépendant de Q . Le calcul mène alors à une forme de coefficient de capture directement proportionnelle à la raie d'absorption optique $f(h\nu)$ calculée par HUANG et RHYS [9] et définie par:

$$f(h\nu) = \overline{\sum_n \sum_{n'} \langle i, n | f, n' \rangle \delta(E_{i, n} - E_{f, n'} + h\nu)} \quad (1.54)$$

évidemment prise pour $h\nu=0$ dans le cas d'une capture non radiative :

$$c_{RL} = \mathcal{B} f(h\nu=0) \quad (1.55)$$

Le préfacteur \mathcal{B} est donné par :

$$\mathcal{B} = \frac{2\pi\Omega}{\hbar} |\langle i | \Delta V | f \rangle|^2 \quad (1.56)$$

et inclut l'élément de matrice électronique factorisé $\langle i | \Delta V | f \rangle$ couplant l'état initial délocalisé $|i\rangle$ à l'état final localisé $|f\rangle$ et qui est supposé dépendre fortement de la force du couplage entre le défaut et le réseau. Toute la dépendance thermique du coefficient de capture provient dans cette expression du terme $f(0)$ qui, dans la limite d'un fort couplage électron-phonon s'écrit:

$$f(0) = [4\pi S\hbar\omega kT^*]^{-1/2} \exp \left[- \frac{E_b}{kT^*} \right] \quad (1.57)$$

et revient à utiliser le concept de pseudo-température T^* définie par :

$$kT^* = \frac{\hbar\omega}{2} \coth \left[\frac{\hbar\omega}{2kT} \right] \quad (1.58)$$

la barrière énergétique E_b étant donnée par :

$$E_b = \frac{(E_0 - S\hbar\omega)^2}{4S\hbar\omega} \quad (1.59)$$

où S est le classique facteur de HUANG et RHYS et ω une pulsation moyenne alors mal définie. Il convient de noter que E_b représente

la barrière classique d'énergie, située juste à l'intersection des deux courbes sur le diagramme de configuration de la figure 1 (à condition de prendre comme origine des énergies le minimum de la courbe correspondant à l'état initial), c'est à dire le point où les énergies électroniques sont identiques pour les deux états de charge du défaut. Enfin, à haute température, ce qui signifie ici $kT \gg \hbar\omega/2$, T^* se ramène à la température T , et on retrouve alors la forme activée usuelle du coefficient de capture, l'activation thermique résultant de la simple barrière E_b .

VI.2.b Comparaison des deux modèles

Nous souhaitons préciser les conditions de validité du modèle de HENRY et LANG en montrant que notre formulation est plus générale (et inclut les résultats de ce modèle). A cette fin, nous recherchons les conditions pour lesquelles la formule (1.47) de $R(E_0)$ se ramène à celle donnée par HENRY et LANG pour $f(0)$.

On peut voir aisément que l'argument de l'exponentielle dans $R(E_0)$ est maximum lorsque $E_0 \approx S\hbar\omega$. L'idée vient donc de développer $R(E_0)$ au second ordre en fonction de $E_0 - S\hbar\omega$, ceci en supposant bien entendu que ce terme reste petit. Nous partons donc de l'équation (1.47), dont nous prenons le logarithme népérien $y = \ln(R(E_0))$:

$$y = \ln\left(\frac{1}{\hbar\omega\sqrt{2\pi}}\right) - \frac{1}{4} \ln(\nu^2 + z^2) - S \coth(x) + \nu x + (\nu^2 + z^2)^{1/2} - \nu \ln\left(\frac{\nu}{z} + \sqrt{\left(\frac{\nu}{z}\right)^2 + 1}\right) \quad (1.60)$$

avec les notations suivantes :

$$\begin{cases} x = \hbar\omega/2kT \\ \nu = E_0/\hbar\omega \\ z = S / \sinh(x) \end{cases}$$

Nous calculons les dérivées premières et secondes de y envers ν :

$$\begin{cases} \frac{dy}{d\nu} = -\frac{1}{2} \frac{\nu}{\nu^2 + z^2} + [\sinh^{-1}(S/z) - \sinh^{-1}(\nu/z)] \\ \frac{d^2y}{d\nu^2} = \frac{1}{2} \frac{\nu^2 - z^2}{(\nu^2 + z^2)^2} - \frac{1}{\sqrt{\nu^2 + z^2}} \end{cases} \quad (1.61)$$

En prenant ces termes pour $\nu=S$, on écrit le développement de y

comme :

$$\begin{aligned}
 y = \ln & \left(\frac{1}{\hbar\omega \sqrt{2\pi S \coth(x)}} \right) \\
 & - \frac{\tanh^2(x)}{2S} \quad (\nu - S) \\
 + & \left(\frac{1}{4S^2} \frac{1 - \frac{1}{\sinh^2(x)}}{\left[1 + \frac{1}{\sinh^2(x)} \right]^2} - \frac{1}{2S \coth(x)} \right) (\nu - S)^2
 \end{aligned} \quad (1.62)$$

Le terme d'ordre 0 et la deuxième partie du terme quadratique correspondent à l'expression donnée dans l'équation (1.57), démontrant que les résultats de HENRY et LANG sont inclus dans notre approche. Nous observons en outre que cette approximation n'est pas valide à basse température (quand x devient grand), car le terme du premier ordre n'est alors pas négligeable. C'est seulement lorsque $x \ll 1$, soit à haute température ($kT \gg \hbar\omega/2$) que par une linéarisation des fonctions hyperboliques et en négligeant x^2 devant x , on retrouve la limite à haute température de l'équation (1.47). On peut également signaler que plus S est grand, plus l'approximation de HENRY et LANG est valable. De tout ceci, on déduit les trois conditions de validité de la formule analytique simplifiée de HENRY et LANG :

$$\left\{ \begin{array}{l}
 1) \text{ forte valeur de } S : S \gg 1 \\
 2) \text{ haute température : } kT \gg \hbar\omega/2 \\
 3) E_0 - S\hbar\omega \ll S\hbar\omega
 \end{array} \right. \quad (1.63)$$

VI.2.c Simulation numérique

De façon à illustrer le propos précédent, nous avons tracé un jeu systématique de courbes comparant les deux modèles pour la variation du coefficient de capture c en fonction de la température. Nous avons pris arbitrairement $\hbar\omega = 20$ meV, mais cela ne change qualitativement rien aux résultats. Pour quatre valeurs du facteur de HUANG et RHYS allant du faible au fort couplage, nous avons fait varier le rapport $\frac{E_0}{\hbar\omega}$ et avons tracé c en fonction de $1000/T$. Aux deux modèles, on a ajouté les courbes asymptotiques du type $c_\infty \exp\left(-\frac{E_b}{kT}\right)$. Il est à noter que l'on a ajusté les préfacteurs c_∞ de la forme asymptotique et β du modèle de HENRY et LANG de façon que les courbes coïncident à haute température. Ces simulations représentées sur la figure 6 confirment l'analyse

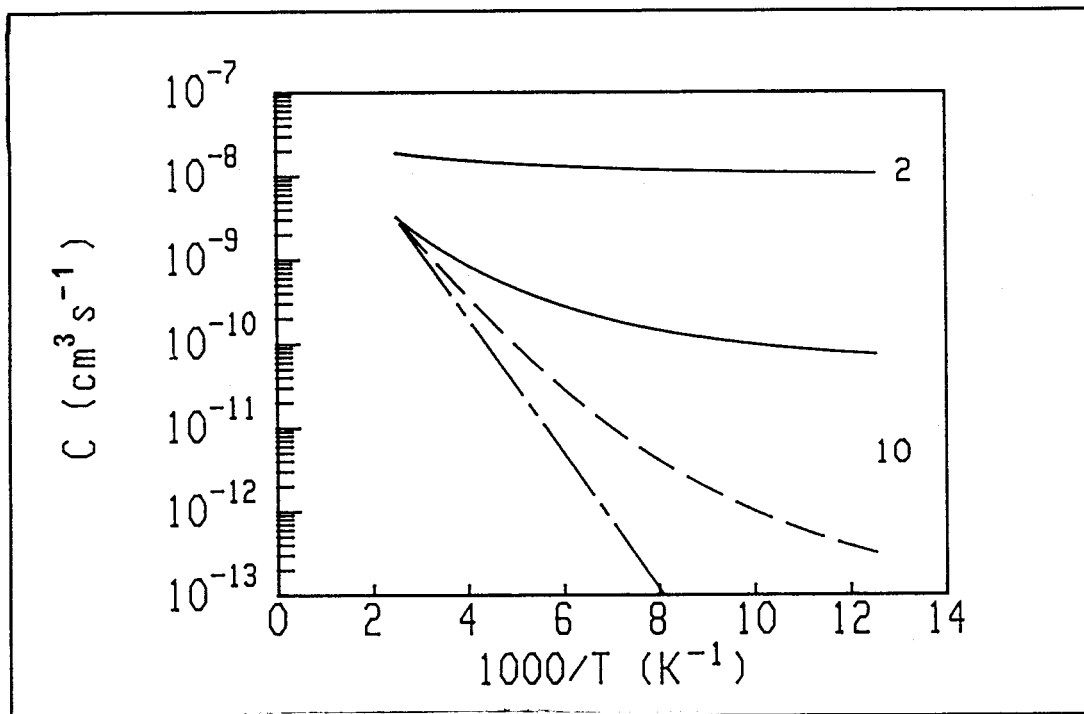


Figure 6.a: Comparaison de la dépendance en température du coefficient de capture pour les trois modèles proposés (modèle asymptotique --- , modèle de HENRY et LANG - - - et notre modèle - . - (ici cas $S=2$, le paramètre $E_0/k\omega$ est indiqué pour chaque ensemble de courbes).

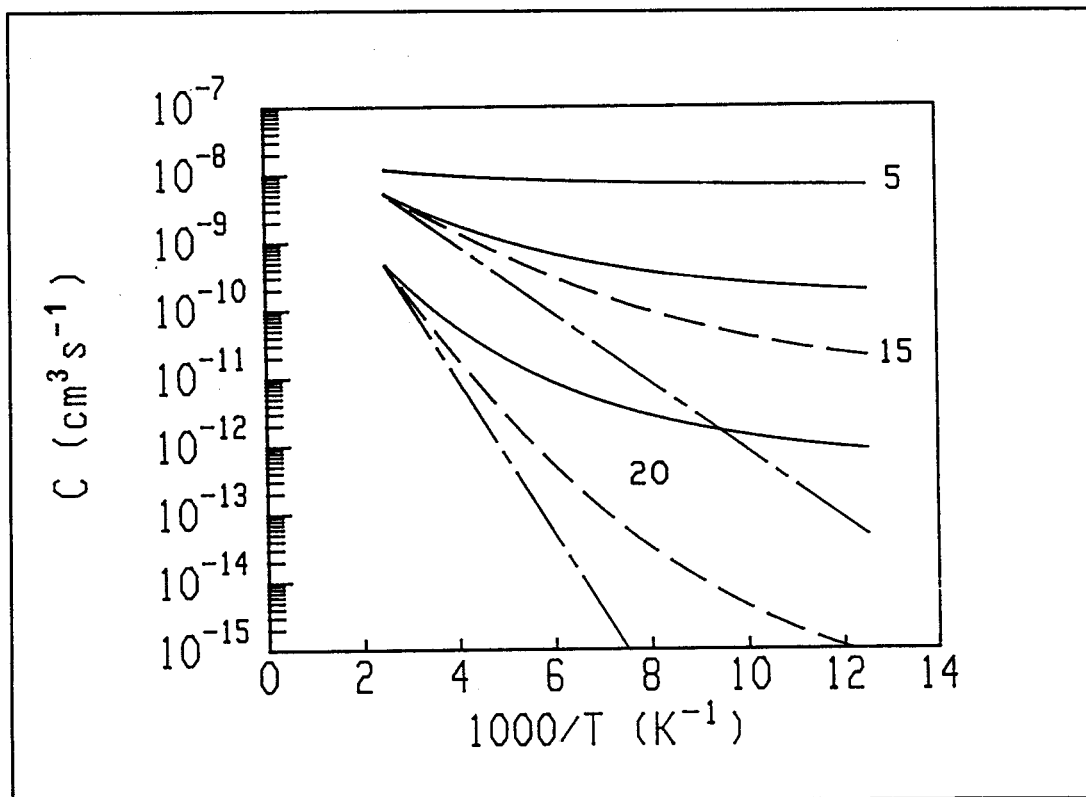


Figure 6.b: Cas $S=5$

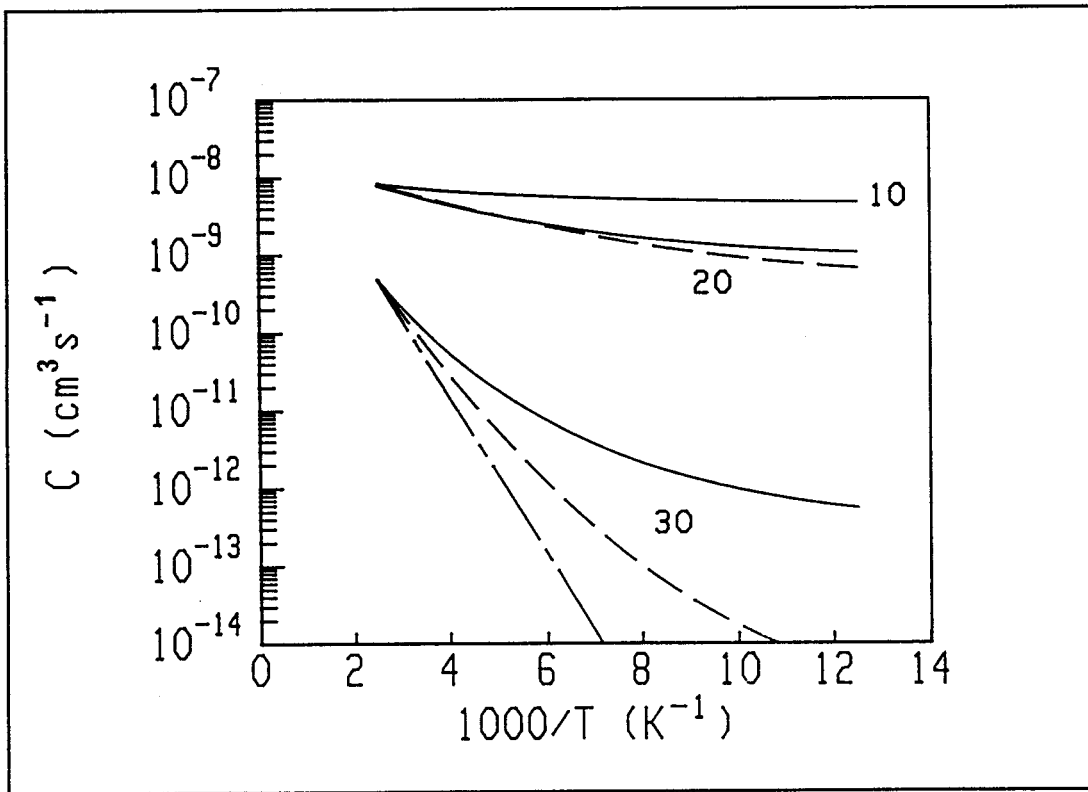


Figure 6.c: Cas S=10

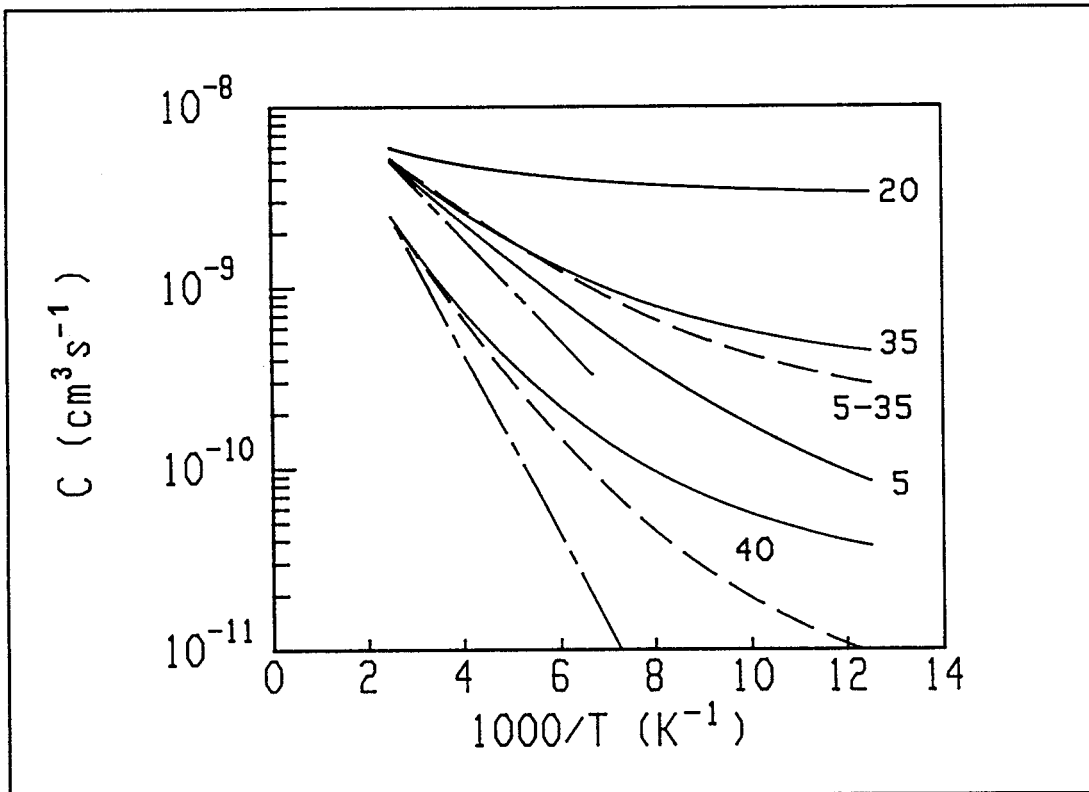


Figure 6.d: Cas S=20

précédente et les conditions de validité des modèles simplifiés. Par ailleurs elles rendent clair le fait qu'à basse température, la capture de porteurs libres ne peut plus être vue comme le franchissement thermique d'une simple barrière énergétique, mais doit résulter d'un processus tunnel beaucoup plus indépendant de la température et générant des coefficients de capture bien plus importants (quelques ordres de grandeurs dans certains cas).

VI.3 Exploitation de la dépendance expérimentale de la section de capture en fonction de la température

La dépendance en fonction de la température de la section de capture intervient dans l'interprétation de la D.L.T.S. (Deep Level Transient Spectroscopy) [15], qui est basée sur le jeu d'équations différentielles donné au paragraphe III. Cette expérience permet par une analyse spectroscopique des transitoires électriques liés à l'émission des porteurs piégés sur les défauts, de connaître pour différentes températures la valeur du taux d'émission g qui peut s'écrire dans le cas d'électrons :

$$g_e = \gamma c_e N_c \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) \quad (1.64)$$

γ est un facteur de dégénérescence et N_c la densité effective d'états de la bande de conduction (on considère là le cas des électrons), proportionnelle à $T^{3/2}$. Ainsi, si la dépendance en température du coefficient de capture est connue autour de la température des pics D.L.T.S., il est possible de remonter à l'énergie d'ionisation E_0 . La connaissance de cette dépendance n'est cependant nécessaire que sur la plage de température de la mesure des pics D.L.T.S., qui est très réduite dans le cas où on utilise comme filtre corrélateur une détection synchrone double phase ($\approx 20^\circ\text{K}$). Sur une plage aussi réduite, ajuster les points expérimentaux de $c(T)$ par la forme usuelle $c_\infty \exp(-\frac{E_b^*}{kT})$ reste une approximation tout à fait valable. Il convient de signaler par ailleurs que toute forme (polynômiale ou autre) prise pour reproduire $c(T)$, pourvu qu'elle ajuste correctement les points expérimentaux, mènerait à des valeurs correctes pour E_0 . Il est cependant fondamental de noter deux points:

- on ne doit pas extrapoler en température les valeurs de $c(T)$ au moyen des formules simplifiées avec les valeurs obtenues pour E_b^* et c_∞ sur une plage réduite.
- la pente E_b^* de $\ln[\sigma(T)]$ en fonction de $1/kT$ n'est en

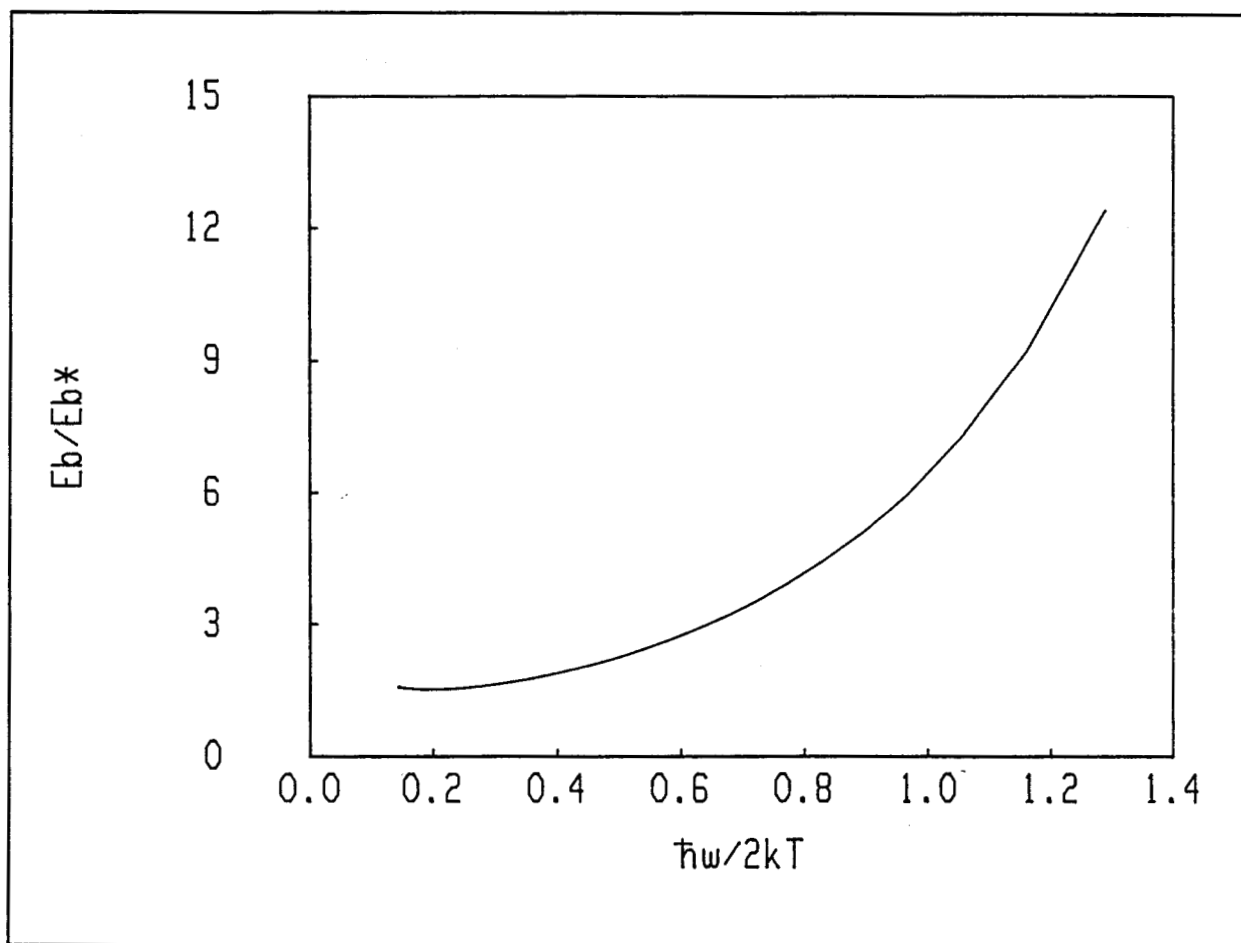


Figure 7: Rapport E_b/E_b^* dans le cas $E_0=0.3$ eV, $S=10$ et $\hbar\omega=10$ meV

général pas égale à l'énergie E_b définie par l'équation (1.59), sauf si les conditions spécifiées en (1.63) sont respectées.

Ces deux points sont clairement démontrés par le jeu systématique de courbes de la figure 6. Pour illustrer que E_b^* ne peut en général pas se ramener à E_b , on reporte sur la figure 7 le rapport entre la pente de $\ln[\sigma(T)]$ en fonction de $1/kT$ et E_b dans un cas typique ($E_0 = 0.3$ eV, $S=10$, $\hbar\omega=10$ meV). On remarque que l'erreur dépend fortement de la température, décroît lorsque la température augmente, mais peut atteindre un facteur 10. Il est donc évident que la mesure de E_b^* sur une petite gamme de température, ce qui est le cas de la majorité des études, ne peut en général pas mener aux paramètres physiques que sont E_b et $S\hbar\omega$. Seul un ajustement à l'aide de la formule complète sur une large gamme de température permet d'accéder à ces paramètres physiques.

VI.4 Application aux défauts EL2, E3, A et B dans GaAs

HENRY et LANG [12,13] ont relevé, par une analyse spectroscopique des transitoires de capture et d'émission, la dépendance en température de la section de capture pour de nombreux défauts, et l'ont ajustée par leur modèle. Nous avons repris cette interprétation par le modèle plus complet et, à l'aide d'une classique méthode des moindres carrés, nous avons ajusté par la formule (1.49) la variation expérimentale de la section de capture σ de quatre défauts connus dans GaAs : le défaut natif EL2, le défaut d'irradiation E3 et les centres A et B. Il est par exemple clair dans le cas du centre B qu'une simple barrière énergétique ne peut reproduire le "coude" observé autour de $1000/T=5$ sur la courbe expérimentale. Les paramètres de l'ajustement sont α_1 , α_2 , $\langle A^2 \rangle$, E_0 , S et $\hbar\omega$. Dans presque tous les cas, les paramètres sans dimension α_1 et α_2 n'influencent pas la dépendance en température mais modifient uniquement le paramètre d'amplitude, dont le rôle est ici joué par $\langle A^2 \rangle$, ce qui nous autorise à choisir arbitrairement $\alpha_1=0.5$ et $\alpha_2=1$ (voir paragraphe V.4). Comme nous l'avons vu, l'énergie d'ionisation E_0 peut être connue directement par D.L.T.S. pourvu que la dépendance en température du coefficient de capture autour de la température des pics soit prise en compte. Nous la considérerons de ce fait comme un paramètre connu. La forme de la courbe dépend essentiellement du couple $(S, \hbar\omega)$, et le point délicat réside dans le choix de la fréquence moyenne ω . En effet, changer $\hbar\omega$ de 34 à 10 meV ne conserve pas constant le résultat pour $S\hbar\omega$, contrairement au cas de la théorie simplifiée. De fait la sensibilité de l'ajustement est bien plus grande à la valeur de $\hbar\omega$ lorsqu'on dispose de points sur une large plage de température et que les points ne s'alignent pas sur la courbe en $\text{Log}(\sigma(T))$. Néanmoins, le point nouveau et important est que notre formulation du coefficient de capture permet la détermination de S et $\hbar\omega$, leurs influences respectives pouvant être décorréliées, surtout à basse température. On reporte dans la table 1 les valeurs issues de l'ajustement, dont l'excellence est montrée sur la figure 8, et nous les comparons aux résultats obtenus précédemment par divers auteurs:

défaut	E_0 (eV)	$\hbar\omega$ (meV)	S	$S\hbar\omega$ (meV)	$S\hbar\omega$ (meV) résultats	$\hbar\omega$ (meV) précédents
EL2	0.73	12.2	26.4	322	20-150	15-25 [16]
E3	0.3	10.5	9.2	97	85-135	8-13 [16]
A	1.05	13.4	48.6	651	-	-
B	0.72	29.5	3.2	94	201	34 [13]

Table 1 : Résultats des ajustements pour S et $\hbar\omega$

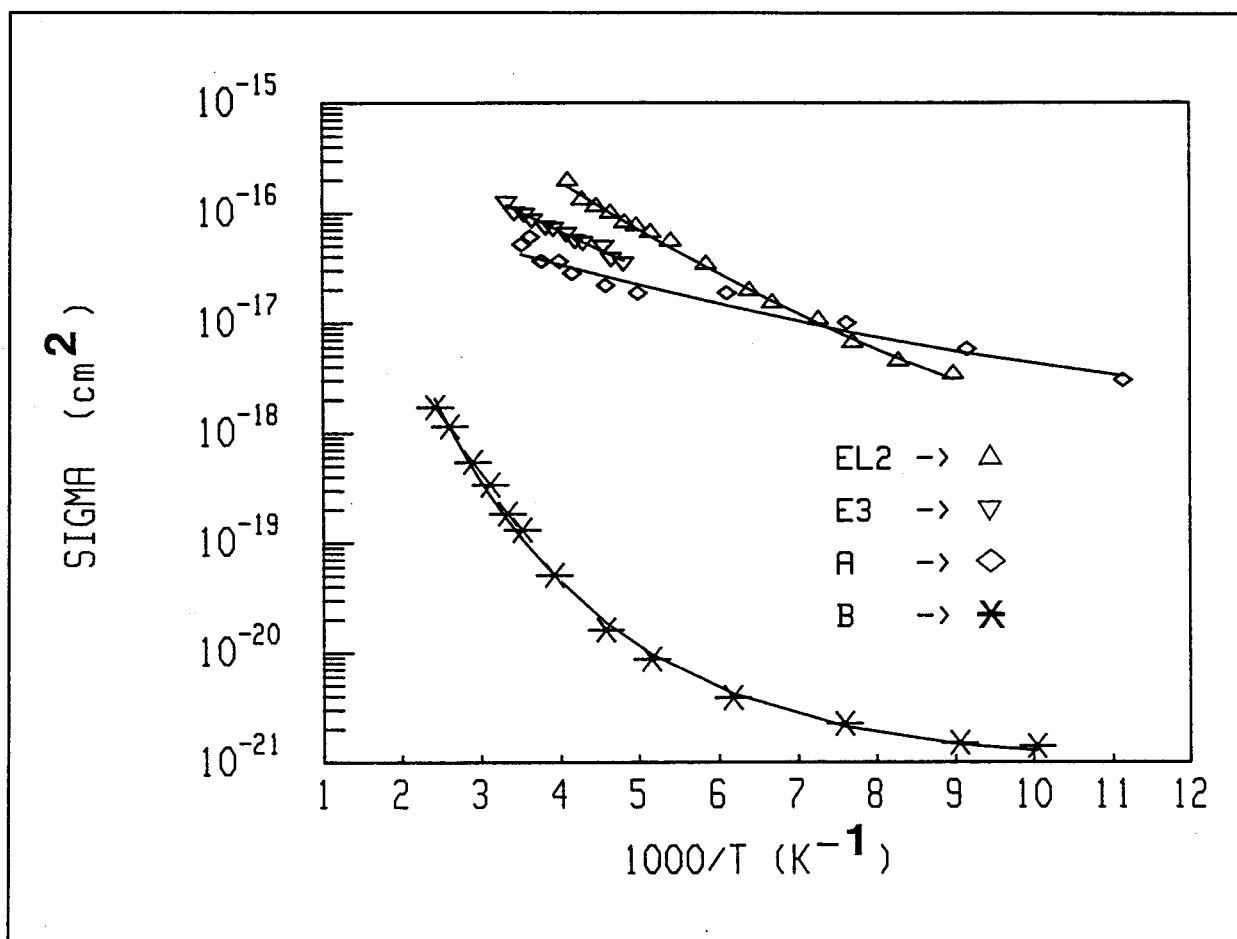


Figure 8: Ajustement des points expérimentaux à l'aide de notre modèle plus complet de section de capture

Les courbes prouvent que notre formulation ajuste correctement les variations thermiques pourtant fort différentes des coefficients de capture des quatre défauts étudiés, et ceci sur toute la gamme de température. La comparaison aux résultats précédents montre un bon accord uniquement dans le cas du défaut d'irradiation E3. La plus forte énergie de phonon trouvée dans le cas du centre B ($\hbar\omega = 29.5$ meV) que dans les autres cas indique qu'il pourrait s'agir d'une impureté de masse atomique petite comparée à celle de GaAs, puisque EL2 et E3 sont connus pour être des défauts de structure du cristal. Ceci est un exemple du type de renseignements que l'on peut tirer de ces ajustements en ce qui concerne la physique et la nature des défauts étudiés.

VII. CONCLUSION

En conclusion, nous avons montré que l'utilisation d'une forme simplement activée thermiquement menait à des erreurs

substantielles dans la détermination des paramètres physiques des défauts. Notre approche plus complète et basée sur des hypothèses moins restrictives permet de reproduire la variation des coefficients de capture sur toute la plage de température concernée, mais un grand soin doit encore être apporté dans le choix des paramètres ajustables afin de rester cohérent avec l'ensemble des données connues du défaut étudié. Notre expression de la section de capture se place dans le cadre de l'approximation statique dont on démontre qu'elle est équivalente à l'approche adiabatique classique au 1^{er} ordre en perturbation, mais permet l'obtention d'une formule analytique compacte. La formule générale de σ dépend de paramètres du défaut tels que l'énergie d'ionisation ou les éléments de matrice du couplage électron-phonon. L'obtention de valeurs numériques requiert donc de particulariser le calcul pour déterminer ces quantités à partir d'un modèle microscopique du défaut. Ceci sera réalisé au chapitre 2 pour la liaison pendante de silicium.

APPENDICE I.AEquivalence entre les approximations statiques et adiabatiques

Nous reprenons le calcul de la probabilité de transition W à partir de la matrice (1.22) représentant l'hamiltonien monoélectronique $h(x,X)$ dans la base constituée d'un état initial $|\varphi_i\rangle$ et d'un état final $|\varphi_f\rangle$ de l'hamiltonien électronique d'ordre 0 (h_0), matrice que nous réécrivons :

$$\begin{bmatrix} \lambda_i & \mu \\ \mu^* & \lambda_f \end{bmatrix} \quad (\text{A.1})$$

$$\text{où : } \begin{cases} \lambda_i = \varepsilon_i + \langle \varphi_i | h_1 + h_2 | \varphi_i \rangle \\ \lambda_f = \varepsilon_f + \langle \varphi_f | h_1 + h_2 | \varphi_f \rangle \\ \mu = \langle \varphi_i | h_1 | \varphi_f \rangle \end{cases}$$

Les états électroniques adiabatiques $|\psi'_i\rangle$ et $|\psi'_f\rangle$ sont les solutions de cette matrice, qui au premier ordre en perturbations en fonction du terme diagonal, sont égales à :

$$\begin{cases} |\psi'_i\rangle = |\varphi_i\rangle + \frac{\langle \varphi_f | h_1 | \varphi_i \rangle}{\varepsilon_i - \varepsilon_f + \langle \varphi_i | h_1 | \varphi_i \rangle - \langle \varphi_f | h_1 | \varphi_f \rangle} |\varphi_f\rangle \\ |\psi'_f\rangle = |\varphi_f\rangle - \frac{\langle \varphi_i | h_1 | \varphi_f \rangle}{\varepsilon_i - \varepsilon_f + \langle \varphi_i | h_1 | \varphi_i \rangle - \langle \varphi_f | h_1 | \varphi_f \rangle} |\varphi_i\rangle \end{cases} \quad (\text{A.2})$$

Nous avons en fait dans ces expressions intégré dans l'Hamiltonien d'ordre 0, le terme électron-phonon diagonal h_1^d défini par :

$$h_1^d = \sum_{\alpha=i,f} |\varphi_\alpha\rangle \langle \varphi_\alpha | h_1 | \varphi_\alpha \rangle \langle \varphi_\alpha | \quad (\text{A.3})$$

En effet, ajouter h_1^d à h_0 ne modifie pas les fonctions d'onde d'ordre 0 $|\varphi_\alpha\rangle$ puisque :

$$(h_0 + h_1^d) |\varphi_\alpha\rangle = (\varepsilon_\alpha + \langle \varphi_\alpha | h_1 | \varphi_\alpha \rangle) |\varphi_\alpha\rangle \quad (\text{A.4})$$

La perturbation est alors constituée au premier ordre du terme non-diagonal h_1^{nd} :

$$h_1^{nd} = \sum_{\alpha \neq \alpha'} \sum_{\alpha = i, f} |\varphi_\alpha\rangle \langle \varphi_\alpha | h_1 | \varphi_{\alpha'} \rangle \langle \varphi_{\alpha'} | \quad (\text{A.5})$$

L'approximation dite "de CONDON" [14], consisterait à ne retenir que le terme $\varepsilon_i - \varepsilon_f$ dans le dénominateur des équations (A.2). Ainsi, les fonctions définies par (A.2) sont-elles des solutions adiabatiques dites "non-CONDON". De fait, ainsi qu'analysé en détail dans la réf.[5], les traitements CONDON et non-CONDON de l'approximation adiabatique mènent à des résultats différant de plusieurs ordres de grandeur. HUANG montre que l'approximation de CONDON recèle une contradiction interne fondamentale, incompatible avec l'obtention de valeurs correctes pour les coefficients de capture. Au contraire, des calculs adiabatiques "non-CONDON" [18,19,20] fournissent des valeurs plus élevées d'un facteur P^2 [18,19] ou $(P/2)^2$ [20], plus en accord avec les résultats expérimentaux (centre B dans GaAs [20]), où P représente le nombre de phonons requis pour compenser la différence d'énergie électronique entre l'état initial et l'état final. Afin de justifier notre calcul, qui se place dans le cadre statique, nous allons maintenant prouver que la probabilité de transition W^a (adiabatique non-CONDON) utilisant les fonctions électroniques ψ'_i et ψ'_f , est au premier ordre en perturbations identique à celle du calcul statique (voir équation (1.27)):

$$W^a = \frac{2\pi}{\hbar} \overline{\sum_n \sum_{n'}} \left| \langle \chi_{i,n} \psi'_i | T_N + h(x,X) | \psi'_f \chi_{f,n} \rangle \right|^2 \delta(E_{i,n} - E_{f,n'}) \quad (\text{A.6})$$

Les parties vibratoires $|\chi_{i,n}\rangle$ et $|\chi_{f,n'}\rangle$ des fonctions d'onde totales sont les solutions de la même équation que dans le cas statique (voir équation (1.24)):

$$[T_N + \varepsilon_\alpha + \langle \varphi_\alpha | h_1 + h_2 | \varphi_\alpha \rangle] |\chi_{\alpha,n}\rangle = E_{\alpha,n} |\chi_{\alpha,n}\rangle \quad (\text{A.7})$$

Les fonctions $|\psi'_\alpha\rangle$ étant au premier ordre en perturbations les fonctions propres de $h(x,X)$, nous pouvons réécrire W^a sous la forme :

$$W^a = \frac{2\pi}{\hbar} \overline{\sum_n \sum_{n'}} \left| \langle \chi_{i,n} \psi'_i | T_N | \psi'_f \chi_{f,n'} \rangle \right|^2 \delta(E_{i,n} - E_{f,n'}) \quad (\text{A.8})$$

Faisant l'hypothèse usuelle que les termes quadratiques sont égaux ($\langle \varphi_i | h_2 | \varphi_i \rangle = \langle \varphi_f | h_2 | \varphi_f \rangle$), et en utilisant les définitions (A.2) des fonctions d'onde électroniques, nous pouvons alors écrire l'élément de matrice M^a intervenant dans le module au carré de

l'équation (A.8) comme:

$$M^a = \langle \chi_{i,n} | \left[T_N, \frac{\mu}{\lambda_i - \lambda_f} \right] | \chi_{f,n'} \rangle \quad (\text{A.9})$$

Nous développons M^a comme la somme de deux termes :

$$\begin{aligned} M^a = & \langle \chi_{i,n} | (T_N + \lambda_i) \frac{\mu}{\lambda_i - \lambda_f} - \frac{\mu}{\lambda_i - \lambda_f} (T_N + \lambda_f) | \chi_{f,n'} \rangle \\ & + \langle \chi_{i,n} | - \frac{\lambda_i \mu}{\lambda_i - \lambda_f} + \frac{\lambda_f \mu}{\lambda_i - \lambda_f} | \chi_{f,n'} \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

D'après l'équation (A.7), le premier terme se résume à $\langle \chi_{i,n} | \frac{\mu}{\lambda_i - \lambda_f} | \chi_{f,n'} \rangle \cdot (E_{i,n} - E_{f,n'})$ et le second terme à $\langle \chi_{i,n} | -\mu | \chi_{f,n'} \rangle$. En reportant ces résultats dans l'expression générale de W^a et en tenant compte de l'égalité $E_{i,n} = E_{f,n'}$, imposée par la fonction delta, traduisant la conservation de l'énergie totale, nous obtenons :

$$W^a = \frac{2\pi}{\hbar} \overline{\sum_n \sum_{n'}} |\langle \chi_{i,n} \varphi_i | h_1 | \varphi_f \chi_{f,n'} \rangle|^2 \delta(E_{i,n} - E_{f,n'}) \quad (\text{A.11})$$

Cette expression, valable au premier ordre en perturbations, est strictement identique à celle obtenue dans le cas statique dans l'équation (1.27).

APPENDICE I.BFormulation générale des facteurs de recouvrement

Dans le développement du module au carré $\left| \sum_p o_p \right|^2$ intervenant dans la formule (1.36), nous devons considérer deux termes correspondant à la partie diagonale et la partie non-diagonale de ce dernier. Ceci mène à :

$$\begin{aligned}
 \mathcal{W}(\lambda) = & \frac{2\pi}{\hbar} \exp[i\lambda E_0] \overline{\sum_n} \sum_{n'} \left\{ \sum_p |A_p|^2 \left| \langle n_p | a_p + a'_p | n'_p \rangle \right|^2 \right. \\
 & \times \exp[i\lambda(n_p - n'_p)\hbar\omega_p] \prod_{l \neq p} \left| \langle n_l | n'_l \rangle \right|^2 \exp[i\lambda(n_l - n'_l)\hbar\omega_l] \\
 + & \sum_{p, p', p \neq p'} A_p^* A_{p'} \langle n_p | a_p + a'_p | n'_p \rangle^* \langle n_p | n'_p \rangle \exp[i\lambda(n_p - n'_p)\hbar\omega_p] \quad (B.1) \\
 & \times \langle n_{p'} | a_{p'} + a'_{p'} | n'_{p'} \rangle \langle n_{p'} | n'_{p'} \rangle^* \exp[i\lambda(n_{p'} - n'_{p'})\hbar\omega_{p'}] \\
 & \left. \times \prod_{l \neq p, p'} \left| \langle n_l | n'_l \rangle \right|^2 \exp[i\lambda(n_l - n'_l)\hbar\omega_l] \right\}
 \end{aligned}$$

Ici, la somme sur n' couvre les sommes sur n'_p , n'_l , et n'_1 et peut être intervertie avec les symboles "produit". Dans le même esprit, $\overline{\sum_n}$ inclut les moyennes sur n_p , n_l , et n_1 . Nous évaluons tout d'abord les quantités F définies par :

$$F = \prod_1 \overline{\sum_{n_1}} \sum_{n'_1} \left| \langle n_1 | n'_1 \rangle \right|^2 \exp [i\lambda(n_1 - n'_1)\hbar\omega_1] \quad (B.2)$$

en utilisant les expressions de $\left| \langle n_1 | n'_1 \rangle \right|^2$ données par les relations (1.42).

Ne devant retenir que les termes du premier ordre en S_1 (puisque'ils sont d'ordre $\frac{1}{N}$ et leur somme donne une valeur finie), la quantité F se réduit à :

$$F(\lambda) = 1 - \sum_1 S_1 \left[(2\bar{n}_1 + 1) - (\bar{n}_1 + 1)\exp(-i\lambda\hbar\omega_1) - \bar{n}_1 \exp(i\lambda\hbar\omega_1) \right] \quad (B.3)$$

où les \bar{n}_1 sont les moyennes thermiques des n_1 i.e. :

$$\bar{n}_1 = \frac{1}{\exp \left[\frac{\hbar\omega_1}{kT} \right] - 1} \quad (\text{B.4})$$

Nous pouvons noter qu'exclure un terme $l=p$ ou deux termes $l=p$ et p' des produits ou des sommes ne change pas la valeur de $F(\lambda)$ puisque ces termes sont d'ordre $\frac{1}{N}$. Nous pouvons donc factoriser $F(\lambda)$ et évaluer à partir des relations (1.42) à l'ordre $\frac{1}{N}$ les éléments de matrice contenus dans l'équation (B.1) :

$$\left[\begin{aligned} \mathcal{W}F(\lambda) &= \frac{2\pi}{\hbar} F(\lambda) \exp[i\lambda E_0] \times \\ &\left\{ \sum_p |A_p|^2 \left[(\bar{n}_p + 1) \exp(-i\hbar\lambda\omega_p) + \bar{n}_p \exp(i\hbar\lambda\omega_p) \right] \right. \\ &+ \sum_{p,p'} A_p^* A_{p'} \\ &\times \left[G_p - \sqrt{S_p} (\bar{n}_p + 1) \exp(-i\lambda\hbar\omega_p) + \sqrt{S_p} \bar{n}_p \exp(i\lambda\hbar\omega_p) \right] \\ &\left. \times \left[G_{p'} - \sqrt{S_{p'}} (\bar{n}_{p'} + 1) \exp(-i\lambda\hbar\omega_{p'}) + \sqrt{S_{p'}} \bar{n}_{p'} \exp(i\lambda\hbar\omega_{p'}) \right] \right\} \end{aligned} \right. \quad (\text{B.5})$$

Dans cette expression, $F(\lambda)$ donné par (B.3) peut être réécrit à l'ordre $\frac{1}{N}$ comme :

$$F(\lambda) = \exp \left[- \sum_1 S_1 \left\{ (2\bar{n}_1 + 1) - (\bar{n}_1 + 1) \exp(-i\lambda\hbar\omega_1) - \bar{n}_1 \exp(i\lambda\hbar\omega_1) \right\} \right] \quad (\text{B.6})$$

W est donné, comme discuté dans le texte, par la transformée de FOURIER $\mathcal{W}(E=0)$. Si, comme reporté par plusieurs auteurs [4,17], nous introduisons la fonction auxiliaire :

$$R(E) = \frac{1}{2\pi} \int F(\lambda) \exp(i\lambda E) d\lambda \quad (\text{B.7})$$

il est simple de voir que W est donné par une combinaison de fonctions $R(E_0)$ et $R(E_0 + \Delta E)$ où ΔE est une combinaison de $\mp\hbar\omega_p$ et $\mp\hbar\omega_{p'}$.

Nous ne reproduirons pas ici cette longue expression et préférons discuter dans le prochain Appendice comment en tirer une forme compacte pour W .

APPENDICE I.CFacteurs de recouvrement dans le cas non-dispersif

Afin de dériver une expression compacte de W , nous ferons, dans un premier temps, l'approximation que tous les $\hbar\omega_p$ sont égaux à une quantité moyenne $\hbar\omega$ et tous les \bar{n}_p à une valeur commune \bar{n} . Alors, l'équation (B.5) se simplifie et nous pouvons écrire directement W sous la forme:

$$\begin{aligned}
 \frac{\hbar}{2\pi} W = & \sum_p |A_p|^2 \left[(\bar{n}+1) R(E_0 - \hbar\omega) + \bar{n} R(E_0 + \hbar\omega) \right] \\
 & + \left[\left| \sum_p A_p G_p \right|^2 - 2 \bar{n}(\bar{n}+1) \left| \sum_p A_p \sqrt{S_p} \right|^2 \right] R(E_0) \\
 & - 2(\bar{n}+1) \left(\sum_p A_p G_p \right) \left(\sum_p A_p \sqrt{S_p} \right) R(E_0 - \hbar\omega) \quad (C.1) \\
 & + 2\bar{n} \left(\sum_p A_p G_p \right) \left(\sum_p A_p \sqrt{S_p} \right) R(E_0 + \hbar\omega) \\
 & + (\bar{n}+1)^2 \left| \sum_p A_p \sqrt{S_p} \right|^2 R(E_0 - 2\hbar\omega) \\
 & + \bar{n}^2 \left| \sum_p A_p \sqrt{S_p} \right|^2 R(E_0 + 2\hbar\omega)
 \end{aligned}$$

Dans ce cas non-dispersif, la fonction $F(\lambda)$ définie par (B.6) peut se réécrire :

$$F(\lambda) = \exp \left[- (2\bar{n} + 1) S + z \cos \left(\hbar\omega \left(\lambda + \frac{i}{2kT} \right) \right) \right] \quad (C.2)$$

avec z défini comme :

$$z = 2 S \sqrt{\bar{n}(\bar{n}+1)} \quad (C.3)$$

Nous cherchons maintenant à trouver un développement des fonctions de génération $R(E)$ à l'aide des fonctions de BESSEL modifiées. Pour ce faire, nous écrivons :

$$R(E) = \exp[-(2\bar{n}+1)S] \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[z \cos\left(\hbar\omega\left(\lambda + \frac{i}{2kT}\right)\right) + i\lambda E\right] d\lambda \quad (C.4)$$

puis, par le changement de variable $u = -\hbar\omega\left(\frac{i}{2kT} + \lambda\right)$:

$$\hbar\omega R(E) = \exp\left[-(2\bar{n}+1)S + \frac{E}{2kT}\right] \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[z \cos(u) - \frac{iEu}{\hbar\omega}\right] du \quad (C.5)$$

L'intégrale s'exprime comme une somme infinie de fonctions de BESSEL modifiées $I_k(z)$ [10], menant à :

$$\hbar\omega R(E) = \exp\left[-(2\bar{n}+1)S + \frac{E}{2kT}\right] \sum_{k'=-\infty}^{+\infty} \delta\left(k' - \frac{E}{\hbar\omega}\right) I_{k'}(z) \quad (C.6)$$

Cette expression nous permet d'exprimer W sous la forme suivante, usant du fait que $\exp\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) = \sqrt{\frac{\bar{n}+1}{\bar{n}}}$ et que $\sqrt{\bar{n}(\bar{n}+1)} = \frac{z}{2S}$:

$$\frac{\hbar^2\omega}{2\pi} W = \exp\left[(2\bar{n}+1)S + \frac{E_0}{2kT}\right] \sum_{k'=-\infty}^{+\infty} \delta\left(k' - \frac{E_0}{\hbar\omega}\right) [TD_k + TND_k] \quad (C.7)$$

où TD_k et TND_k reproduisent les termes diagonaux et non-diagonaux dans l'équation (C.1) :

$$TD_k = \sum_p |A_p|^2 \frac{z}{2S} \left(I_{k-1}(z) + I_{k+1}(z) \right) \quad (C.71)$$

$$\begin{aligned} TND_k = & \left\{ \left| \sum_p A_p G_p \right|^2 - \frac{z^2}{2S^2} \left| \sum_p A_p \sqrt{S_p} \right|^2 \right\} I_k \\ & + 2 \frac{z}{2S} \left\{ \sum_p A_p \sqrt{S_p} \right\} \left\{ \sum_p A_p G_p \right\} (I_{k+1} - I_{k-1}) \\ & + \frac{z^2}{4S^2} \left\{ \left| \sum_p A_p \sqrt{S_p} \right|^2 \right\} (I_{k+2} - I_{k-2}) \end{aligned} \quad (C.72)$$

Il est possible d'arriver à une expression plus compacte

en utilisant la relation exacte suivante :

$$I_{k', -1} - I_{k', +1} = \frac{2k'}{z} I_{k'} \quad (\text{C.8})$$

qui permet d'exprimer $I_{k', -2} + I_{k', +2}$ en fonction de $I_{k', -1}$, $I_{k', +1}$ et $I_{k'}$. On utilisera également la relation suivante, valable pour $\sqrt{k'^2 + z^2} \gg 1$ (condition toujours satisfaite pour les niveaux profonds):

$$I_{k', -1} + I_{k', +1} \simeq \frac{2\sqrt{k'^2 + z^2}}{z} I_{k'}(z) \quad (\text{C.9})$$

permettant d'écrire :

$$I_{k', +2} + I_{k', -2} \simeq \left(2 - \frac{4}{z^2} \sqrt{k'^2 + z^2} + \left(\frac{2k'}{z} \right)^2 \right) I_{k'}(z) \quad (\text{C.10})$$

A l'aide de ces relations, nous réécrivons l'équation (C.7) en fonction de $I_{k'}(z)$ seul, faisant ainsi apparaître en facteur le terme $\hbar\omega R(E_0)$ et un terme reprenant l'ensemble des sommes sur les modes normaux, le tout menant à l'expression (1.43) donnée dans le texte.

APPENDICE I.DFacteurs de recouvrement dans le cas d'une dispersion sur les pulsations propres ω_p

Nous reprenons le calcul à partir des équations (B.5) et (B.7), en écrivant l'expression complète de W comme:

$$\begin{aligned}
\frac{\hbar}{2\pi} W = & \sum_p |A_p|^2 \left[(\bar{n}_p + 1) R(E_0 - \hbar\omega_p) \right. \\
& \left. + \bar{n}_p R(E_0 + \hbar\omega_p) \right] \\
& + \sum_{p,p'} A_p^* G_p A_{p'} G_{p'} R(E_0) \\
& + \sum_{p,p'} A_p^* G_p A_{p'} \sqrt{S_{p'}} \left[\bar{n}_{p'} R(E_0 + \hbar\omega_{p'}) \right. \\
& \left. - (\bar{n}_{p'} + 1) R(E_0 - \hbar\omega_{p'}) \right] \quad (D.1) \\
& + \sum_{p,p'} A_p^* \sqrt{S_p} A_{p'} G_{p'} \left[\bar{n}_p R(E_0 + \hbar\omega_p) \right. \\
& \left. - (\bar{n}_p + 1) R(E_0 - \hbar\omega_p) \right] \\
& + \sum_{p,p'} A_p^* \sqrt{S_p} A_{p'} \sqrt{S_{p'}} \left[\bar{n}_p \bar{n}_{p'} R(E_0 + \hbar\omega_p + \hbar\omega_{p'}) \right. \\
& \left. + (\bar{n}_p + 1) (\bar{n}_{p'} + 1) R(E_0 - \hbar\omega_p - \hbar\omega_{p'}) \right. \\
& \left. - \bar{n}_p (\bar{n}_{p'} + 1) R(E_0 + \hbar\omega_p - \hbar\omega_{p'}) \right. \\
& \left. - \bar{n}_{p'} (\bar{n}_p + 1) R(E_0 - \hbar\omega_p + \hbar\omega_{p'}) \right]
\end{aligned}$$

La première étape consiste à trouver une méthode pour calculer $R(E)$ tel qu'il est défini dans l'équation (B.7) et que l'on peut écrire sous la forme:

$$R(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\{s(\lambda) - s(0) + i\lambda E\} d\lambda \quad (D.2)$$

avec :

$$s(\lambda) = \sum_1 S_1 \left\{ (2\bar{n}_1 + 1) \cos(\lambda \hbar \omega_1) - i \sin(\lambda \hbar \omega_1) \right\} \quad (D.3)$$

Pour celà, nous allons déterminer la valeur $\lambda_m(E)$ de λ pour laquelle l'argument de l'exponentielle dans l'équation (D.2) est maximum, puis réaliser un développement limité au second ordre de cet argument autour de $\lambda_m(E)$. Nous avons:

$$s^{(1)}[\lambda_m(E)] = -iE \quad (D.4)$$

où on note $s^{(n)}[\lambda]$ la dérivée $n^{\text{ième}}$ de $s(\lambda)$ par rapport à λ . L'expression (D.2) devient alors approximativement:

$$R(E) \simeq \frac{1}{2\pi} \int \exp \left\{ s[\lambda_m(E)] - s[0] + i\lambda_m(E)E + \frac{s^{(2)}[\lambda_m(E)]}{2} [\lambda - \lambda_m(E)]^2 \right\} d\lambda \quad (D.5)$$

qui, après intégration donne:

$$R(E) \simeq \left\{ -2\pi s^{(2)}[\lambda_m(E)] \right\}^{-\frac{1}{2}} \exp \{ s[\lambda_m(E)] - s[0] + iE\lambda_m(E) \} \quad (D.6)$$

Cette forme est une excellente approximation de la forme exacte dès que E est suffisamment grand, et nous verrons par la suite qu'elle redonne la formule (1.47) du cas non dispersif.

Dans l'expression (D.1), tous les termes $R(E)$ sont de la forme $R(E_0 + \delta E)$ où $\delta E = \mp \hbar \omega_p$ ou $\mp \hbar \omega_p \mp \hbar \omega$, est en général très petit comparé à E_0 . Nous allons donc chercher à exprimer $R(E_0 + \delta E)$ en fonction de $R(E_0)$ et d'un développement en puissance de δE . Comme δE est très petit, nous pouvons développer l'argument \mathcal{A} de l'exponentielle de l'équation (D.6) au second ordre en δE . Les dérivées premières et secondes de \mathcal{A} en fonction de E sont données par (en utilisant la formule (D.4)) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\mathcal{A}}{dE} = \left\{ s^{(1)}[\lambda_m(E)] + iE \right\} \frac{d\lambda_m(E)}{dE} + i\lambda_m(E) = i\lambda_m(E) \\ \frac{d^2\mathcal{A}}{dE^2} = i \frac{d\lambda_m(E)}{dE} = \frac{1}{s^{(2)}[\lambda_m(E)]} \end{array} \right. \quad (D.7)$$

A l'aide de ceci, si $\delta E^2 \ll 2s^{(2)}[\lambda_m(E_0)]$, nous réécrivons approximativement l'équation (D.6) comme:

$$R(E_0 + \delta E) \simeq R(E_0) \left\{ 1 + \frac{\delta E^2}{2s^{(2)} [\lambda_m(E_0)]} \right\} \exp[i\lambda_m(E_0)\delta E] \quad (D.8)$$

Cette approximation nous permet de réécrire (D.1) sous une forme plus simple, en introduisant les fonctions auxiliaires :

$$\begin{cases} f_p = (\bar{n}_p + 1) \exp [- i \lambda_m(E_0) \hbar\omega_p] \\ g_p = \bar{n}_p \exp [+ i \lambda_m(E_0) \hbar\omega_p] \\ \alpha = \frac{1}{2 s^{(2)} [\lambda_m(E_0)]} \end{cases} \quad (D.9)$$

Donc :

$$\begin{aligned} \frac{\hbar}{2\pi} W = R(E_0) & \left[\sum_p |A_p|^2 \left\{ (f_p + g_p) (1 + \alpha (\hbar\omega_p)^2) \right\} \right. \\ & + \sum_{p,p'} A_p^* G_p A_{p'} G_{p'} \\ & + \sum_{p,p'} A_p^* \sqrt{S_p} A_{p'} G_{p'} \left\{ (g_p - f_p) (1 + \alpha (\hbar\omega_p)^2) \right\} \\ & + \sum_{p,p'} A_p^* G_p A_{p'} \sqrt{S_{p'}} \left\{ (g_{p'} - f_{p'}) (1 + \alpha (\hbar\omega_{p'})^2) \right\} \\ & + \sum_{p,p'} A_p^* \sqrt{S_p} A_{p'} \sqrt{S_{p'}} \left\{ -(f_{p'} g_p + f_p g_{p'}) (1 + \alpha (\hbar\omega_p - \hbar\omega_{p'})^2) \right. \\ & \left. + (f_p f_{p'} + g_p g_{p'}) (1 + \alpha (\hbar\omega_p + \hbar\omega_{p'})^2) \right\} \left. \right] \end{aligned} \quad (D.10)$$

Si nous décomposons les termes $(1 + \alpha (\hbar\omega_p \mp \hbar\omega_{p'})^2)$ au second ordre sous la forme $(1 + \alpha (\hbar\omega_p)^2) (1 + \alpha (\hbar\omega_{p'})^2) \mp 2\alpha \hbar\omega_p \hbar\omega_{p'}$, nous obtenons :

$$\begin{aligned}
\frac{\hbar}{2\pi} W = & \left[\left| \sum_p A_p G_p + \sum_p A_p \sqrt{S_p} (g_p - f_p) (1 - \alpha(\hbar\omega_p)^2) \right|^2 \right. \\
& + \sum_p |A_p|^2 (f_p + g_p) (1 - \alpha(\hbar\omega_p)^2) \\
& \left. + 2\alpha \left| \sum_p A_p \sqrt{S_p} (g_p + f_p) \hbar\omega_p \right|^2 \right] R(E_0)
\end{aligned} \tag{D.11}$$

Nous pouvons à ce stade déjà remarquer que l'expression (D.11) possède la même structure que le préfacteur trouvé dans le cas non-dispersif (voir expression 1.43)

L'étape suivante consiste à calculer $R(E)$ tel qu'il est donné par (D.6). Pour cela, il est nécessaire de trouver $\lambda_m(E)$ en résolvant l'équation (D.4) à l'aide de la définition (D.3) de $s(\lambda)$. Ceci est malheureusement impossible en général, et nous devons utiliser la meilleure solution analytique approchée possible pour $s(\lambda)$. A cette fin, nous développons $s(\lambda)$ en puissance de λ :

$$s(\lambda) = \sum_n s^{(n)}[0] \frac{\lambda^n}{n!} \tag{D.12}$$

A ce point, il est important de noter que les dérivées $s^{(n)}[0]$ sont reliés aux moments M_n of $R(E)$ définis comme $\int R(E) E^n dE$. On montre en effet aisément que:

$$\left\{ \begin{aligned}
M_0 &= 1 \\
M_1 &= i s^{(1)}[0] \\
M_2 &= - s^{(2)}[0] - (s^{(2)}[0])^2 \\
M_3 &= - i \left\{ s^{(3)}[0] + 3s^{(1)}[0] s^{(2)}[0] + (s^{(1)}[0])^3 \right\}
\end{aligned} \right. \tag{D.13}$$

Comme PASSLER dans la référence [4], nous choisissons une approximation qui reproduit exactement M_1 , M_2 and M_3 i.e. fournit des valeurs exactes de $s^{(1)}[0]$, $s^{(2)}[0]$ et $s^{(3)}[0]$. Pour cela, accommodant la définition (D.3), on définit une fréquence moyenne $\bar{\omega}$ par :

$$(\hbar\bar{\omega})^2 = - \frac{s^{(3)}[0]}{s^{(1)}[0]} \quad (\text{D.14})$$

et on suppose que, pour $n \geq 4$, on peut écrire :

$$\frac{s^{(n)}[0]}{s^{(n-2)}[0]} = - (\hbar\bar{\omega})^2 \quad (\text{D.14})$$

Sommant alors séparément les parties paires et impaires dans (D.12), on obtient l'approximation suivante de $s(\lambda)$:

$$s[\lambda] - s[0] \simeq \frac{s^{(1)}[0]}{\hbar\bar{\omega}} \sin(\hbar\bar{\omega}\lambda) + \frac{s^{(2)}[0]}{(\hbar\bar{\omega})^2} (-\cos(\hbar\bar{\omega}\lambda) + 1) \quad (\text{D.15})$$

Si on définit les quantités a et b par :

$$\left\{ \begin{array}{l} a = \sum_p S_p \hbar \omega_p = i s^{(1)}[0] \\ b = \frac{1}{\hbar \bar{\omega}} \sum_p (2n_p + 1) S_p (\hbar \omega_p)^2 = - \frac{s^{(2)}[0]}{\hbar \bar{\omega}} \end{array} \right. \quad (\text{D.16})$$

Le terme (a) est en fait appelé décalage de FRANCK-CONDON et traduit l'importance de la distorsion du réseau cristallin entre les deux états de charge du défaut (avant et après la capture). On peut alors réécrire :

$$s[\lambda] - s[0] = \frac{1}{\hbar \bar{\omega}} \left\{ -a \operatorname{sh}(i\hbar\bar{\omega}\lambda) + b \left(\operatorname{ch}(i\hbar\bar{\omega}\lambda) - 1 \right) \right\} \quad (\text{D.17})$$

En utilisant le changement de variable $u = \exp(-i\lambda\hbar\bar{\omega})$, la résolution de l'équation (D.4) devient immédiate et mène à :

$$\exp(-i\hbar\bar{\omega} \lambda_m(E)) = \frac{E + \sqrt{E^2 + b^2 - a^2}}{b + a} \quad (\text{D.18})$$

En utilisant l'expression (D.18) pour calculer tous les termes intervenant dans l'expression (D.6), on écrit $R(E)$ comme :

$$R(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar\bar{\omega}}} (E^2 + b^2 - a^2)^{-\frac{1}{4}}$$

(D.19)

$$\times \exp \left[\frac{\sqrt{E^2 + b^2 - a^2} - b}{\hbar\bar{\omega}} - \frac{E}{\hbar\bar{\omega}} \ln \left| \frac{E + \sqrt{E^2 + b^2 - a^2}}{b + a} \right| \right]$$

Cette expression de $R(E)$ possède exactement la même structure que l'équation (1.47) donnée dans le texte pour $R(E_0)$, et s'y ramène exactement lorsque tous les ω_p sont pris égaux à une valeur moyenne $\bar{\omega}$. Il en est de même pour le préfacteur (D.10). Ainsi les équations (D.10) et (D.19) fournissent une généralisation élégante dans le cas dispersif de l'expression de W dans le cas non-dispersif.

Références du Chapitre 1

- [1] J.BOURGOIN, M.LANNOO
"Point Defects in Semiconductors"
I : Theoretical aspects , II : Experimental aspects
Springer Series in Solid-State Sciences, Vol.22 and 35
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York 1981 and 1983
- [2] J.R.OPPENHEIMER
Phys.Rev. 31, 66 (1928)
- [3] R.PASSLER
Czech.J.Phys. B24, 322 (1974)
- [4] R.PASSLER
Czech.J.Phys. B25, 219 (1975)
- [5] K.HUANG
Sci.Sin. 24, 27 (1981)
- [6] M.G.BURT
J.Phys. C16, 4137 (1983)
- [7] A.MESSIAH
"Mécanique Quantique" Vol.1, Chap.XII, p.367
Dunod, Paris, 1959
- [8] A.M.STONEHAM
"Theory of defects in Solids" p.297
Clarendon, Oxford, 1975
- [9] K.HUANG, R.RHYS
Proc.R.Soc. London Ser. A204, 406 (1950)
- [10] G.N.WATSON
"A Treatise on the Theory of BESSEL Functions"
Cambridge University Press, Oxford, 1962
- [11] "Handbook of Mathematical functions"
edited by M.ABRAMOWITZ and I.A.STEGUN
Dover Publications, Inc., New-York,1965
- [12] C.H.HENRY, D.V.LANG
Phys.Rev. B15, 989 (1977)
- [13] D.V.LANG
in "Deep Centers in Semiconductors" Ch.7, p.489-539

edited by S.T.PANTELIDES (Gordon and Breach, New-York, 1986)

- [14] M.LAX
J.Chem.Phys. 20, 1752 (1952)
- [15] D.V.LANG
J.Appl.Phys. 45, 3023 (1974)
- [16] S.MAKRAM-EBEID, M.LANNOO
Phys.Rev.Lett. 48, 1281 (1982)
- [17] R.KUBO, Y.TOYOZAWA
Progr.theor.Phys. 13, 160 (1955)
- [18] V.A.KOVARSKII
Sov.Phys.-Solid St. 4, 1200 (1962)
(Fiz.Tverd.Tela. 4, 1636 (1962))
- [19] V.A.KOVARSKII, E.P.SINYAVSKII
Sov.Phys.-Solid St. 4, 2345 (1963)
(Fiz.Tverd.Tela. 4, 3202 (1962))
- [20] J.K.RIDLEY
J.Phys.C : Solid State Phys., 11, 2323 (1978)

Chapitre 2

CALCUL THEORIQUE DE LA SECTION DE CAPTURE DU CENTRE P_b A L'INTERFACE Si/SiO₂

I. INTRODUCTION ET RAPPELS SUR LE CENTRE P_b

Le centre P_b est le nom donné à un défaut paramagnétique, observé par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) à l'interface Si/SiO₂ [1,2]. L'anisotropie du tenseur g , indicative d'un défaut associé au Si cristallin et possédant une symétrie axiale, ainsi que l'absence de signal sur le silicium non oxydé ont permis d'identifier le centre P_b comme étant un atome de Si de la surface trivalent (relié au réseau cristallin par trois liaisons covalentes) et porteur d'une liaison pendante dirigée vers l'oxyde amorphe (orbitale hybride de type sp^3) [3,4,5,6,7]. Ce défaut, représenté par $-Si\equiv Si_3$, est reconnu comme étant la cause principale, dans les structures M.O.S. (Métal - Oxyde - Semiconducteur) à oxyde thermique sec ou humide, de l'importante densité d'états observée à l'interface Si/SiO₂ ($>1 \times 10^{12} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) si la structure ne reçoit ni recuit post-oxydation (Post Oxidation Anneal: POA), ni recuit post-métallisation (Post Metallization Anneal: PMA). Une proportionnalité directe, et même dans certains cas une corrélation 1:1, entre le nombre de centres P_b et le nombre de pièges de porteurs à l'interface a pu être démontrée sur des échantillons non recuits [8,9,10]. Des expériences de RPE en fonction de la tension appliquée à la structure MOS [8] ont établi la nature amphotérique du centre P_b : il peut subsister sous trois états de charge différents (+,0,-) répertoriés D^+ , D^0 , D^- correspondant respectivement à l'occupation de la liaison pendante par 0,1 ou 2 électrons. Seul l'état neutre D^0 est paramagnétique et observable par RPE, les deux autres étant diamagnétiques. Cette nature amphotérique génère deux niveaux de transition dans la bande interdite, liés aux transitions (+/0) et (0/-) de l'état de charge de la liaison pendante. Ceci se traduit par deux pics larges mais caractéristiques dans la densité d'états d'interface $D_{it}(E)$ à $E_v + 0.3 \text{ eV} \pm 0.02$ pour la transition (+/0) et à $E_c - 0.31 \text{ eV} \pm 0.04$ pour la transition (0/-) [8,9,11].

Les propriétés thermo-chimiques du centre P_b sont dominées par son interaction avec l'hydrogène, ce dernier étant toujours présent dans les oxydes thermiques. En effet, à des températures supérieures à 225°C, le centre P_b peut être entièrement passivé, en engageant une liaison covalente avec un hydrogène H, dont il résulte un défaut neutre diamagnétique symbolisé par HP_b , inactif

électriquement [12,13,14,15]. Cependant, de nombreux phénomènes, tels que les radiations ionisantes, l'injection de porteurs à travers l'oxyde (optiquement, porteurs "chauds", par effet tunnel à fort champ électrique, ou encore injection induite par décharge à partir d'une pointe, décharge dite "corona") sont susceptibles de générer des centres P_b en dépassivant les centres natifs précédemment passivés par l'hydrogène au cours des différentes étapes de recuit (POA et PMA). Nous reviendrons au chapitre 5 sur ces différents mécanismes, intervenant dans la dégradation expérimentale de l'interface Si/SiO₂.

A l'interface Si(111)/SiO₂, un seul défaut (appelé P_{b0}) est détecté par RPE, alors qu'à l'interface Si(100)/SiO₂, deux défauts différents, appelés P_{b0} et P_{b1} sont observés. Si la structure du centre P_b (111) est bien établie (liaison pendante perpendiculaire à la surface, atome trivalent de Si, voir figure 1), l'origine précise des résonances P_{b0} et P_{b1} sur Si(100) est encore controversée [3,16,17]. On détaillera au chapitre 5 les différents modèles proposés et leurs justifications théoriques et expérimentales.

La liaison pendante de silicium a également suscité un nombre conséquent de travaux théoriques [18->28]. Une revue rapide des travaux antérieurs est proposé en réf.23. Un des buts de ces études est le calcul de l'énergie électronique totale (incluant les effets dus à la relaxation du réseau) pour les différents états de charge de la liaison pendante, en fonction de la position des atomes (diagramme de configuration) puis d'en déduire la position des niveaux de transition $E(+0)$ et $E(0/-)$. Il est à noter que nombre de ces études portent sur la liaison pendante isolée dans le volume ou dans le silicium amorphe hydrogéné (système a-Si:H) [18,26,27,28], et peu d'entre elles prennent en compte le caractère spécifique de sa présence à l'interface Si/SiO₂ (écranage électrostatique réduit, relaxation) [23,24,25]. Ces calculs se divisent en deux catégories:

i) techniques de liaisons fortes utilisant les fonctions de GREEN [20,25] ou techniques de densité locale [18], appliquées à des systèmes infinis.

ii) techniques d'orbitales moléculaires appliquées à des "clusters" finis d'atomes [21,22,23].

Un point intéressant est de savoir si les calculs décrivent la liaison pendante comme un centre à énergie effective de corrélation U_{eff} négative (U_{eff} est donnée par la différence entre le niveau accepteur et le niveau donneur $U_{eff}=E(0/-)-E(+0)$). En effet, si U_{eff} est négative, on prédit que l'état neutre D^0 de la liaison pendante n'est pas stable et subit spontanément la transformation $2D^0 \rightarrow D^+ + D^-$ vers les états chargés D^+ et D^- (0 ou 2 électrons). Or ceci serait en contradiction avec

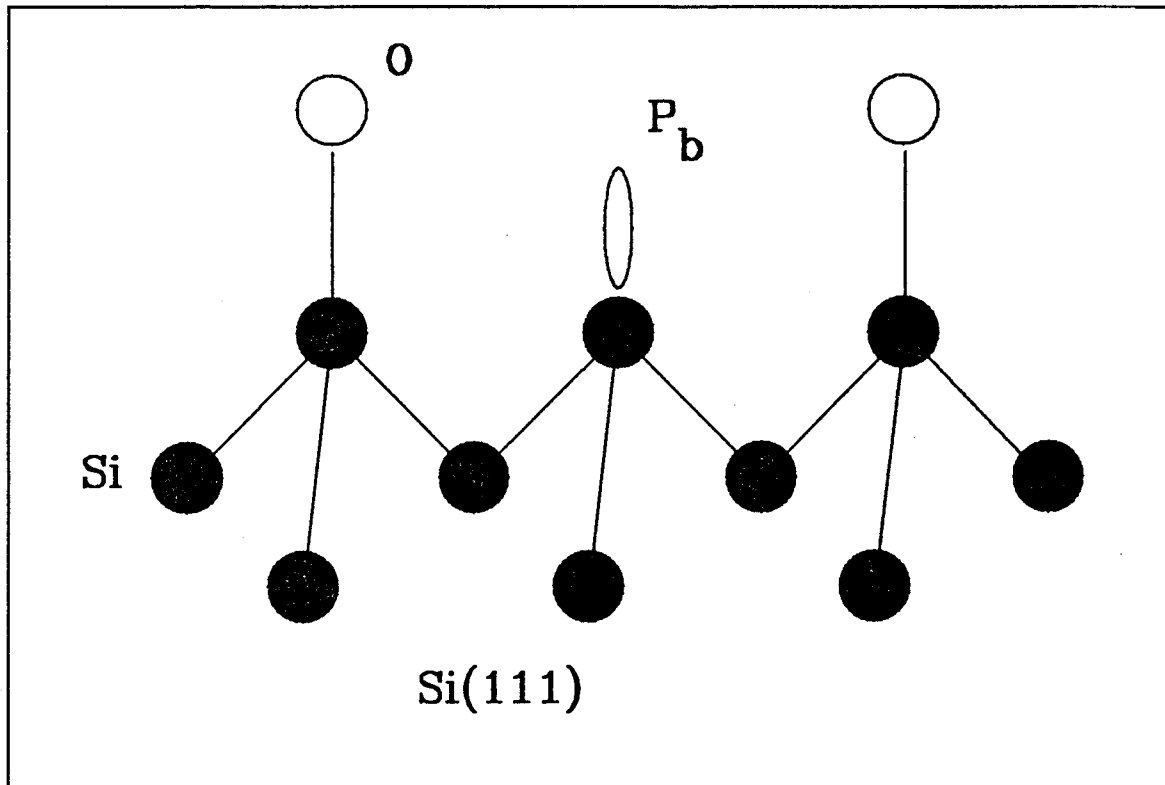


Figure 1: Centre P_b à l'interface Si-SiO₂

les observations expérimentales puisque seul l'état D^0 est paramagnétique et participe au signal RPE, et que les deux niveaux $E(+/0)$ et $E(0/-)$ sont observés par DLTS. On aboutit expérimentalement aux encadrements suivants pour U_{eff} :

pour a-Si $0.2 < U_{eff} < 0.3$ eV et pour Si/SiO₂ $0.3 < U_{eff} < 0.6$ eV. Les résultats théoriques sont plus dispersés, comme le montre le tableau suivant :

	réf.18	réf.19	réf.25	réf.25	réf.23	réf.26
U_{eff} (eV)	-0.2 ∓ 0.2	< 0	≈ 0.6	≤ 0	0.45 ∓ 0.15	0.4 ∓ 0.2
système	a-Si:H		P_b	a-Si	P_b	

Tableau 1: Comparaison des prédictions théoriques pour U_{eff}

Notre contribution à l'étude théorique du centre P_b sera de calculer sa section de capture, en particulierisant le formalisme général défini au chapitre 1. Ceci permettra de comparer ce résultat théorique aux quelques déterminations expérimentales antérieures [29,30], ainsi qu'à nos propres travaux expérimentaux (voir chapitre 5). C'est la connaissance de la nature microscopique du centre P_b qui rend possible le calcul. Afin d'éviter les incertitudes restantes pour la face (100), on prendra un modèle microscopique constitué d'une liaison pendante

sur la face Si(111) pointant normalement au plan de surface en direction de l'oxyde. On commencera par exprimer le couplage entre le réseau cristallin et le système électronique en fonction de sommes sur les modes normaux de vibration, calculées ensuite au moyen d'une technique de fonctions de GREEN (paragraphe II). Puis on détaillera la méthode d'évaluation des termes de couplage électron-phonon dans l'approximation statique, avant de l'appliquer à notre modèle microscopique du centre P_b . Nous validerons notre approche en montrant la concordance des résultats pour les forces et la relaxation de l'atome de Si trivalent, entre notre calcul et des calculs plus importants (paragraphe III). Enfin, nous tirerons des valeurs numériques pour la section de capture du centre P_b et étudierons sa dépendance en température.

II. CALCUL DES SOMMES SUR LES MODES NORMAUX

II.1 Principe et expression de ces sommes.

L'expression (1.50) du coefficient de capture fait intervenir des sommes sur les modes normaux de vibration du système (défaut+réseau cristallin), sommes détaillées dans l'équation (1.44) et du type :

$$\langle F \rangle = \sum_p F_p \quad (2.1)$$

le poids statistique de chaque mode normal étant inclus dans le terme F_p . Nous souhaitons calculer ces sommes dans le cas du centre P_b . Pour cela, considérons un atome de Si de la face Si(111) (appelé dans la suite atome 0) porteur d'une liaison pendante dans la direction [111] vers l'oxyde, $|d\rangle$ le vecteur déplacement de l'atome 0, $|u_\perp\rangle$ un vecteur directeur normé dans la direction [111], et $|u_{1//}\rangle$ et $|u_{2//}\rangle$ deux vecteurs orthonormés perpendiculaires à la direction [111]. Le déplacement axial Q_\perp (le long de la direction [111]) et les déplacements parallèles $Q_{1//}$ et $Q_{2//}$ (le long des directions $|u_{1//}\rangle$ et $|u_{2//}\rangle$) de l'atome 0 à partir de sa position tétraédrique peuvent s'écrire :

$$Q_\ell = \langle u_\ell | d \rangle \quad \text{où } \ell = \perp, 1//, 2// \quad (2.2)$$

Les états propres $|p\rangle$ de la matrice dynamique $[D]$ du cristal (appelés modes normaux) forment un système complet de vecteurs :

$$[D] |p\rangle = \omega_p^2 |p\rangle \quad (2.3)$$

$$\sum_p |p\rangle\langle p| = 1 \quad (2.4)$$

Avec ces notations, on décompose le vecteur $|d\rangle$ suivant les modes normaux du système, la projection q_p de $|d\rangle$ sur le $p^{\text{ième}}$ mode s'écrivant $q_p = \langle p|d\rangle$. Le couplage électron-phonon fera principalement intervenir le déplacement relatif de l'atome trivalent de Si. Ceci nous permet d'écrire tous les termes de couplage J_p ainsi que les forces élémentaires $V_{\alpha p}$ (avec $\alpha=i, f$) en fonction d'un nombre réduit de paramètres J^ℓ et V_α^ℓ ($\ell=1, 1//, 2//$):

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_p J_p q_p = \sum_p \sum_\ell J^\ell \langle u_\ell | p \rangle q_p = \sum_\ell J^\ell Q_\ell \\ \sum_p V_{\alpha p} q_p = \sum_p \sum_\ell V_\alpha^\ell \langle u_\ell | p \rangle q_p = \sum_\ell V_\alpha^\ell Q_\ell \end{array} \right. \quad (2.5)$$

où les Q_ℓ ($\ell=1, 1//$ or $2//$) sont définis par l'équation (2.2).

Nous pouvons maintenant exprimer les sommes (1.44) en fonction des pulsations normales ω_p et des paramètres J^ℓ and V_α^ℓ :

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle A^2 \rangle = \frac{\hbar}{2M} \sum_\ell (J^\ell)^2 \left[\sum_p \frac{|\langle u_\ell | p \rangle|^2}{\omega_p} \right] \quad \ell=1, 1//, 2// \\ \langle S \rangle = \frac{|V_f^\perp - V_i^\perp|^2}{2M\hbar} \sum_p \frac{|\langle u_\perp | p \rangle|^2}{\omega_p^3} \\ \langle A \sqrt{S} \rangle = \frac{J^\perp \cdot |V_f^\perp - V_i^\perp|}{2M} \sum_p \frac{|\langle u_\perp | p \rangle|^2}{\omega_p^2} \\ \langle A.G \rangle = \frac{J^\perp \cdot (V_f^\perp + V_i^\perp)}{2M} \sum_p \frac{|\langle u_\perp | p \rangle|^2}{\omega_p^2} \end{array} \right. \quad (2.6)$$

Ces expressions ont déjà été simplifiées grâce à la symétrie axiale du système, impliquant que les composantes $V_\alpha^{1//}$ et $V_\alpha^{2//}$ de la force dans le plan perpendiculaire à la direction $[111]$ sont nulles. Ceci signifie simplement que la position d'équilibre de l'atome 0 reste le long de l'axe $[111]$, conservant ainsi la symétrie axiale du système.

II.2 Utilisation des fonctions de GREEN.

Nous souhaitons maintenant effectuer le calcul des sommes du type $I_n^\ell = \sum_p \frac{|\langle u_\ell | p \rangle|^2}{\omega_p^{n+1}}$ sur les pulsations des modes normaux. Avec une telle notation, on peut réécrire les moyennes (2.6) sous la forme:

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle S \rangle = \frac{|V_f^\perp - V_1^\perp|^2}{2M\hbar} I_2^\perp \\ \langle A^2 \rangle = \frac{\hbar}{2M} \left[(J^\perp)^2 I_0^\perp + (J^{1//})^2 I_0^{1//} + (J^{2//})^2 I_0^{2//} \right] \\ \langle A\sqrt{S} \rangle = \frac{J^\perp \cdot |V_f^\perp - V_1^\perp|}{2M} I_1^\perp \\ \langle A.G \rangle = \frac{J^\perp \cdot (V_f^\perp + V_1^\perp)}{2M} I_1^\perp \\ \bar{\omega}^{-2} = \frac{1}{I_1^\perp} \end{array} \right. \quad (2.7)$$

Pour le calcul de ces sommes, nous allons utiliser la théorie des fonctions de GREEN, dont on trouvera un aperçu complet en réf.[31]. A cette fin, on exprime la densité partielle $n_\ell(\omega)$ d'états de vibration dans la direction du vecteur de base $|u_\ell\rangle$, définie par:

$$n_\ell(\omega) = \sum_p |\langle u_\ell | p \rangle|^2 \delta(\omega^2 - \omega_p^2) \quad (2.8)$$

en fonction de l'élément de matrice diagonal correspondant de l'opérateur de GREEN G associé à l'opérateur dynamique D du système:

$$G = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{\omega^2 - D + i\eta} \quad (2.9)$$

La relation entre les deux termes est immédiate [31]:

$$n_\ell(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Jm} (\langle u_\ell | G | u_\ell \rangle) \quad (2.10)$$

où Jm représente la partie imaginaire de l'élément de matrice. En multipliant les deux termes de l'équation (2.10) par ω^{-n} et en

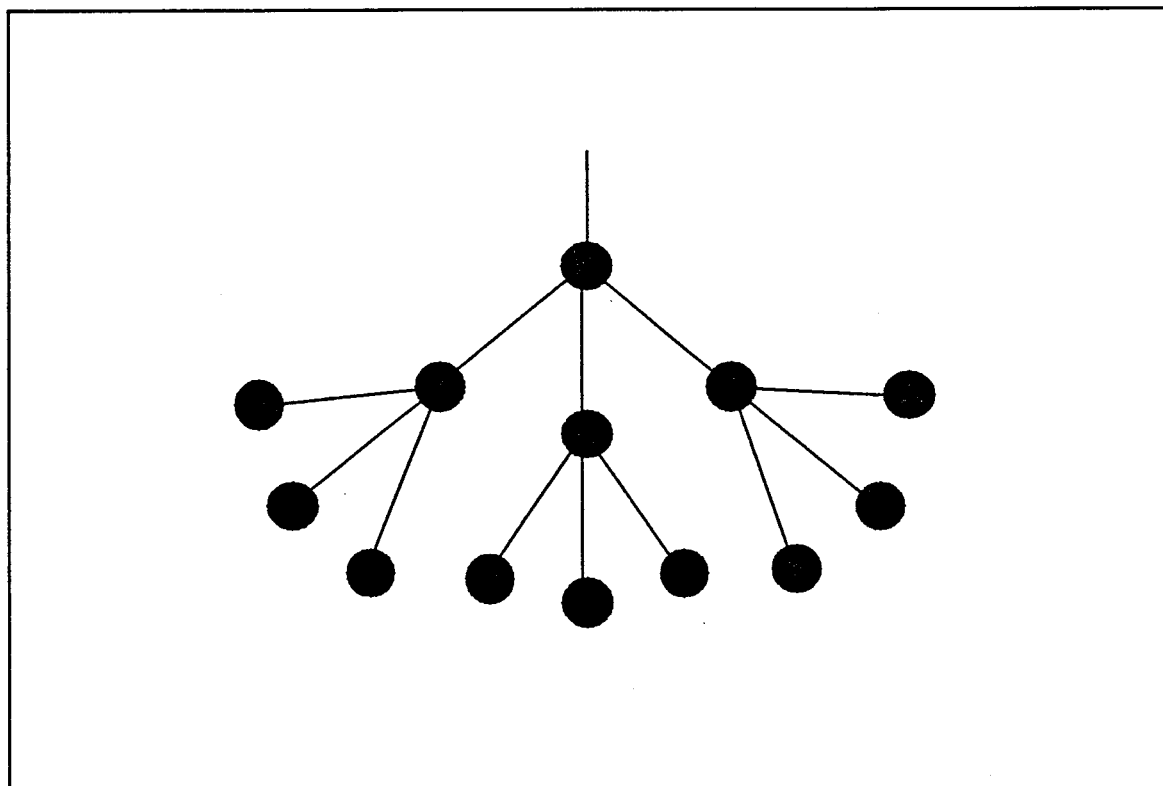


Figure 2: Atome trivalent de Si relié à un réseau de BETHE

intégrant sur tout le spectre de fréquences, on obtient:

$$I_n^{\ell} = - \frac{2}{\pi} \int \frac{1}{\omega^n} \Im (\langle u_{\ell} | G | u_{\ell} \rangle) d\omega \quad (2.11)$$

Le calcul de ces sommes requiert maintenant la connaissance des éléments de matrice $\langle u_{\ell} | G | u_{\ell} \rangle$. La matrice complète de l'opérateur G a déjà été évaluée pour un atome de Si trivalent connecté à un réseau dit "de BETHE", réseau ayant la même coordination que le réseau diamant, mais sans boucle fermée d'atomes [32]. La situation de cet atome (voir figure 2) est de faite très similaire à celle de l'atome 0 dans le cas du centre P_b à l'interface Si(111)/SiO₂. Aussi, pour les quantités à évaluer, le remplacement du réseau réel par un réseau de BETHE reste une approximation très raisonnable. Dans le calcul présenté en réf.[32], la forme générale prise par l'énergie potentielle pour le mouvement des noyaux fait intervenir deux paramètres physiques phénoménologiques: une constante de force radiale k_r et une constante de force angulaire k_{θ} (potentiel de champ de force [33], modèle de KEATING [34]). Nous utiliserons par ailleurs deux jeux de valeurs pour k_r et k_{θ} : l'un est donné par BARAFF et al. en réf.[35], l'autre par LANNOO et ALLAN en réf.[32].

De la symétrie axiale du système, on peut dès ce stade prédire que $\langle u_{1//} | G | u_{1//} \rangle = \langle u_{2//} | G | u_{2//} \rangle$ et on notera par la suite

cette quantité $\langle u_{//} | G | u_{//} \rangle$. On reproduit donc juste ici la partie imaginaire des éléments de matrice $\langle u_{\perp} | G | u_{\perp} \rangle$ et $\langle u_{//} | G | u_{//} \rangle$, qui sont directement le résultat donné dans les équations (23) et (24) de la réf.[32], avec cependant un décalage de $\frac{28 k_{\theta}}{3 M}$ pour ω^2 dans G_{xx} ($G_{xx} \equiv \langle u_{\perp} | G | u_{\perp} \rangle$ avec nos notations) et un décalage de $\frac{16 k_{\theta}}{3 M}$ pour ω^2 dans G_{yy} and G_{zz} ($G_{yy} = G_{zz} \equiv \langle u_{//} | G | u_{//} \rangle$). Ces décalages proviennent de la contribution du terme angulaire de l'énergie potentielle du réseau aux éléments diagonaux de la matrice dynamique, comme expliqué en détail dans la même référence. On obtient finalement:

$$\text{Im} \langle u_{\perp} | G | u_{\perp} \rangle = \Theta_I^{\perp} + \Theta_{II}^{\perp} \quad (2.12.a)$$

$$\text{Im} \langle u_{//} | G | u_{//} \rangle = \Theta_I^{//} + \Theta_{II}^{//} + \Theta_{III}^{//} \quad (2.12.b)$$

où:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Theta_I^{\perp} = -\frac{2\pi}{3} \delta \left(\omega^2 - \frac{28}{3} \frac{k_{\theta}}{M} \right) \\ \Theta_{II}^{\perp} = -\frac{1}{2} \frac{1}{\omega^2 - \frac{28}{3} \frac{k_{\theta}}{M}} \left\{ \frac{4}{3} - \left(\frac{\omega^2}{k_r/M} - \frac{28}{3} \frac{k_{\theta}}{k_r} - \frac{4}{3} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \end{array} \right. \quad (2.13)$$

valable pour $\omega_{1, \min}^2 < \omega^2 < \omega_{1, \max}^2$, avec:

$$\left\{ \begin{array}{l} \omega_{1, \min}^2 = \left(\frac{4}{3} - \frac{2}{\sqrt{3}} \right) \frac{k_r}{M} + \frac{28}{3} \frac{k_{\theta}}{M} \\ \omega_{1, \max}^2 = \left(\frac{4}{3} + \frac{2}{\sqrt{3}} \right) \frac{k_r}{M} + \frac{28}{3} \frac{k_{\theta}}{M} \end{array} \right. \quad (2.14)$$

et:

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \Theta_I^{\prime\prime} = -\frac{\pi}{3} \delta \left(\omega^2 - \frac{16k_\theta}{3M} \right) \\
 \Theta_{II}^{\prime\prime} = -\frac{\pi}{3} \delta \left(\omega^2 - \frac{16k_\theta}{3M} - \frac{8k_r}{3M} \right) \\
 \Theta_{III}^{\prime\prime} = -\frac{2}{3} \frac{1}{\frac{\omega^2}{k_r/M} - \frac{16k_\theta}{3k_r}} \\
 \times \frac{\sqrt{\frac{4}{3} - \left(\frac{\omega^2}{k_r/M} - \frac{16k_\theta}{3k_r} - \frac{4}{3} \right)^2}}{\left[\frac{1}{2} \left(\frac{\omega^2}{k_r/M} - \frac{16k_\theta}{3k_r} \right) - \frac{5}{3} \right]^2 + \frac{1}{4} \left[\frac{4}{3} - \left(\frac{\omega^2}{k_r/M} - \frac{16k_\theta}{3k_r} - \frac{4}{3} \right)^2 \right]}
 \end{array} \right. \quad (2.15)$$

valable pour $\omega_{\prime\prime, \min}^2 < \omega^2 < \omega_{\prime\prime, \max}^2$, avec:

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \omega_{\prime\prime, \min}^2 = \left(\frac{4}{3} - \frac{2}{\sqrt{3}} \right) \frac{k_r}{M} + \frac{16}{3} \frac{k_\theta}{M} \\
 \omega_{\prime\prime, \max}^2 = \left(\frac{4}{3} + \frac{2}{\sqrt{3}} \right) \frac{k_r}{M} + \frac{16}{3} \frac{k_\theta}{M}
 \end{array} \right. \quad (2.16)$$

où M est la masse de l'atome qui vibre.

II.3 Résultats numériques.

L'intégration des fonctions delta est immédiate. En fait, dès que $n \geq 1$, la contribution la plus importante provient de l'intégration de Θ_I^{\prime} et de $\Theta_I^{\prime\prime}$ à cause du terme en ω^{-n} sous l'intégrale. Les intégrales Θ_{II}^{\prime} et $\Theta_{III}^{\prime\prime}$ sont calculées numériquement à l'aide de méthodes classiques. Le tableau suivant résume nos résultats pour les deux jeux de paramètres. Les sommes sont exprimées en unités M.K.S.A. (système international):

	k_r (eV/Å ²)	k_θ (eV/Å ²)	$I_2^{\prime}(s^{-3})$	$I_1^{\prime}(s^{-2})$	$I_0^{\prime}(s^{-1})$	$I_0^{\prime\prime}(s^{-1})$
[a]	9.805	0.195	$0.014 \frac{M^{3/2}}{\pi}$	0.0252 M	$0.472 \frac{\sqrt{M}}{\pi}$	$0.384 \frac{\sqrt{M}}{\pi}$
[b]	7.291	0.399	$0.005 \frac{M^{3/2}}{\pi}$	0.0133 M	$0.354 \frac{\sqrt{M}}{\pi}$	$0.318 \frac{\sqrt{M}}{\pi}$

Table 1 : Résultat du calcul des sommes sur les modes normaux.

[a] est le jeu de paramètres donné par BARAFF et al. [35]

[b] est le jeu de paramètres donné par LANNOO et al. [32]

A l'aide de ces valeurs, on trouve l'encadrement suivant pour la pulsation moyenne $\bar{\omega}$ définie dans les équations (1.48) et (2.7):

$$19.2 \text{ meV [a]} < \hbar\bar{\omega} < 26.4 \text{ meV [b]} \quad (2.17)$$

III. CALCUL DES TERMES DE COUPLAGE ELECTRON-PHONON

Après le calcul des sommes sur les modes normaux de vibration réalisé au paragraphe II, les moyennes (2.7) ne dépendent plus que des termes de couplage électron-phonon J^\perp , J^\parallel , V_i^\perp et V_f^\perp (termes du premier ordre et homogènes à des forces). La détermination de ces quantités demande de résoudre l'équation monoélectronique afin d'accéder aux niveaux d'énergie électroniques ainsi qu'aux fonctions d'onde électroniques ψ .

III.1 Modèle microscopique moléculaire du centre P_b

Pour celà, nous allons considérer un modèle moléculaire simple pour le centre P_b (voir figure 3): la liaison pendante, dirigée perpendiculairement à la surface le long d'une direction [111], est "portée" par un atome de Si de la surface Si(111) trivalent et isolé; cet atome (atome 0) est relié par des liaisons covalentes à trois atomes de Si d'arrière plan représentant le réseau cristallin, qui sont supposés fixes sur leur position d'équilibre dans le cristal parfait. Seul l'atome 0 est autorisé à relaxer le long de l'axe [111].

III.2 Principe de calcul des paramètres de couplage.

Le terme V_i^\perp (V_f^\perp) représente la force axiale subie par l'atome trivalent 0 sur sa position d'équilibre du cristal parfait, avant (après) la capture d'un électron. Il est à rappeler que cette position n'est une position d'équilibre ni dans l'état initial ($V_i^\perp \neq 0$), ni dans l'état final ($V_f^\perp \neq 0$). J^\perp , $J^{\parallel 1}$ et $J^{\parallel 2}$ sont les constantes de couplage le long de leurs directions respectives. Nous allons calculer ce termes en utilisant le fait que (voir équations (2.5) et (1.26)):

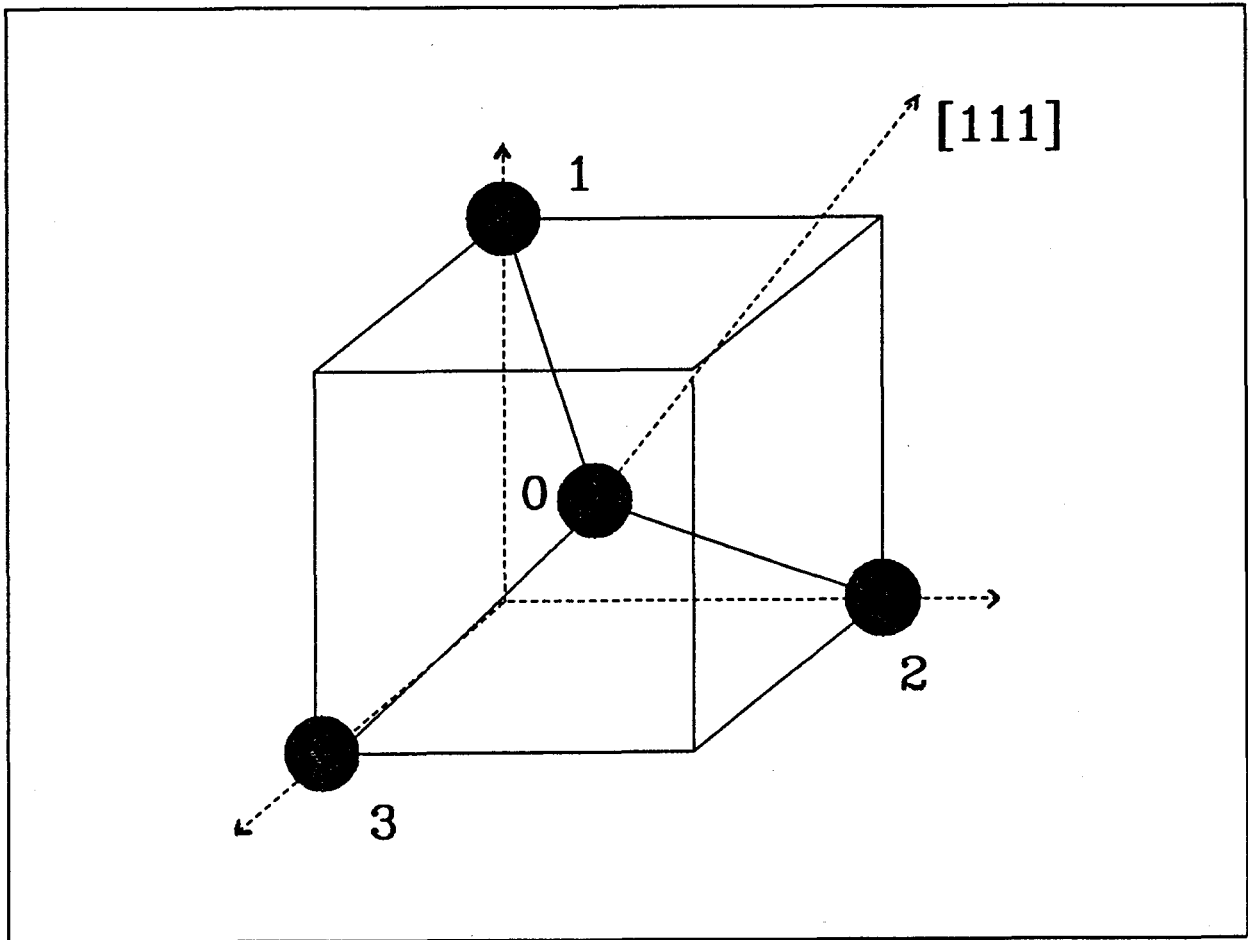


Figure 3: Modèle microscopique moléculaire du centre P_b

$$\left| \sum_{\ell=1,1',2'} J^\ell Q_\ell \right|^2 = | \langle \psi_1 | h_1 | \psi_f \rangle |^2 \quad (2.18)$$

Dans notre cas, l'état final ψ_f sera la fonction d'onde ϵ_{D_B} de l'électron piégé sur la liaison pendante, calculée dans notre modèle moléculaire. Par ailleurs, sur la base d'une analyse par la méthode des liaisons fortes, l'état initial ψ_1 sera une combinaison linéaire de toutes les fonctions de type "antiliant" ϵ_{A_B} construites à partir des orbitales hybrides sp^3 du cristal:

$$\psi_1 = \sum_{A_B} \Gamma_{A_B} \epsilon_{A_B} \quad (2.19)$$

où les Γ_{A_B} sont les coefficients d'une transformation unitaire. Vu la symétrie locale de notre système qui permet de séparer les contributions respectives, on peut écrire:

$$\left[\sum_{\ell} J^{\ell} Q_{\ell} \right]^2 = \frac{1}{4N} \sum_{AB} |\langle \xi_{AB} | h_1 | \xi_{DB} \rangle|^2 \quad (2.20)$$

expression dans laquelle la somme sur les états antiliants (AB) est maintenant réduite aux trois états antiliants de notre modèle moléculaire. De plus, on a remplacé $|\Gamma_{AB}|^2$ par une valeur moyenne $1/4N$, où N est le nombre de mailles élémentaires dans un cristal parfait de même volume Ω ($4N$ est en fait le nombre total de liaisons covalentes dans le cristal). Ceci nous permet d'éviter un calcul complet de cette quantité par fonctions de GREEN qui serait très lourd à effectuer vu l'absence de symétrie de translation dans notre système.

Afin de calculer (2.20), nous écrivons, dans notre modèle moléculaire, les fonctions d'onde électroniques comme des combinaisons linéaires des orbitales hybrides sp^3 $|j, Q\rangle$ (où Q représente un des Q_{ℓ}):

$$\xi_{\alpha}(Q) = \sum_j a_j^{\alpha}(Q) |j, Q\rangle \quad (\alpha = AB, DB) \quad (2.21)$$

La signification et l'orientation des orbitales hybrides $|j, Q\rangle$ est donné sur la figure 4. Dans cette expression les coefficients comme les fonctions dépendent du déplacement Q . L'esprit de l'approximation statique serait de prendre les solutions calculées pour $Q=0$, puis d'évaluer les éléments de matrice de h_1 dans cette base. Cependant, une approche par liaisons fortes cohérente requiert que la base d'orbitales atomiques utilisée reste centrée sur l'atome, à savoir que les orbitales atomiques soient déplacées rigidement en suivant la relaxation de l'atome. Ceci étant posé, la façon de rester le plus proche possible du formalisme statique est de maintenir constants les coefficients a_j^{α} à leur valeur calculée pour $Q=0$, et de permettre aux orbitales atomiques de suivre la relaxation, menant à:

$$\xi_{\alpha}^a = \sum_j a_j^{\alpha}(0) |j, Q\rangle \quad (2.22)$$

Les coefficients $a_j^{\alpha}(0)$ seront trouvés par la résolution du système moléculaire en liaisons fortes pour $Q=0$. On montre en appendice que, malgré cette entorse faite au formalisme statique classique, on peut encore considérer que l'Hamiltonien de perturbation se ramène au terme du premier ordre h_1 de l'Hamiltonien total $h(x, X)$ autour de $X=0$. Au premier ordre, on peut donc écrire la variation

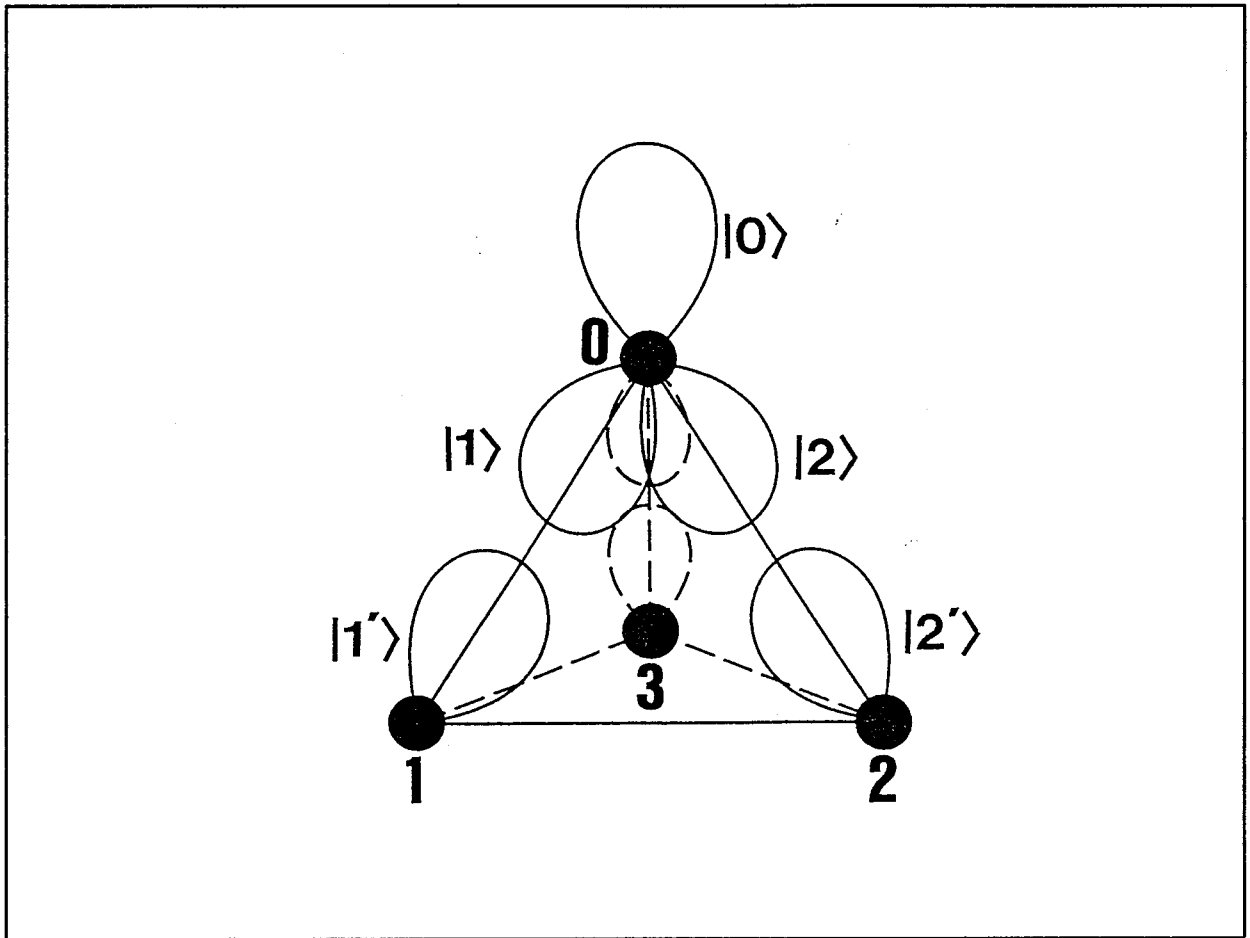


Figure 4: Jeu d'orbitales hybrides sp^3 utilisées dans le calcul des termes électron-phonon

de $\langle \xi_{AB}^s | h | \xi_{DB}^s \rangle$ en fonction du déplacement Q comme:

$$\langle \xi_{AB}^s | h_1 | \xi_{DB}^s \rangle = \sum_{j,j'} a_j^{AB}(0)^* a_{j'}^{DB}(0) \Delta[\langle j | h | j' \rangle] \quad (2.23)$$

où les variations $\Delta[\langle j | h | j' \rangle] = \langle j, Q | h | j', Q \rangle - \langle j, 0 | h | j', 0 \rangle$ sont évaluables en fonction de Q , permettant l'obtention des constantes de couplage J^l .

III.3 Résolution du système par la méthode des liaisons fortes.

La première étape du calcul consiste à résoudre le problème électronique pour $Q=0$ (position d'équilibre dans le cristal parfait) afin d'obtenir les coefficients $a_j^\alpha(0)$. Nous allons pour cela utiliser la méthode des liaisons fortes restreinte aux interactions entre premiers voisins. Considérant la symétrie C_{3v}

de notre modèle, nous ne développerons pas la fonction d'onde directement dans la base d'orbitales hybrides sp^3 , mais dans la base suivante, constituée de combinaisons linéaires symétrisées de ces dernières:

$$\begin{aligned}
 \varphi_0 &= |0\rangle \\
 \varphi &= \frac{|1\rangle + |2\rangle + |3\rangle}{\sqrt{3}} \\
 \varphi' &= \frac{|1'\rangle + |2'\rangle + |3'\rangle}{\sqrt{3}} \\
 \varphi_1 &= \frac{|1\rangle - |2\rangle}{\sqrt{2}} \\
 \varphi_1' &= \frac{|1'\rangle - |2'\rangle}{\sqrt{2}} \\
 \varphi_2 &= \frac{|1\rangle + |2\rangle - 2|3\rangle}{\sqrt{6}} \\
 \varphi_2' &= \frac{|1'\rangle + |2'\rangle - 2|3'\rangle}{\sqrt{6}}
 \end{aligned} \tag{2.24}$$

Dans cette base, la matrice de l'Hamiltonien s'écrit:

$$\begin{array}{c}
 \varphi_0 \quad \varphi \quad \varphi' \quad \varphi_1 \quad \varphi_1' \quad \varphi_2 \quad \varphi_2' \\
 \left[\begin{array}{c}
 \varphi_0 \\
 \varphi \\
 \varphi' \\
 \varphi_1 \\
 \varphi_1' \\
 \varphi_2 \\
 \varphi_2'
 \end{array} \right. \left(\begin{array}{c}
 \left(\begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\
 \end{array} \right) \\
 \\
 \left(\text{II} \right) \\
 \\
 \left(\text{III} \right)
 \end{array} \right) \left. \right] \tag{2.24}
 \end{array}$$

a) Résolution de (I)

On développe (I) en fonction des termes inter- and intraatomiques:

$$\left\{ \begin{array}{l} E' = 5.2 \text{ eV} \\ E_{AB} = 4.204 \text{ eV} \\ E_{DB} = 0.264 \text{ eV} \\ E = -3.200 \text{ eV} \\ E_B = -6.469 \text{ eV} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \epsilon_{AB}^1 = \frac{\varphi_1 - \varphi_1'}{\sqrt{2}} \\ \epsilon_{AB}^2 = \frac{\varphi_2 - \varphi_2'}{\sqrt{2}} \\ \epsilon_{AB}^3 = 0.187 \varphi_0 - 0.645 \varphi + 0.740 \varphi' \\ \epsilon_{DB} = 0.951 \varphi_0 - 0.069 \varphi - 0.301 \varphi' \\ \epsilon_B^1 = \frac{\varphi_1 + \varphi_1'}{\sqrt{2}} \\ \epsilon_B^2 = \frac{\varphi_2 + \varphi_2'}{\sqrt{2}} \\ \epsilon_B^3 = 0.244 \varphi_0 + 0.761 \varphi + 0.600 \varphi' \end{array} \right. \quad (2.27)$$

L'origine des énergies est prise à E_h , l'énergie de l'orbitale hybride sp^3 dans le silicium.

III.4 Détermination de la constante de couplage électronique.

A l'aide des équations (2.20) et (2.23), nous pouvons maintenant déterminer séparément les constantes de couplage J^\perp , $J^{1//}$ et $J^{2//}$, en faisant relaxer l'atome 0 le long de la direction correspondante. La dépendance de l'élément de matrice interatomique $\langle j|H|j' \rangle$ en fonction du déplacement Q est évaluée en le décomposant en termes interatomiques élémentaires $\beta_{\sigma\sigma}$, β_{ss} , $\beta_{s\sigma}$ et $\beta_{\pi\pi}$, dont les variations sont données par la formule de HARRISON [36]:

$$\beta_{ij} = \eta_{ij} \frac{\hbar^2}{m d^2} \quad (2.28)$$

dans laquelle "d" est la distance entre premiers voisins (atome 0 et atome 1,2 ou 3 dans notre cas) et m la masse d'un électron. Les paramètres empiriques η_{ij} sont obtenus par ajustement des structures de bande et donnés par HARRISON [37].

La symétrie du système impose que $J^{1//} = J^{2//} = J^{//}$, et un calcul numérique simple aboutit à:

$$\begin{cases} J^{\perp}\sqrt{4N} = 1.7 \text{ eV/\AA} \\ J^{\parallel}\sqrt{4N} = 0.28 \text{ eV/\AA} \end{cases} \quad (2.29)$$

Il est bien sûr possible de reproduire exactement la même procédure pour la capture d'un trou de la bande de valence, en considérant l'élément de matrice $\langle \xi_B | h_1 | \xi_{D_B} \rangle$, ce qui aboutit à:

$$\begin{cases} J^{\perp}\sqrt{4N} = 1.3 \text{ eV/\AA} \\ J^{\parallel}\sqrt{4N} = 0.53 \text{ eV/\AA} \end{cases} \quad (2.30)$$

III.5 Calcul des forces, des relaxations et du facteur de HUANG et RHYS.

Le calcul du facteur moyen de HUANG et RHYS à partir de l'équation (2.7) demande de connaître la force axiale V^{\perp} sur l'atome 0 lorsque celui-ci se trouve en $Q=0$ (équilibre dans le cristal parfait), pour tous les états de charge de la liaison pendante. Ces forces peuvent se déduire du calcul de l'énergie totale $E_e(N, Q_{\perp})$ (voir chapitre 1 pour la définition de l'énergie totale) dans notre modèle moléculaire, incluant un potentiel répulsif V_{rep} entre atomes premiers voisins. Ce potentiel à deux corps est pris de la forme:

$$V_{rep} = E_r e^{-q d} \quad (2.31)$$

où d est la distance entre atomes et "q" un paramètre donné par [38,39]: $q d_0 = 4$, où d_0 est la distance entre premiers voisins dans le cristal parfait ($d_0 = 2.35 \text{ \AA}$ dans le silicium). E_r est une énergie de répulsion, ajustée pour reproduire la valeur correcte de d_0 dans le cristal parfait, traité dans un modèle moléculaire similaire à cinq atomes, dans lequel l'atome central est entouré de quatre voisins (voir figure 5) [40]. On obtient alors $E_r = 239 \text{ eV}$. Ainsi peut-on écrire l'énergie totale de notre modèle moléculaire de centre P_b sous la forme:

$$E_e(N, Q_{\perp}) = 4 E + 2 E_B + \frac{1}{2} U N^2 + N E_{D_B} + 3 E_r e^{-q d} \quad (2.32)$$

où $d = d_0 \sqrt{1 + \frac{Q_{\perp}^2}{d_0^2} + \frac{2 Q_{\perp}}{3 d_0}}$, "N" le nombre d'électrons sur la liaison pendante, et U l'énergie d'interaction électron-électron. Bien sûr, E_B , E et E_{D_B} dépendent de Q_{\perp} au travers des termes interatomiques (ces énergies sont définies au paragraphe III.3).

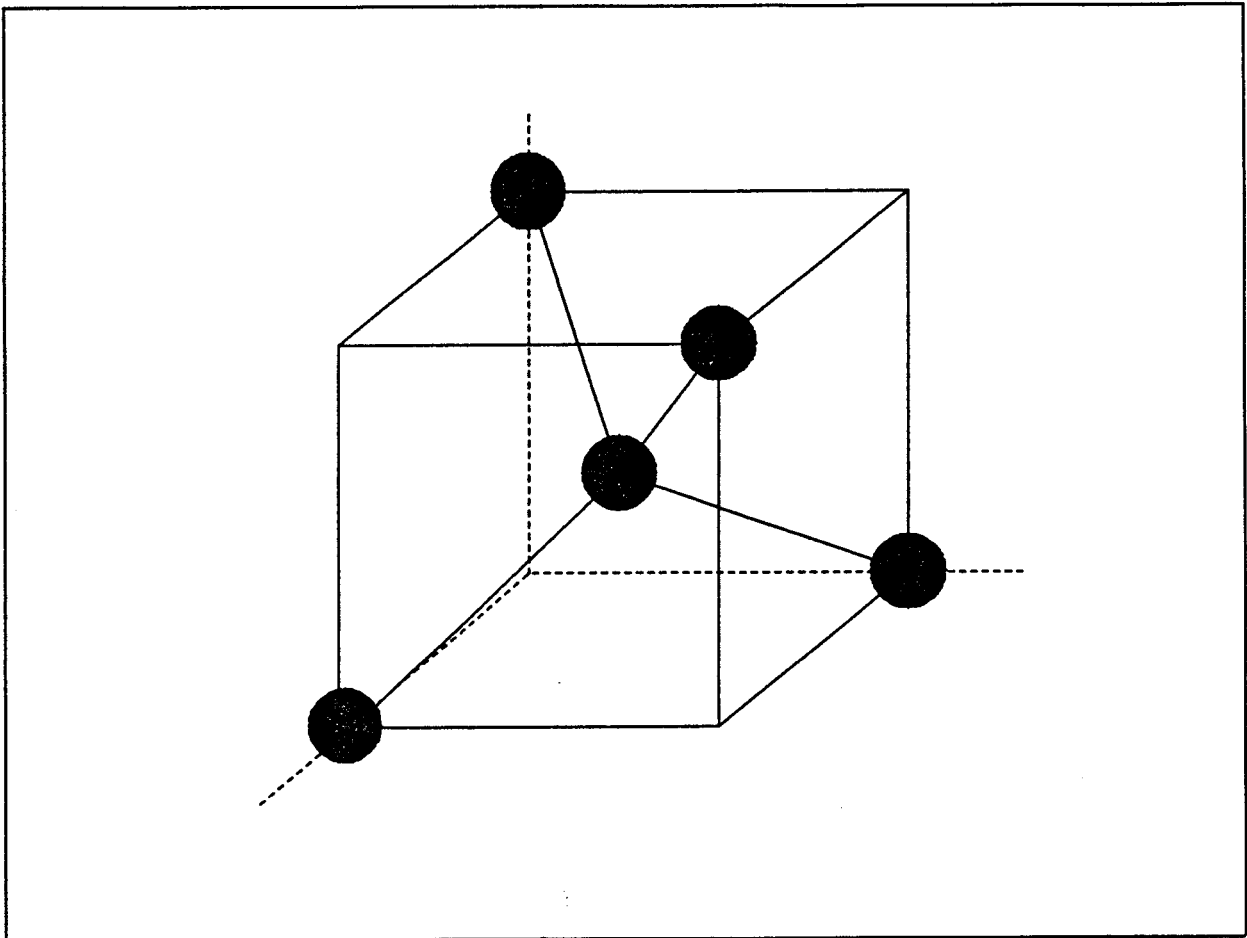


Figure 5: Modèle moléculaire à 5 atomes représentant le cristal parfait.

La pente de la courbe $E_0(N, Q_{\perp})$ autour de $Q_{\perp}=0$ donne les forces $F(N)$ sur l'atome 0 dans cette position pour chacune des valeurs de N (0, 1 ou 2) et permet de prédire la direction de relaxation. On montre sur la figure 6 les courbes $E_0(N, Q_{\perp}^1/d_0)$ pour les trois valeurs de N et une valeur de $U=0.5$ eV. Les tableaux ci-dessous résument nos résultats pour les forces et les relaxations et les comparent à ceux de calculs plus évolués:

N	$F(N)$ eV/Å	ref.[22]	ref.[18]	ref.[26]
0	-1.7	-2.22	-1.12	-1.24
1	-0.17	-0.6	0.48	-0.43
2	1.3	1.02	2.08	1.1

Table 2 : Comparaison entre notre calcul pour la force appliquée sur l'atome trivalent à $Q=0$ pour les trois états de charge de la liaison pendante et d'autres déterminations.

N	$Q_{\perp}^{e,q}(N)/d_0$	réf.[22]	réf.[18]	réf.[26]	réf.[23]
0	-0.12	-0.16	-0.11	-0.226	-0.166
1	-0.012	-0.043	+0.08	-0.068	-0.05
2	+0.09	+0.07	+0.22	+0.094	+0.066

Table 3 : Comparaison des prédictions des différents modèles pour la relaxation à l'équilibre de l'atome 0 pour les trois états de charge de la liaison pendante (Q_{\perp} est >0 lorsqu'il s'éloigne du plan des trois atomes premiers voisins).

Le signe des relaxations et l'amplitude des forces semble en accord avec les autres calculs. Ceci nous autorise à penser que les constantes de couplage, qui sont comme les forces des termes du premier ordre, seront donnés avec une bonne précision par notre modèle microscopique. Nous obtenons maintenant de l'équation (2.7) les facteurs de HUANG et RHYS moyens pour les deux transitions ($0 \rightarrow -$) et ($0 \rightarrow +$):

$$\begin{cases} 9 < \langle S \rangle_{(0 \rightarrow -)} < 25 \\ 10 < \langle S \rangle_{(0 \rightarrow +)} < 27 \end{cases} \quad (2.33)$$

La dispersion de ce résultat provient de la dispersion dans les valeurs de k_r et k_g pour le calcul des sommes sur les modes normaux. La borne inférieure vient du jeu de valeurs donné en réf.[32] et la borne supérieure de celui donné en réf.[35].

IV. APPLICATION NUMERIQUE POUR LA SECTION DE CAPTURE DU CENTRE P_b

Le dernier paramètre restant à déterminer est l'énergie d'ionisation thermique pour chacune des transitions d'état de charge, soit:

$$\begin{cases} E_0(0/+) = E_e(1, Q_{\perp}^{e,q}(1)) - E_e(0, Q_{\perp}^{e,q}(0)) \\ E_0(-/0) = E_e(2, Q_{\perp}^{e,q}(2)) - E_e(1, Q_{\perp}^{e,q}(1)) \end{cases} \quad (2.34)$$

Ces deux paramètres se déduisent normalement des calculs d'énergie totale que nous avons réalisé et qui mènent à la construction du diagramme de configuration (voir figure 6). Mais, contrairement au cas des paramètres de couplage où seules les dérivées de l'énergie

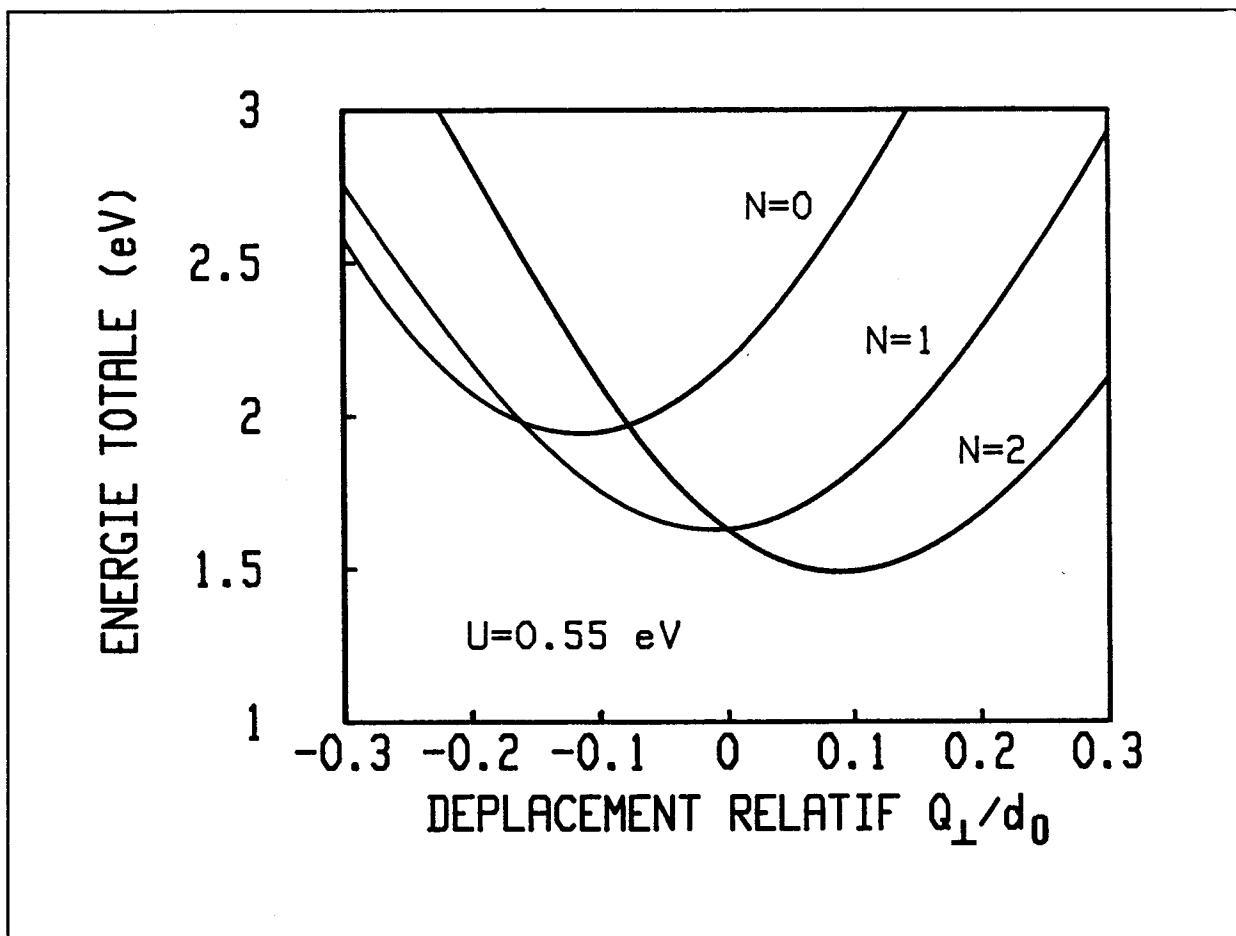


Figure 6: Energie électronique totale du modèle moléculaire en fonction de la relaxation Q_{\perp} de l'atome trivalent pour les trois états de charge de la liaison pendante.

totale interviennent, nous avons maintenant besoin d'une échelle absolue en énergie, et devons replacer nos niveaux d'énergie dans la structure de bandes la plus réaliste possible du cristal. Ce dernier point est délicat pour trois raisons:

i) Le traitement en liaisons fortes que nous avons utilisé ne reproduit en général que pauvrement les états de conduction et demande des raffinements supplémentaires pour en fournir une description satisfaisante.

ii) La contribution de l'énergie de répulsion électron-électron à l'énergie totale dépend fortement de l'efficacité de l'écrantage dans le matériau. Or, à l'interface Si/SiO₂, ce dernier se trouve fortement réduit, augmentant le paramètre U (dont la valeur en volume est $U=0.6$ eV) d'environ un facteur 2, menant à $U_p = 1.2$ eV [24,25]. Cependant, si l'argument précédent permet de comprendre qualitativement pourquoi le centre P_b est bien un centre à $U_{eff} > 0$, il reste trop imprécis pour un calcul absolu en énergie, car il influe directement sur la position des niveaux d'occupation.

iii) Enfin, dans notre approche par liaisons fortes, seul

l'atome trivalent est autorisé à relaxer et la rigidité de ce modèle microscopique tend à minimiser l'énergie de relaxation élastique du réseau cristallin. Ceci influe directement sur la position des niveaux d'occupation calculés pour le centre P_b , puisque ces derniers sont égaux à la différence entre deux minima de l'énergie électronique totale pour deux états de charge de la liaison pendante (voir équation 2.34).

Parallèlement, les énergies d'ionisation ont été mesurées expérimentalement avec une bonne précision par différentes techniques [8,10,11], menant à $E_0(0/+) = 0.3 \text{ eV} \mp 0.02$ (par rapport à la bande de valence) et $E_0(-/0) = 0.31 \text{ eV} \mp 0.04$ (par rapport à la bande de conduction). Aussi préférons-nous utiliser ces valeurs pour calculer les sections de capture associées à partir des équations (1.14), (1.47) et (1.50). Le tableau 4 résume ce calcul à $T=170 \text{ K}$:

transition (0 → -)	transition (0 → +)
$E_0 = 0.31 \text{ eV} \mp 0.04$	$E_0 = 0.3 \text{ eV} \mp 0.02$
$m_n^* = 0.33 m$	$m_p^* = 0.55 m$
$9 < S < 25$	$10 < S < 27$
$19.2 < \hbar\omega < 26.4 \text{ meV}$	$19.2 < \hbar\omega < 26.4 \text{ meV}$
$J^\perp \sqrt{4N} = 1.7 \text{ eV/\AA}$	$J^\perp \sqrt{4N} = 1.3 \text{ eV/\AA}$
$J^\parallel \sqrt{4N} = 0.28 \text{ eV/\AA}$	$J^\parallel \sqrt{4N} = 0.53 \text{ eV/\AA}$
$\Omega/4N = 10 \text{ \AA}^3$	$\Omega/4N = 10 \text{ \AA}^3$
$4 \cdot 10^{-17} < \sigma_{(0 \rightarrow -)} < 5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$	$7 \cdot 10^{-17} < \sigma_{(0 \rightarrow +)} < 5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$

Table 4 : Encadrement trouvé pour la section de capture du centre P_b à $T=170 \text{ K}$.

On montre sur la figure 7 la dépendance en température prédite par notre modèle pour la section de capture. Il apparaît une très faible activation thermique. Ceci peut s'expliquer par le fait que le décalage de FRANCK-CONDON $S\hbar\omega$ que nous obtenons reste proche dans tous les cas de l'énergie d'ionisation, en considérant

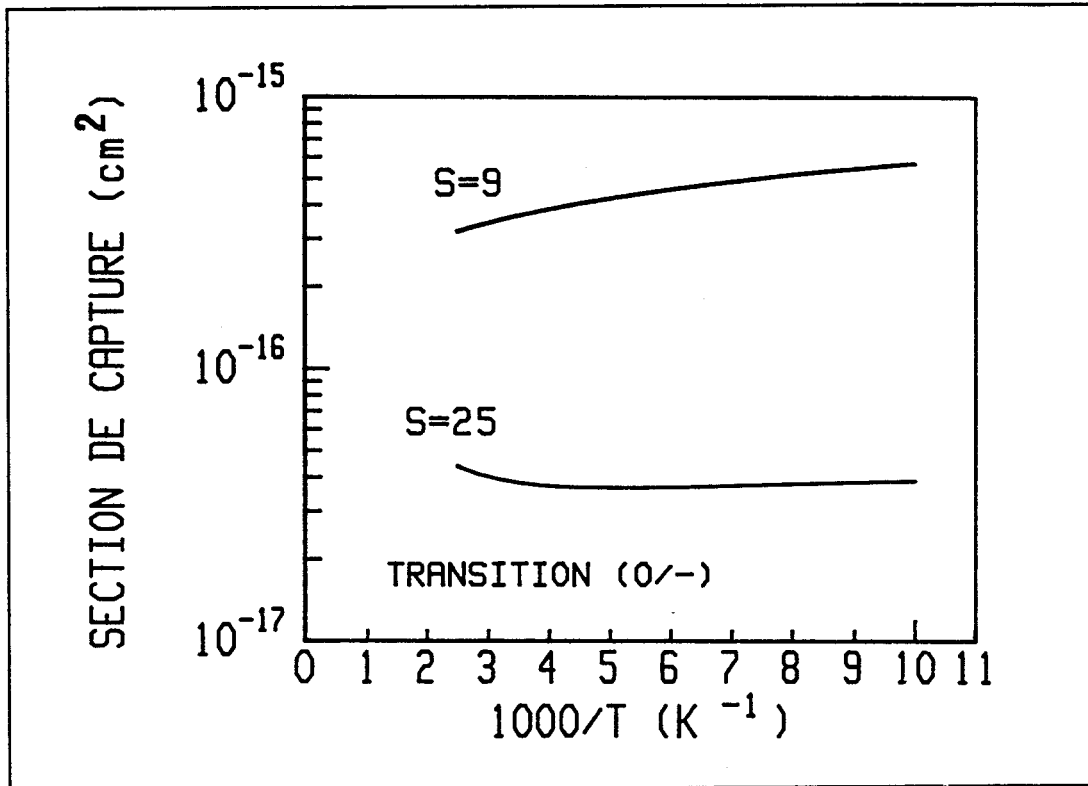


Figure 7.a: Dépendance en température théorique de la section de capture du centre P_b : transition $(0 \rightarrow -)$.

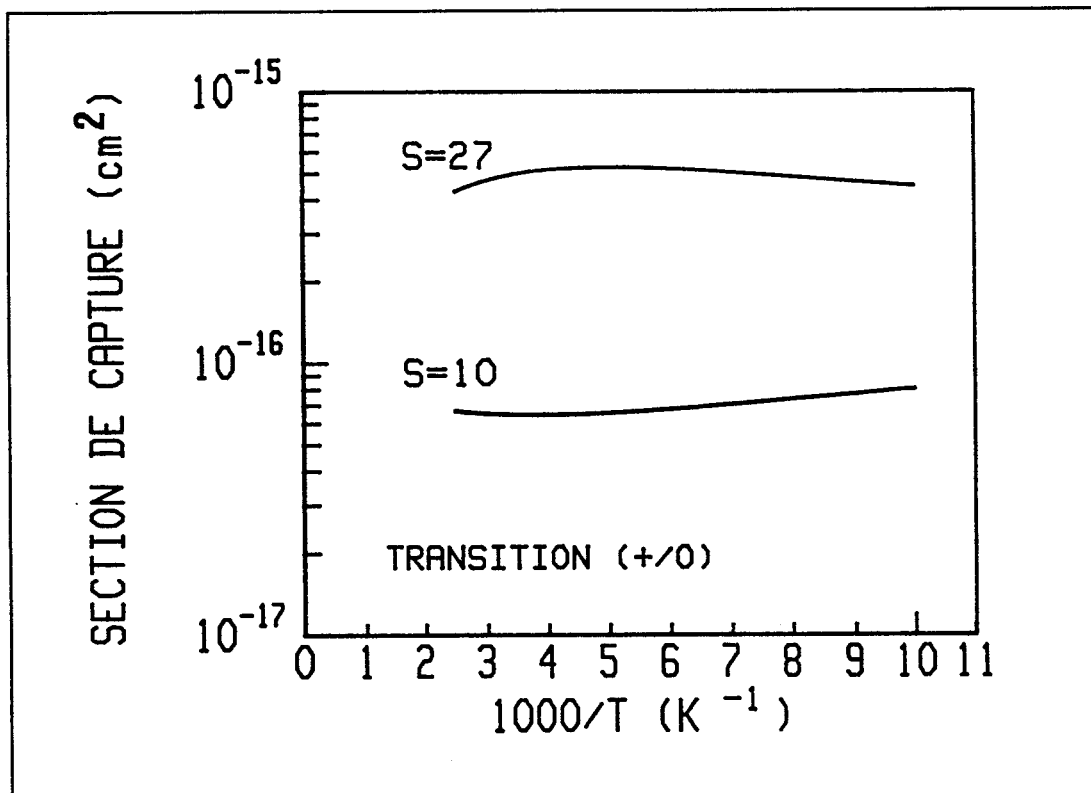


Figure 7.b: Dépendance en température théorique de la section de capture du centre P_b : transition $(0 \rightarrow +)$.

que l'activation thermique de la section de capture augmente principalement avec la différence $(E_0 - S\hbar\omega)$ (voir chapitre 1).

V. CONCLUSION

Le calcul mené à l'aide d'un modèle moléculaire simple du centre P_b et dans le cadre de l'approximation statique fournit un encadrement de la section de capture entre $4 \times 10^{-17} \text{cm}^2$ et $5 \times 10^{-16} \text{cm}^2$, et prédit une faible activation thermique. Ces valeurs théoriques seront comparées au chapitre 5 aux déterminations expérimentales antérieures ainsi qu'à nos propres mesures de sections de capture. Au delà de l'application particulière au cas du centre P_b , ce calcul expose une méthode pour déterminer les termes intervenant dans le formalisme général développé au chapitre 1 pour le phénomène de capture assisté par phonons. Cette démarche peut être envisagée pour d'autres défauts, dès lors qu'un modèle microscopique est donné pour ce dernier. Nous espérons qu'une confrontation entre résultats théoriques et expérimentaux, ou un ajustement de ces derniers par le formalisme général permettra une compréhension plus profonde des mécanismes impliqués dans la capture de porteurs libres dans les semiconducteurs.

APPENDICEVALIDITE DE L'APPROXIMATION STATIQUE DANS LE CAS D'UN TRAITEMENT PAR LIAISONS FORTES

Rigoureusement, l'approximation statique exacte demande de considérer les solutions de l'Hamiltonien électronique total $h(x,X)$ calculées pour une position fixée des atomes du réseau prise comme origine des déplacements atomiques (dans notre cas $X=0$). Dans ce cas, l'Hamiltonien de perturbation se réduit exactement au terme du premier ordre h_1 de $h(x,X)$ autour de $X=0$.

Muni de notre modèle moléculaire microscopique, nous considérons les fonctions d'onde issues du traitement en liaisons fortes, et nous conservons dans le développement de la fonction d'onde selon la base d'orbitales employée, les coefficients calculés à $X=0$, afin de rester aussi proches que possible du formalisme statique:

$$\xi_\alpha(Q) = \sum_j a_j^\alpha(0) |j,Q\rangle \quad (\alpha = i, f) \quad (A.1)$$

Q est une coordonnée généralisée du réseau le long d'une direction donnée. Ces fonctions d'onde ne sont pas des solutions statiques exactes, si bien que l'Hamiltonien de perturbation ne se ramène pas simplement au terme du premier ordre h_1 . Examinons alors l'élément de matrice intervenant dans la probabilité de transition:

$$\begin{aligned} |\langle \xi_i | H | \xi_f \rangle|^2 &= |\langle \xi_i | T_N + h | \xi_f \rangle|^2 \\ &= \left| \sum_{j,j'} a_j^i(0)^* a_{j'}^f(0) \langle j,Q | T_N | j',Q \rangle \right. \\ &\quad \left. + \sum_{j,j'} a_j^i(0)^* a_{j'}^f(0) \langle j,Q | h | j',Q \rangle \right|^2 \end{aligned} \quad (A.2)$$

Nous pouvons négliger les termes $\langle j,Q | T_N | j',Q \rangle$ comparés aux autres (qui sont d'ordre $\frac{1}{m_e}$, m_e étant la masse de l'électron), car ils sont d'ordre $\frac{1}{M_N}$ (où M_N est la masse atomique). Cela revient juste à exprimer l'approximation de BORN-OPPENHEIMER (le rapport $\frac{m_e}{M_N} \rightarrow 0$). Développons maintenant en fonction de la coordonnée généralisée Q du réseau le terme électronique pur:

$$\begin{aligned} \langle j, Q | h(x, Q) | j', Q \rangle &= \langle j, 0 | h(x, 0) | j', 0 \rangle \\ &+ \left[\frac{\partial}{\partial Q} \langle j, Q | h(x, Q) | j', Q \rangle \right]_{Q=0} \cdot Q \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

La somme sur les termes $\langle j, 0 | h(x, 0) | j', 0 \rangle$ est égale à zéro car les fonctions $\sum_j a_j^\alpha(0) |j, 0\rangle$ sont les états propres du terme d'ordre 0 de l'Hamiltonien électronique $h(x, 0) = h_0$. On peut finalement écrire l'élément de matrice complet au premier ordre et dans la limite où $\frac{m_e}{M_N} \rightarrow 0$ comme suit:

$$|\langle \xi_i | H | \xi_f \rangle|^2 = \left| \sum_{j, j'} a_j^i(0)^* a_{j'}^f(0) \Delta[\langle j | h | j' \rangle] \right|^2 \quad (\text{A.4})$$

avec $\Delta[\langle j | h | j' \rangle] = \langle j, Q | h(x, Q) | j', Q \rangle - \langle j, 0 | h(x, 0) | j', 0 \rangle$. Ceci montre qu'au premier ordre, l'Hamiltonien de perturbation reste h_1 pour le jeu d'états "quasi-statiques" que nous utilisons dans le calcul des termes de couplage électron-phonon.

Références du Chapitre 2

- [1] Y.NISHI
Jpn.J.Appl.Phys. 10, 52 (1971)
- [2] Y.NISHI, K.TANAKA, A.OHWADA
Jpn.J.Appl.Phys. 11, 85 (1972)
- [3] P.J.CAPLAN, E.H.POINDEXTER, B.E.DEAL, R.R.RAZOUK
J.Appl.Phys. 50, 5847 (1979)
- [4] E.H.POINDEXTER, P.J.CAPLAN
Prog.Surf.Sci. 14, 201 (1983)
- [5] E.H.POINDEXTER, P.J.CAPLAN, B.E.DEAL, R.R.RAZOUK
J.Appl.Phys. 52, 879 (1981)
- [6] K.L.BROWER
Appl.Phys.Lett. 43, 1111 (1983)
- [7] K.L.BROWER
Phys.Rev. 33, 4471 (1986)
- [8] E.H.POINDEXTER, G.J.GERARDI, M.E.RUECKEL, P.J.CAPLAN,
N.M.JOHNSON, D.K.BIEGELSEN
J.Appl.Phys. 56, 2844 (1984)
- [9] N.M.JOHNSON, D.K.BIEGELSEN, M.D.MOYER
in "The Physics of MOS Insulators"
edited by G.LUCOVSKY, S.T.PANTELIDES and F.L.GALEENER
(Pergamon, New_York, 1980) p.311-315
- [10] N.M.JOHNSON, D.K.BIEGELSEN, M.D.MOYER, S.T.CHANG,
E.H.POINDEXTER, P.J.CAPLAN
Appl.Phys.Lett. 43, 563 (1983)
- [11] D.VUILLAUME, D.GOGUENHEIM, G.VINCENT
Appl.Phys.Lett. 57, 1206 (1990)
- [12] K.L.BROWER
Appl.Phys.Lett. 53, 508 (1988)
- [13] K.L.BROWER
Phys.Rev. B38, 9657 (1988)
- [14] K.L.BROWER, S.M.MYERS
Appl.Phys.Lett. 57, 162 (1990)

- [15] A.STESMANS, G.VAN GORP
Appl.Phys.Lett. 57, 2663 (1990)
- [16] G.J.GERARDI, E.H.POINDEXTER, P.J.CAPLAN, N.M.JOHNSON
Appl.Phys.Lett. 49, 348 (1986)
- [17] J.H.STATHIS, L.DORI
Appl.Phys.Lett. 58, 1641 (1991)
- [18] Y.BAR YAM, J.D.JOANNOPOULOS
Phys.Rev.Lett. 56, 2203 (1986)
- [19] S.T.PANTELIDES
Phys.Rev.Lett. 57, 2979 (1986)
- [20] J.PETIT, M.LANNOO, G.ALLAN
Sol.State Comm. 60, 861 (1986)
- [21] A.REDONDO, W.A.GODDARD, T.C.McGILL
J.Vac.Sci.Technol. 21, 649 (1982)
- [22] A.REDONDO, W.A.GODDARD, T.C.McGILL, T.C.SURRATT
Sol.State Comm. 20, 733 (1976)
- [23] A.H.EDWARDS
Phys.Rev. B36, 9638 (1987)
- [24] M.LANNOO, P.FRIEDEL
in "Atomic and Electronic Structure of Surfaces"
Springer Series in Surface Sciences 16
(Springer-Verlag, Berlin, 1991)
- [25] M.LANNOO
Revue Phys.Appl. 25, 887 (1990)
- [26] J.E.NORTHROP
Phys.Rev. B40, 5875 (1989)
- [27] R.BISWAS, C.Z.WANG, C.T.CHAN, K.M.HO, C.M.SOUKOULIS
Phys.Rev.Lett. 63, 1491 (1989)
- [28] H.M.BRANZ
Phys.Rev. B39, 5107 (1988)
- [29] N.M.JOHNSON
Appl.Phys.Lett. 34, 802 (1979)

- [30] N.M.JOHNSON, D.J.BARTELINK, J.P.McVITTIE
J.Vac.Sci.Technol. 16, 1407 (1979)
- [31] M.LANNOO, J.BOURGOIN
"Point Defects in Semiconductors I, Theoretical Aspects"
(Springer-Verlag, Berlin, 1981)
- [32] M.LANNOO, G.ALLAN
Phys.Rev. B25, 4089 (1982)
- [33] F.P.LARKINS, A.M.STONEHAM
J.Phys. C4, 143 (1971)
- [34] P.N.KEATING
Phys.Rev. 145, 637 (1966)
- [35] G.A.BARAFF, E.O.KANE, M.SCHLUTER
Phys.Rev. B21, 5662 (1980)
- [36] W.A.HARRISON
"Electronic Structure and the Properties of Solids.
The Physics of the Chemical bond"
W.H.Freeman and Company (1980)
- [37] W.A.HARRISON
Phys.Rev. B24, 5835 (1981)
- [38] M.LANNOO
J.Physique 40, 461 (1979)
- [39] G.ALLAN, M.LANNOO
J.Physique 44, 1355 (1983)
- [40] D.GOGUENHEIM
Rapport de Stage de D.E.A.
Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres
Artois (1987).

Chapitre 3

DESCRIPTION DES ECHANTILLONS ETUDIES

Avant d'aborder les aspects expérimentaux liés à la mesure du coefficient de capture, nous allons consacrer un court chapitre à la description des échantillons étudiés. Ceci permettra de les répertorier une fois pour toutes et évitera de revenir à plusieurs reprises par la suite sur les détails des processus technologiques de fabrication.

Toutes les expériences furent réalisées sur des capacités Métal-Oxyde-Semiconducteur (MOS). On présente ci-dessous ces échantillons en précisant pour chacun leur provenance, leurs caractéristiques, les traitements subis et le nom générique par lequel on les nommera dans la suite du texte.

ECHANTILLONS S1 : Capacités MOS "de référence", Si(100)

Cette première série a été fabriquée au LETI, à GRENOBLE. Elle consiste en des capacités MOS de type n où le substrat de silicium, dopé au phosphore à environ $2.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ présente une résistivité de $1.6 \Omega \cdot \text{cm}$. On a fait croître sur la face Si(100) un oxyde thermique de 750 Å à 1050°C, dans un atmosphère d'oxygène O_2 sec. Cette croissance est suivie d'un recuit post-oxydation de 1 heure à 400°C dans une atmosphère $\text{N}_2 + \text{H}_2$. Enfin, des grilles en aluminium sont déposées sur l'oxyde par évaporation, étape suivie d'un recuit post-métallisation, dans une atmosphère dite "forming gas". Ces capacités possèdent une faible densité d'états d'interface ($\approx 1 \times 10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ au milieu de la bande interdite) comme mesuré par DLTS [voir Chapitre 4]

ECHANTILLONS S2 : Injection FOWLER-NORDHEIM, Si(100)

Cette seconde série provient du même processus technologique que la série S1, mais les capacités furent ensuite soumises à une injection d'électrons dans l'oxyde de grille à partir du substrat. Pour cela, une forte tension positive a été appliquée sur la grille, afin que l'intense champ électrique résultant dans l'oxyde (8.3 MV/cm) amène les électrons à le traverser par effet tunnel (régime FOWLER-NORDHEIM). La densité d'électrons injectés, contrôlée par la mesure du courant tunnel dans la capacité a atteint $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Ce traitement induit une augmentation des états rapides et des états lents à l'interface

Si-SiO₂. La densité d'états fut mesurée autour de $1 \times 10^{12} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ par DLTS au milieu de la bande interdite [voir Chapitre 4].

ECHANTILLONS S3 : "as-oxidized", Centre P_b, Si(100)

Les échantillons de cette série sont dits "as-oxidized" et ont été réalisés par G.VINCENT (Université J.FOURIER et CNET GRENOBLE). Les capacités MOS furent élaborées à partir d'un substrat de silicium de type n, dopé au phosphore à $8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ (5-8 Ω.cm) sur une face Si(100). La croissance de l'oxyde thermique est réalisée dans une atmosphère d'oxygène sec (O₂) à 1000°C et est suivie d'un refroidissement rapide (moins de 3s) sous oxygène sec. Les étapes de recuit post-oxydation et post-métallisation sont omises afin de conserver de très fortes densités de liaisons pendantes à l'interface Si-SiO₂. L'épaisseur d'oxyde obtenue est d'environ 1100 Å. La lithographie et le dépôt des grilles en aluminium s'effectuent à des températures ne dépassant pas 150°C afin d'éviter tout recuit des états d'interface.

ECHANTILLONS S4 : "as-oxidized", Centre P_b, Si(111)

Ces capacités MOS ont la même provenance et ont suivi le même processus technologique que les échantillons S3. On dispose cependant d'échantillons dopés n et dopés p. La face de silicium utilisée pour faire croître l'oxyde est la face Si(111) et l'oxyde, d'une épaisseur de 630 Å, est en outre plus mince que précédemment.

ECHANTILLONS S5 : "as-oxidized", grille optique (100 Å)

Cette dernière série regroupe des capacités MOS de type n et p sur les faces Si(100) et Si(111). Les échantillons, fabriqués par G.VINCENT (Université J.FOURIER et CNET GRENOBLE), possèdent un oxyde sec (165 mn à 1060°C dans O₂ sec) et ont subi un refroidissement rapide (<3s) sous oxygène sec. Aucun recuit n'a été effectué ni après l'oxydation, ni après la métallisation, afin de conserver de fortes densités de liaisons pendantes. Le dépôt et la gravure des grilles en aluminium furent réalisés sans jamais dépasser 120°C. On notera enfin la présence d'une double métallisation: la première couche n'a que 100 Å d'épaisseur, afin de permettre une étude optique de l'interface; la seconde couche (beaucoup plus épaisse, >5000 Å), reprise sur la première, entoure les capacités MOS et un report permet de prendre des contacts à l'aide de pointes. On résume les caractéristiques de ces

échantillons dans le tableau ci-dessous:

Nom	type	surface	d_{ox} (Å)	résistivité Si ($\Omega.cm$)	Dopage (cm^{-3})
S5_N1	n	(111)	1770	2	$2.1 \cdot 10^{15}$
S5-N0	n	(100)	1700	1	$4.2 \cdot 10^{15}$
S5_P1	p	(111)	1815	10	$1.4 \cdot 10^{15}$
S5_P0	p	(100)	1710	10	$1.4 \cdot 10^{15}$

Chapitre 4

TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE MESURE DU COEFFICIENT DE CAPTURE

I INTRODUCTION ET GENERALITES

Le coefficient de capture c intervient dans l'expression du taux de capture (voir équation 1.10) et du taux d'émission du défaut (voir équation 1.12). La mesure des constantes de temps associées doit donc permettre une détermination expérimentale du coefficient de capture, à la condition que les autres termes intervenant dans ces constantes soient connus. Or, dans le cas du taux d'émission, l'énergie d'ionisation thermique E_0 constitue cette seconde inconnue, et le taux de capture est le produit du coefficient de capture par la densité volumique de porteurs susceptibles d'être capturés. Ainsi, dans les deux cas n'accèdera-t-on pas directement au coefficient de capture.

La D.L.T.S. (Deep Level Transient Spectroscopy, [1]) permet par une analyse spectroscopique des transitoires électriques liés à l'émission de porteurs par les défauts, d'obtenir des valeurs expérimentales du taux d'émission en fonction de la température. Pour le cas du taux d'émission, il faudrait connaître, par une expérience indépendante, la valeur de l'énergie d'ionisation thermique E_0 . Il se trouve que la principale technique employée pour mesurer cette énergie d'ionisation thermique est précisément la D.L.T.S., ceci en faisant des hypothèses sur la variation thermique du coefficient de capture ou en utilisant les valeurs expérimentales auxquelles nous souhaitons justement aboutir! Néanmoins, la D.L.O.S. (Deep Level Optical Spectroscopy [2]) permet d'obtenir par des mesures optiques la valeur de $E_0 + S\hbar\omega$, où $S\hbar\omega$ représente le décalage de FRANCK-CONDON. En combinant ce résultat aux valeurs expérimentales du taux d'émission obtenu par D.L.T.S., il est en théorie possible d'obtenir les valeurs expérimentales de $c \cdot \exp(+S\hbar\omega)$ sans connaître la valeur exacte ni de E_0 , ni de $S\hbar\omega$. En utilisant alors la formule théorique déduite au chapitre 1, on pourrait ajuster les points obtenus et remonter à la valeur de $S\hbar\omega$, donc de E_0 , mais également alors du coefficient de capture lui-même. Cette technique supposerait la mise en oeuvre simultanée d'expériences optiques (D.L.O.S.) et thermiques (D.L.T.S.), mais nécessiterait pour être performante une excursion en température conséquente de la réponse D.L.T.S. afin de rendre l'ajustement par la formule théorique suffisamment précis.

Mais la méthode la plus employée consiste à déterminer

directement la constante de temps de capture, par une mesure des cinétiques de remplissage. Cette constante de temps est relevée soit directement sur le transitoire électrique associé au remplissage des défauts, soit par l'intermédiaire de la dépendance de l'amplitude du pic D.L.T.S. en fonction du remplissage des défauts qui participent à l'émission. Il faut bien sûr placer l'échantillon dans des conditions telles que le remplissage soit suffisamment lent pour être observable. Le point délicat pour remonter aux valeurs du coefficient de capture est alors la connaissance de la densité de porteurs libres disponibles pendant la capture. Nous allons dans les paragraphes suivants détailler cette technique, spécialement les conditions expérimentales requises et son interprétation dans différents cas d'étude : défauts de volume ou d'interface, faible ou forte densité de défauts.

II PRESENTATION DE LA CINETIQUE DE CAPTURE

II.1 Cas de défauts de volume

Dans le cas d'un défaut localisé en volume, la réponse D.L.T.S. est un pic centré sur une température T_0 telle que le taux d'émission g des porteurs vérifie pour cette température [1]:

$$g(T_0) = g_{\text{filtre}} \quad (4.1)$$

g_{filtre} représente la fenêtre du filtre corrélateur utilisé pour réaliser l'étude spectroscopique (filtre à double échantillonnage Box-Car ou amplificateur à détection synchrone simple ou double phase). L'amplitude R_{max} du pic relevé est directement proportionnelle à l'amplitude maximale ΔS_{max} du signal électrique transitoire étudié. Dans le cas où ce transitoire est relevé sur la capacité d'une diode SCHOTTKY soumise à la séquence de polarisation représentée sur la figure 1, l'amplitude ΔC_{max} du transitoire d'émission est donnée par [3] :

$$\frac{\Delta C_{\text{max}}}{C_b} = \frac{N_t}{N_d W_b^2} \int_0^{\infty} \Delta f(x, t_p) \cdot x \, dx \quad (4.2)$$

où C_b est la capacité correspondant à la polarisation de la ligne de base V_b

N_t est la concentration de défauts

N_d est la concentration de dopants (supposée constante en x)

W_b est la largeur à l'équilibre de la zone de charge d'espace pour $V=V_b$ (respectivement W_p pour $V=V_p$)

$\Delta f(x, t_p) = f(x, t_p) - f_b(x)$ représente la fraction d'états

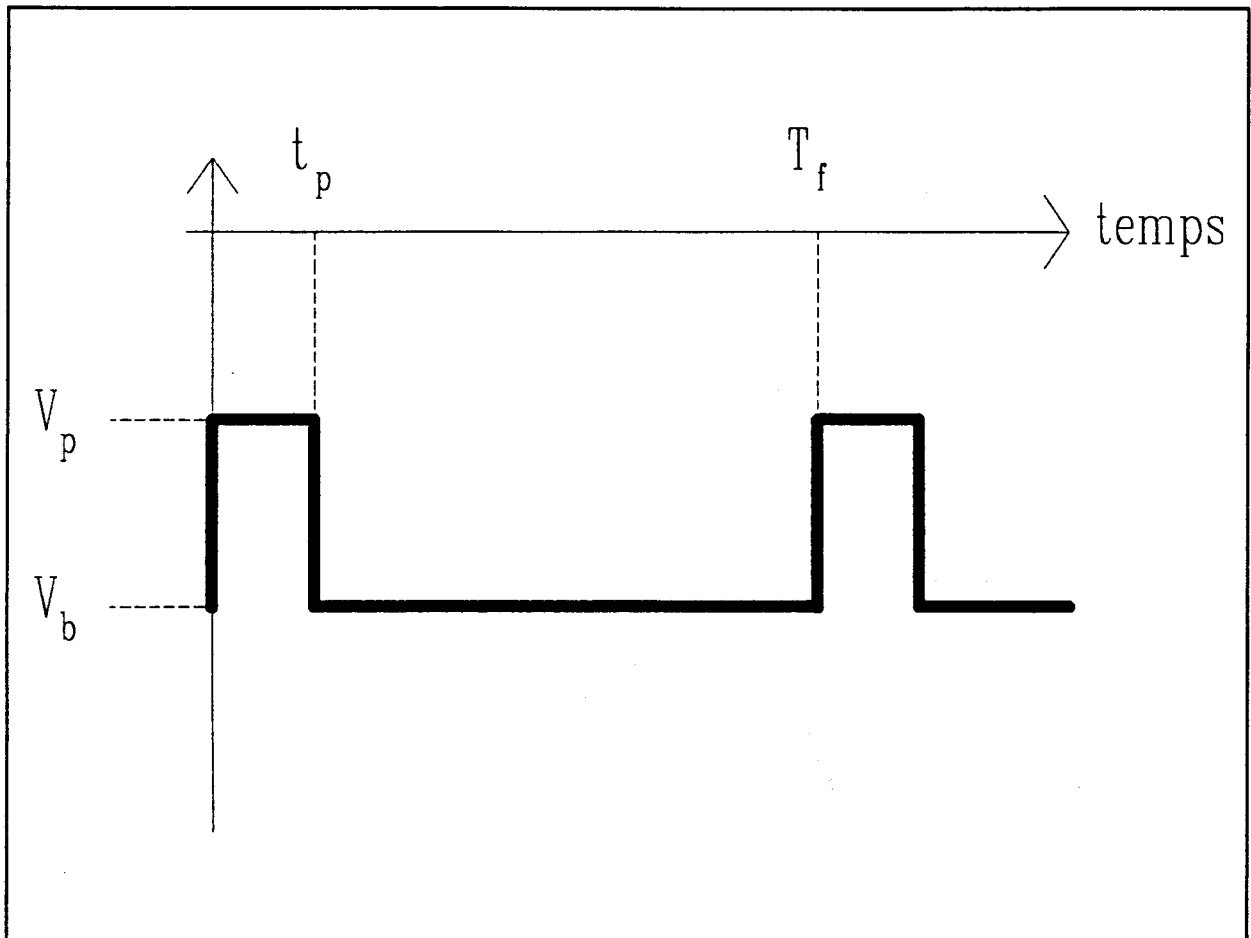


Fig.1 : Séquence de polarisation utilisée en D.L.T.S.

remplis à $t=t_p$

$f(x, t_p)$ est la fonction d'occupation du niveau à $t=t_p$

$f_b(x)$ est la fonction d'occupation à l'équilibre thermodynamique de ce même niveau, donnée par la fonction de FERMI-DIRAC pour $V=V_b$ (respectivement $f_p(x)$ pour $V=V_p$)

La dépendance de l'amplitude du pic D.L.T.S. en fonction de t_p provient de la dépendance de cette fraction d'états remplis $\Delta f(x, t_p)$. Pour le calcul de cette dépendance, détaillé en ref.[4], il convient de tenir compte du profil réel de porteurs $n_p(x)$ pendant l'impulsion de remplissage en bord de zone de charge d'espace, là où s'effectue le remplissage des états analysés. $n_p(x)$ étant donné par :

$$n_p(x) = N_d \exp \left[- \frac{(x-W_p)^2}{2 L_D^2} \right] \quad (4.3)$$

où L_D est la longueur de DEBYE pour les porteurs considérés, et moyennant quelques approximations généralement tout à fait vérifiées [4], le calcul aboutit à :

$$\frac{\Delta C_{max}}{C_b} = \frac{N_t}{2N_d W_b^2} \left\{ [f_b(x) - f_p(x)] [(W_b - \lambda_b)^2 - (W_p - L_p(t_p))^2] \right\} \quad (4.4)$$

où $W_b - \lambda_b$ est le point où le niveau de FERMI croise à l'équilibre le niveau du défaut.

La dépendance en t_p est contenue dans le terme $L_p(t_p)$ donné par :

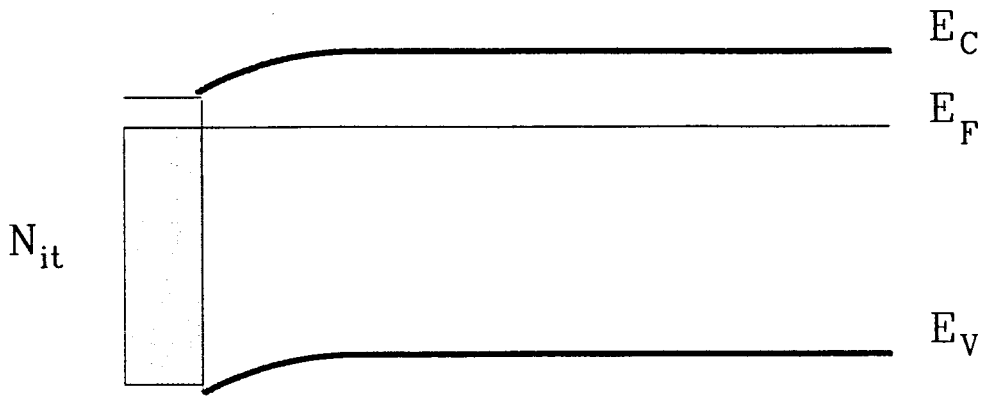
$$L_p^2(t_p) = 2 L_d^2 \text{Log} \left[\frac{t_p c N_d}{\text{Log} [2 - \exp(-g(T_0) \cdot T_f)]} \right] \quad (4.5)$$

Ainsi, en relevant la variation expérimentale de ΔC_{max} en fonction de t_p et en ajustant la cinétique de remplissage obtenue par l'équation (4.4), on remonte à la valeur du coefficient de capture $c(T_0)$ à la température T_0 du pic. Faisant ensuite varier la température du pic en modifiant la fenêtre g_{filtre} du filtre corrélateur, on obtient la dépendance thermique de c sur une plage qui dépend du filtre utilisé ($\approx 30^\circ\text{K}$ avec un amplificateur Lock-in et jusque 100°K à l'aide d'un filtre Box-car).

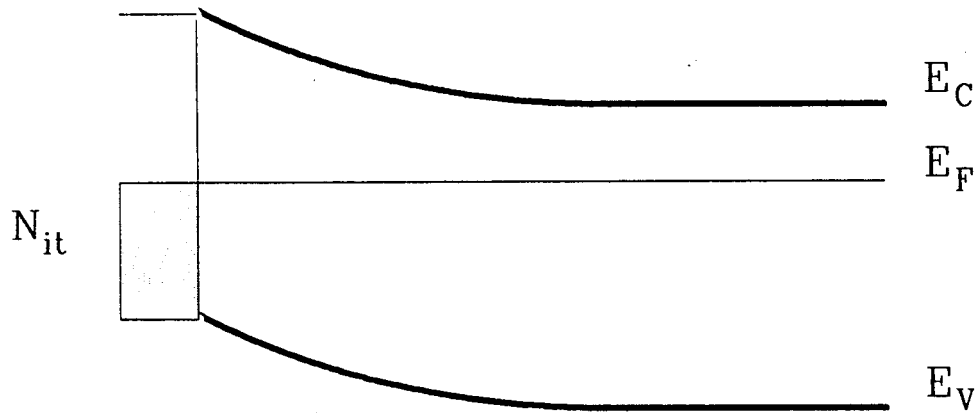
II.2 Cas des défauts d'interface : application à l'interface Si-SiO₂ par la technique ER-DLTS

Le cas des interfaces diffère de celui du volume, car les défauts n'y induisent pas des niveaux d'occupation localisés dans la bande interdite, mais un pseudo-continuum d'états, caractérisé par une densité d'états $N_{it}(E)$.

La structure M.O.S. (Métal Oxyde Semi-conducteur) présente en particulier une densité d'états à l'interface entre le silicium cristallin et l'oxyde amorphe. Nous reviendrons au chapitre 5 sur l'origine de ces défauts d'interface. On peut étudier cette densité par D.L.T.S. [5,6,7,8,9] via l'application périodique d'un pulse de remplissage sur la grille provoquant l'accumulation de porteurs majoritaires à l'interface. L'analyse de la courbure de bandes pour les différentes tensions (voir figure 2), et particulièrement la position du niveau de FERMI à l'interface montre que la densité d'états se "remplit" alors (en supposant à priori qu'elle est constituée de niveaux d'occupation associés à des pièges à porteurs majoritaires). La structure est ensuite polarisée en déplétion de façon à provoquer la réémission vers les bandes des porteurs libres préalablement piégés. La réponse D.L.T.S. n'est plus constituée de pics. En effet, à chaque température, il se trouve un niveau E du continuum dont le taux d'émission $g(E)$ tombe dans la fenêtre g_{filtre} imposée par le filtre corrélateur. Ainsi, la réponse est l'intégrale sur la



Structure M.O.S. polarisée en accumulation



Structure M.O.S. polarisée en déplétion

figure 2 : régimes de polarisation de la structure M.O.S.

densité d'états de la réponse de tous les niveaux, menant dans le cas d'une détection synchrone double phase à [10]:

$$R(T) = \frac{C^3}{\epsilon_{s1} N_d C_{ox} S} N_{1t}(E^*) \alpha\left(\frac{t_p}{T_f}\right) \quad (4.6)$$

avec:

$$\alpha(x) = (0.5-x) \text{Log}\left(\frac{1-x}{0.5-x}\right) + 0.5 \text{Log}\left(\frac{1-x}{0.75-x}\right) - (0.25-x) \text{Log}\left(\frac{0.75-x}{0.25-x}\right)$$

Cette expression est valable dans le cas où $N_{1t}(E)$ varie lentement avec E . La position énergétique E^* du niveau qui émet préférentiellement à la température T est déterminée en inversant l'expression du taux d'émission, et en prenant pour celui-ci la valeur de la fenêtre du filtre (soit $g_{\text{filtre}} = 1.72/T_f$ dans le cas de la détection synchrone double phase), pourvu que soit connu le coefficient de capture. Néanmoins, et sans que cela soit justifié à priori, il est usuel de prendre pour ce dernier une valeur moyenne (correspondant à des sections de capture entre 10^{-15} et 10^{-16} cm^2) indépendante de la position énergétique et fournissant donc de façon simple une échelle en énergie. Le calcul exact requiert la détermination expérimentale du coefficient de capture.

Ceci est possible en n'étudiant qu'une fraction de la densité d'états par l'utilisation de la D.L.T.S. dans sa configuration "petit pulse" [11,12,13], ou de la D.L.T.S. "Double pulse" (DDLTS) [14]. Ces deux techniques sont connues sous le nom de "D.L.T.S. Résolue en Energie" (ER-DLTS). L'idée de base est de remplir sélectivement une fraction du continuum d'états en utilisant le niveau de FERMI comme une "sonde" pour contrôler l'occupation des états d'interface, ceci par l'application d'une impulsion de remplissage de petite amplitude. Un pic réapparaît alors dans la réponse D.L.T.S., correspondant à l'émission à partir des états de l'étroit intervalle énergétique ainsi choisi. Pourvu que cet intervalle soit suffisamment petit, on peut assimiler cette réponse à celle d'un niveau discret à l'interface. La localisation énergétique de cette étroite bande d'énergie est obtenue indépendamment par la détermination du potentiel de surface ψ_s pour les tensions de base (ψ_{sb}) et de pulse (ψ_{sp}). On montre en Appendice comment accéder aux valeurs du potentiel de surface à partir du relevé de la caractéristique Capacité-Tension (C-V) Quasi-Statique de la structure M.O.S. (méthode dite QSM). Dès lors, la donnée du taux d'émission via la température du pic pour différentes polarisations permet d'obtenir directement le coefficient de capture en fonction de la température et de l'énergie, sans que ces deux paramètres puissent être décorrélés

par cette méthode.

D'autres auteurs [15] sont remontés à une section de capture et une localisation énergétique par un classique tracé d'ARRHENIUS sur chaque pic ER-DLTS (correspondant à chaque intervalle du continuum choisi). Mais il convient de noter qu'on accède alors à une énergie d'ionisation non corrigée de l'activation thermique du coefficient de capture, et que la section de capture obtenue est une valeur asymptotique σ_∞ à haute température (en supposant une forme $\sigma_\infty \exp(-E_b/kT)$ pour σ).

Enfin, on peut bien sur réaliser sur chaque pic ER-DLTS une cinétique de capture comme dans le cas volumique, en relevant, pour chaque intervalle choisi du continuum d'états, l'amplitude du pic en fonction de la durée t_p de l'impulsion de remplissage [16,17,18,19]. Reprenant l'idée d'une cinétique du premier ordre pour un niveau discret, une étude détaillée de l'ensemble des équations dynamiques régissant les échanges de porteurs entre le niveau de défaut et les bandes (théorie SHOCKLEY-READ-HALL) permet d'obtenir la constante de temps de capture τ par un ajustement des points expérimentaux $R_{DLTS}(t_p)$ [20]. On remonte ensuite aisément au coefficient de capture par :

$$c = \frac{1}{\tau n_s} \quad (4.7)$$

une fois connue la densité de porteurs libres n_s à l'interface. L'analyse précédente ainsi que cette dernière expression suppose cependant que n_s soit constant pendant toute la durée de l'impulsion. Ceci est faux en général, particulièrement dans le cas de fortes densités d'états, et nous allons voir dans les paragraphes suivants comment prendre en compte la variation de n_s pendant le remplissage.

III EFFET DE CONTRE-REACTION: INFLUENCE DE LA CHARGE D'INTERFACE SUR LA DENSITE DE PORTEURS LIBRES

La constante de temps de capture τ dépend de la densité n_s de porteurs libres à l'interface Si-SiO₂, qui s'exprime en fonction du potentiel de surface ψ_s par (dans l'approximation de BOLTZMANN):

$$n_s = n_b \exp\left(-\frac{e\psi_s}{kT}\right) \quad (4.8)$$

où n_b représente la densité volumique de porteurs (i.e. $n_b = N_d$). Pour remonter au coefficient de capture c , il est donc nécessaire

de connaître le potentiel de surface $\psi_{s,p}$ pendant le pulse. La valeur d'équilibre $\psi_{s,p}^{e,q}$ correspondant à $V=V_p$ est donnée par le relevé du C-V Quasi-statique. $\psi_{s,p}$ peut être pris constant et égal à $\psi_{s,p}^{e,q}$ pendant le pulse à condition que le potentiel de surface ne dépende pas (ou très peu) de la charge stockée à l'interface $Q_{i,t}$ qui elle varie entre 0 et t_p . Or, dans le cas de fortes densités d'états d'interface, cette charge $Q_{i,t}$ peut ne plus être négligeable comparée à la charge dans le semi-conducteur $Q_{s,c}$, et donc par retour influencer sur la valeur de ψ_s . Cet effet a été dénommé "Charge Potential Feedback effect (CPF)" [21]. Sa principale conséquence est que τ n'est plus constant pendant la capture et varie même fortement (exponentiellement, comme n_s) avec le potentiel de surface. Ainsi que le montre l'étude détaillée du jeu d'équations régissant le remplissage de la densité d'états (voir paragraphe IV.5), la capture se voit accélérée par le processus CPF et sa non-prise en compte revient à surestimer les valeurs du coefficient de capture. L'effet CPF explique également la non-exponentialité du transitoire associé au remplissage relevé par certains auteurs [6,20].

IV ETUDE DU REMPLISSAGE ET DU VIDAGE DE LA DENSITE D'ETATS A L'INTERFACE Si-SiO₂

Cette section présente une analyse et une formulation de l'effet CPF, basées sur les équations fondamentales régissant le fonctionnement de la structure M.O.S.. Ceci permet de comprendre comment ce mécanisme affecte les cinétiques de remplissage et de vidage des défauts d'interface. Ce travail fut conduit en collaboration avec le Dr.N.M.JOHNSON du Xerox Palo Alto Research Center, Californie [21].

IV.1 Analyse du remplissage

Lorsque l'effet CPF est pris en compte, le processus de remplissage du continuum d'états à l'interface Si-SiO₂ d'une capacité M.O.S. devient un problème de conditions initiales. Une résolution numérique est nécessaire pour obtenir la dépendance temporelle de la fonction d'occupation $f(E,t)$ des défauts, après que le potentiel de grille soit passé de V_b (polarisation de base, correspondant à une déplétion de la structure M.O.S.) à V_p (polarisation de pulse, correspondant à une déplétion moins forte en porteurs majoritaires de la structure MOS, pouvant aller jusqu'à un régime d'accumulation dans le cas de la D.L.T.S. grand pulse). Dans une capacité M.O.S., le potentiel appliqué sur la grille V_g peut s'exprimer en fonction des charges et des différences de potentiel au travers de la structure comme suit:

$$V_g = \phi_{ms} - \frac{Q_{ox}}{C_{ox}} + V_{ox} + \psi_s \quad (4.9)$$

où ϕ_{ms} est la différence de travail de sortie entre le métal et le semi-conducteur, Q_{ox} une charge fixe dans l'oxyde par unité de surface, C_{ox} la capacité d'oxyde par unité de surface, et V_{ox} la chute de potentiel dans l'oxyde. Comme seuls les deux derniers termes nous intéressent, on définit un "potentiel effectif de grille" V_g' par:

$$V_g' = V_g - \phi_{ms} + \frac{Q_{ox}}{C_{ox}} = V_{ox} + \psi_s \quad (4.10)$$

Par l'application du théorème de GAUSS dans le semi-conducteur, on exprime V_{ox} en fonction des charges par unité de surface $Q_{it}(\psi_s)$ et $Q_{sc}(\psi_s)$ présentes respectivement à l'interface et dans le semi-conducteur:

$$V_{ox} = - \frac{Q_{sc}(\psi_s) + Q_{it}(\psi_s)}{C_{ox}} \quad (4.11)$$

On note que la charge piégée à l'interface comme la charge dans le semi-conducteur dépendent toutes deux du potentiel de surface. Considérons maintenant le cas d'un substrat de type n (l'analyse reste bien sûr valide dans le cas du type p moyennant les changements adéquats dans les notations). La densité de charges dans le semi-conducteur de type n est dominée par les électrons libres accumulés sous l'effet du champ électrique sous la grille lorsque la capacité est polarisée en accumulation, et par les donneurs ionisés chargés positivement pour les polarisations de déplétion. Des conditions de mesure correctes requièrent que la structure ne soit pas polarisée en inversion (faible ou forte), si bien que l'on peut négliger les effets de porteurs minoritaires. La densité de charge dans le semi-conducteur est alors directement reliée au potentiel de surface par l'expression suivante qui est la solution de l'équation de POISSON [22,23]:

$$Q_{sc}(\psi_s) = \mp \sqrt{2kT\epsilon_s} \left[(n_i^2/N_d) (e^{-\beta\psi_s} + \beta\psi_s - 1) + N_d (e^{\beta\psi_s} - \beta\psi_s - 1) \right] \quad (4.12)$$

avec $\beta = \frac{q}{kT}$, où ϵ_s est la permittivité diélectrique du

semi-conducteur, n_i la concentration intrinsèque et N_d la concentration de donneurs supposée uniforme. La limite entre régimes d'accumulation et de déplétion intervient à $\psi_s = 0$, qui est la condition de bandes plates, avec $\psi_s > 0$ ($Q_{s,c} < 0$) pour l'accumulation et $\psi_s < 0$ ($Q_{s,c} > 0$) en déplétion. On supposera bien sûr que la densité de charges dans le semi-conducteur et le potentiel de surface répondent instantanément à tout changement de la tension de grille ou de la charge sur les états d'interface.

Cette charge piégée sur les états d'interface dépend de la nature électronique et de la distribution énergétique de ces états, information qui n'est en général pas connue et est précisément l'objet des expériences réalisées. A l'équilibre thermodynamique, $Q_{i,t}(\psi_s)$ dépend de l'occupation des états d'interface, déterminée par le potentiel de surface à l'équilibre $\psi_s^{e,q}$. Pour une densité d'états d'interface constituée d'une distribution d'états donneurs $N_{i,t,D}(E)$ sur le demi-gap inférieur et d'états accepteurs $N_{i,t,A}(E)$ sur le demi-gap supérieur, on peut écrire l'expression formelle suivante :

$$Q_{i,t}(\psi_s) = q \int_0^{E_g} [(1-f_{FD})N_{i,t,D} - f_{FD} N_{i,t,A}] dE \quad (4.13)$$

où E_g est la largeur de la bande interdite, l'énergie E dans la bande interdite étant mesurée par rapport au bas de la bande de conduction, et f_{FD} est la fonction de FERMI-DIRAC pour l'occupation des états d'interface :

$$f_{FD} = \left[1 + \exp\left(\frac{E_F - q\psi_s - E}{k T} \right) \right]^{-1} \quad (4.14)$$

où E_F est le niveau de FERMI (mesuré par rapport au bas de la bande de conduction dans le volume). Dans notre analyse, le facteur de dégénérescence des niveaux est pris égal à 1. Les équations (4.13) et (4.14) s'appliquent pour tout potentiel de surface correspondant à une tension de grille donnée, une fois l'équilibre thermodynamique atteint. Cependant, durant le processus de remplissage de la densité d'états, la structure M.O.S. est hors équilibre, et l'occupation des états (et donc $Q_{i,t}$) est déterminée par la cinétique d'échange de charges. Une fois précisée la nature des états d'interface les équations (4.13) et (4.14) peuvent être utilisées pour déterminer via une résolution auto-cohérente de l'équation (4.9) les potentiels de surface à l'équilibre $\psi_{s,b}^{e,q}$ et $\psi_{s,p}^{e,q}$ correspondant aux tensions de grille de base (V_b) et de pulse (V_p), et par suite bien sûr les fonction de FERMI-DIRAC $f_{FD,b}^{e,q}$, $f_{FD,p}^{e,q}$ puis les charges d'interface correspondantes $Q_{i,t,b}^{e,q}$ et $Q_{i,t,p}^{e,q}$. Afin d'alléger la notation, on supposera par la suite que les états d'interface sont

exclusivement de type accepteur dans le demi-gap supérieur, et nous omettrons désormais la référence au type. On notera simplement $N_{1t}(E)$ la distribution d'états d'interface accepteurs.

Afin de formaliser mathématiquement le processus de remplissage, il est utile de séparer la charge d'interface en une composante à l'équilibre Q_{1t}^{eq} et une composante transitoire $\Delta Q_{1t}(t)$. La capacité M.O.S. est initialement polarisée en déplétion (V_b). A l'équilibre, cette polarisation amène le niveau de FERMI vers le milieu de la bande interdite à l'interface, et on désignera par $Q_{1t}(0) (=Q_{1t}^{eq,b})$ la charge d'interface correspondante. Suite à la brusque application de la tension de pulse V_p , la charge d'interface $Q_{1t}(t)$ varie dans le temps, en même temps que la capacité M.O.S. retourne à l'équilibre pour la nouvelle tension de grille. La différence entre la charge d'interface hors-équilibre et la charge d'équilibre en régime de déplétion est définie par:

$$\Delta Q_{1t}(t) = Q_{1t}(t) - Q_{1t}(0) \quad (4.15)$$

En terme de fonctions d'occupation, cette différence devient:

$$\Delta Q_{1t}(t) = -q \int_0^{E_g} N_{1t}(E) [f_{1t}(E,t) - f_{F_{D,b}}] dE \quad (4.16)$$

où $f_{1t}(E,t)$ est la fonction d'occupation hors-équilibre des niveaux accepteurs d'énergie E au temps t après l'application de la tension pulse. En combinant les équations (4.10) et (4.11), on obtient:

$$V_g' + \frac{Q_{1t}(0)}{C_{ox}} = - \frac{Q_{sc}(t) + \Delta Q_{1t}(t)}{C_{ox}} + \psi_s(t) \quad (4.17)$$

Le membre gauche de cette équation est indépendant du temps et se déduit du potentiel de surface à l'équilibre ψ_s^{eq} . Il faut d'ailleurs remarquer que les deux constituantes du membre de gauche n'ont pas besoin d'être déterminés séparément. Cette expression en fonction de ΔQ_{1t} insiste sur l'effet dû aux états de la partie supérieure de la bande interdite et ignore la nature et la contribution des états de la partie inférieure. Ces états sont toujours occupés et la charge stockée est neutre s'ils sont donneurs et négative s'ils sont accepteurs. Dans la suite, cette charge sera considérée comme charge fixe et incluse dans Q_{ox} (voir équation 4.9).

On suppose que les échanges de charges entre la bande de conduction et les états d'interface sont décrits par une cinétique du 1^{er} ordre. Les contributions dues aux porteurs minoritaires peuvent être négligées puisqu'on ne considère que des conditions de déplétion ou d'accumulation, et que seuls les états de la

partie supérieure de la bande interdite sont étudiés (porteurs majoritaires). Dès l'application de la tension de pulse V_p , commence un échange de charges hors-équilibre consistant en la capture d'électrons libres de la bande de conduction par les états d'interface, mais aussi l'émission thermique d'électrons de ces états vers la bande. L'équation différentielle suivante du 1^{er} ordre traduit le taux de variation de la concentration d'états d'interface occupés (équation identique à celle rappelée au chapitre 1 pour un défaut de volume):

$$\frac{\partial f_{1t}(E,t)}{\partial t} = k_o (1-f_{1t}(E,t)) - g_o(E) f_{1t}(E,t) \quad (4.18)$$

où k_o et $g_o(E)$ sont les taux de capture et d'émission pour le niveau E , donnés par:

$$\begin{cases} k_o = c n_o \\ g_o = c N_c \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \end{cases} \quad (4.19)$$

avec c le coefficient de capture, n_o la concentration de porteurs à l'interface Si-SiO₂ reliée au potentiel de surface par la relation (4.8), et N_c la densité d'états effective dans la bande de conduction. Le processus de remplissage des états d'interface est maintenant un problème de conditions initiales qui requiert la résolution numérique en fonction du temps du système d'équations intégrées-différentielles régissant la dépendance en temps de la fonction d'occupation. Le jeu d'équations est donné par les expressions (4.12), (4.16), (4.17) et (4.18). La valeur initiale requise est le potentiel de surface pour la polarisation de base $\psi_{b,b}^{e,q}$, fournissant $f_{1t}(E,0) = f_{F_{D,b}}$, c'est à dire la densité initiale d'électrons piégés sur les états d'interface $n_{1t}(E,0) = f_{F_{D,b}} N_{1t}(E)$. La difficulté dans la résolution de ce système d'équations provient de ce qu'il traduit un phénomène physique dont certaines composantes ont des constantes de temps très différentes. Spécifiquement, les temps caractéristiques d'émission et de capture ($\approx k_o^{-1}$ et g_o^{-1} respectivement) qui déterminent le choix de l'incrément de temps de la résolution numérique, peuvent prendre des valeurs plus petites de plusieurs ordres de grandeur par rapport au temps nécessaire à la charge d'interface pour atteindre sa valeur d'équilibre. L'organigramme de la méthode est fourni sur la figure 3 et des exemples de résolution dans un cas typique sont discutés dans le paragraphe IV.3.

CAS DU REMPLISSAGE

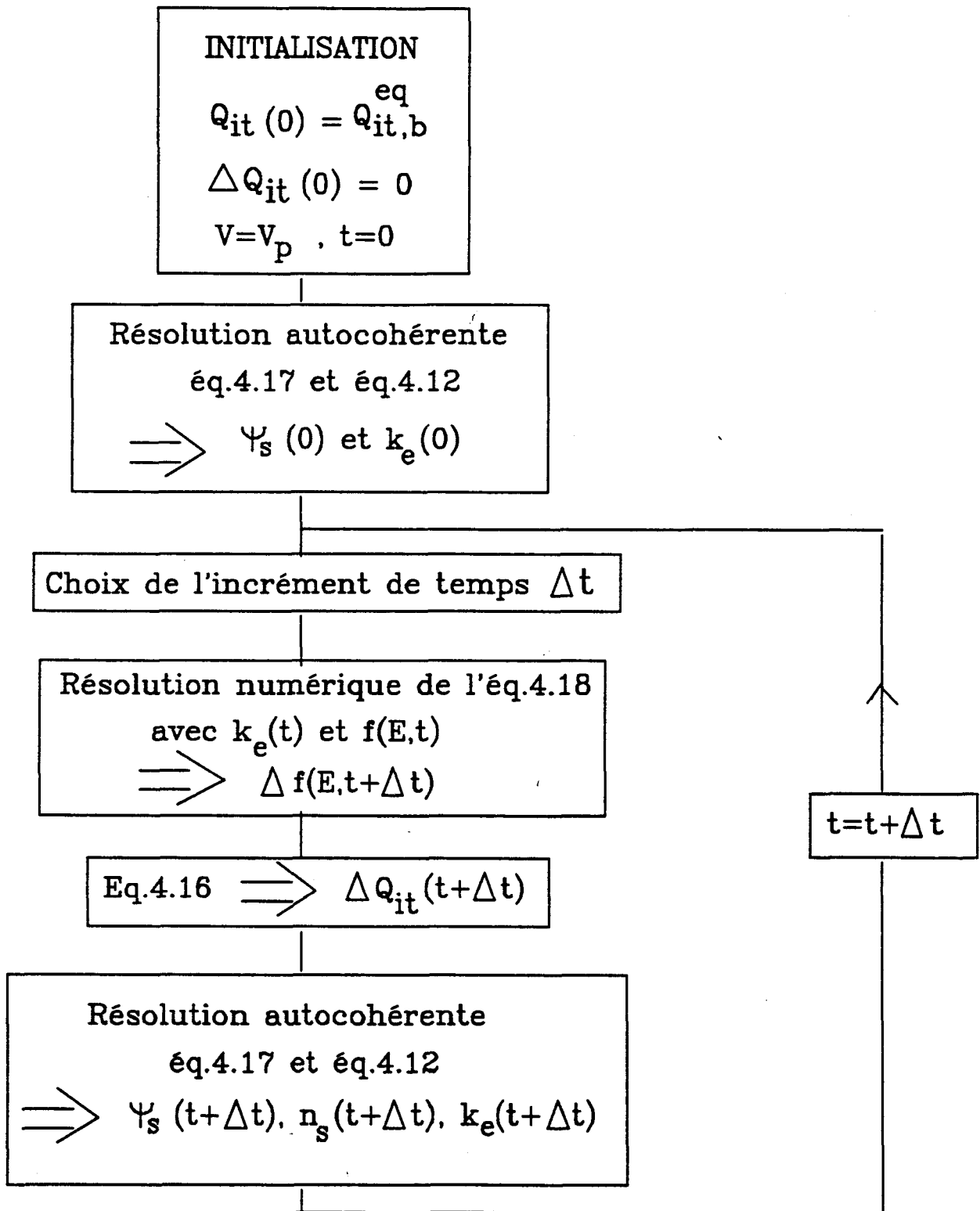


Figure 3: Organigramme pour la capture

CAS DE L'EMISSION

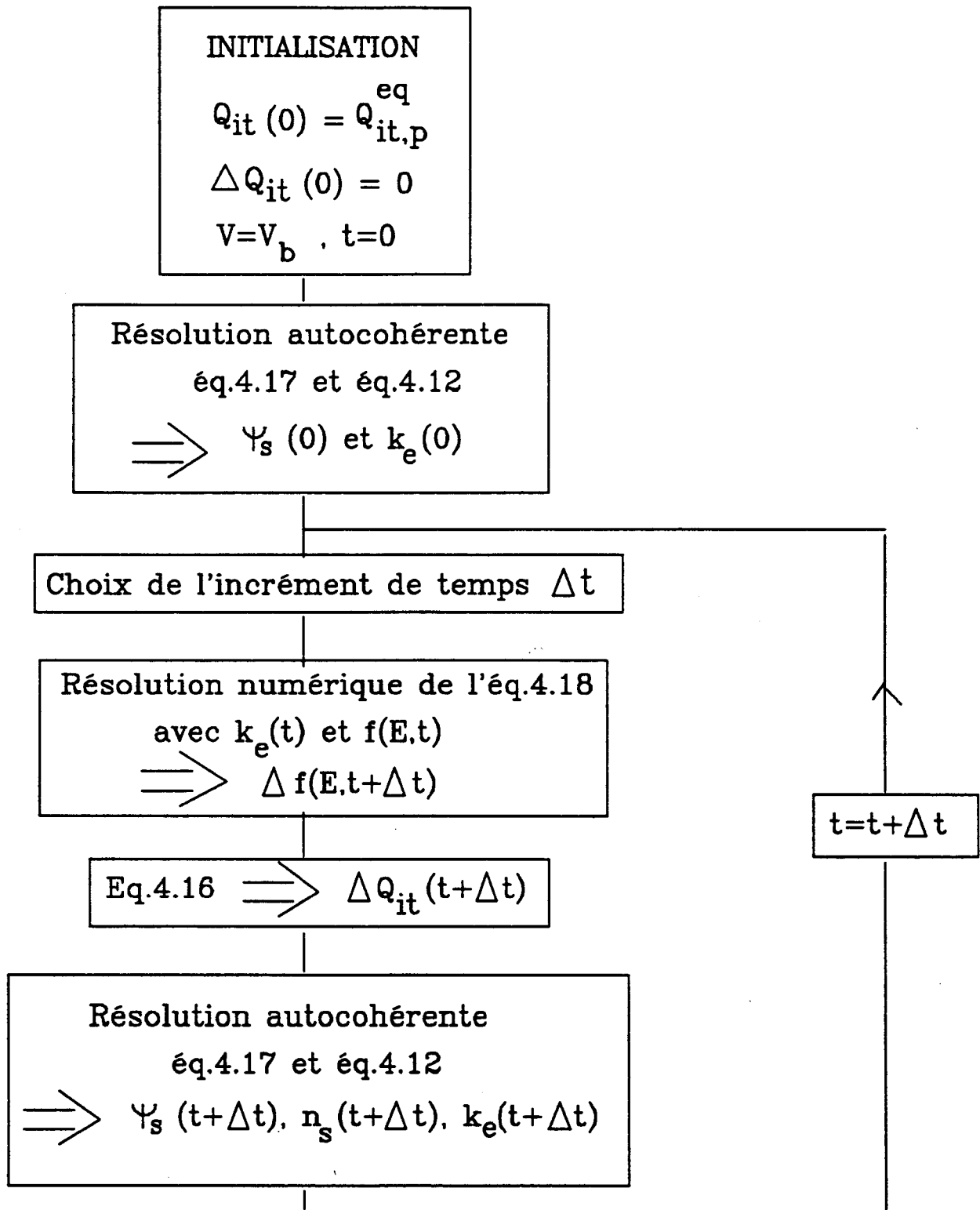


Figure 4: Organigramme pour l'émission

IV.2 Analyse du vidage

A $t=t_p$, la tension de grille repasse à V_p (polarisant la structure en régime de déplétion plus forte), et les électrons piégés sur les états d'interface pendant l'impulsion de remplissage sont réémis vers la bande de conduction. Le jeu d'équations déterminant la cinétique d'échange de charges entre la bande de conduction et les niveaux pièges reste rigoureusement identique au cas du remplissage et la procédure définie sur l'organigramme de la figure 3 s'applique pour obtenir la dépendance temporelle de la fonction d'occupation des défauts. Seules changent les conditions initiales : la seule requise est la charge d'interface $Q_{it}(t_p)$ à la fin de l'impulsion de remplissage, déterminée par $f_{it}(E, t_p)$ et $\psi_s(t_p)$ (voir figure 4).

Le processus peut d'ailleurs être bouclé, afin de reproduire la séquence de polarisation typique de la D.L.T.S. constituée d'une suite de périodes de remplissage et de vidage. Il suffit à chaque fois de prendre comme condition initiale l'état de remplissage des états d'interface obtenu à la fin de la période précédente et d'utiliser la valeur correspondante de la charge stockée sur ces états pour calculer la discontinuité du potentiel de surface au moment de la transition de tension.

La résolution du système d'équations fournissant la variation temporelle du potentiel de surface $\psi_s(t)$, on peut ensuite aisément en déduire le transitoire de capacité associé soit au remplissage, soit au vidage, puisque la capacité de la structure M.O.S. (mesurée à haute fréquence, i.e. en supposant que les états d'interface ne répondent pas au signal de mesure) est donnée par :

$$C = \frac{C_{ox} C_{sc}}{C_{ox} + C_{sc}} \quad (4.20)$$

avec :

$$C_{sc}(\psi_s) = q \sqrt{\frac{\epsilon_s}{2kT}} \frac{p_{\infty} (1 - e^{-\beta\psi_s}) + n_{\infty} (e^{\beta\psi_s} - 1)}{\sqrt{p_{\infty} (e^{-\beta\psi_s} + \beta\psi_s - 1) + n_{\infty} (e^{\beta\psi_s} - \beta\psi_s - 1)}} \quad (4.21)$$

où n_{∞} et p_{∞} sont les concentrations d'électrons et de trous libres à l'infini. On ne doit retenir de cette expression que la contribution due aux porteurs majoritaires dans le cas haute fréquence. Il sera ainsi possible de simuler le signal D.L.T.S. en prenant le produit de convolution entre le transitoire capacitif d'émission $\Delta C(t-t_p)$ et la fonction de corrélation de l'analyseur de signal utilisé par le système de mesure (dans notre cas un

détecteur synchrone double-phase). De même, en faisant varier la durée de l'impulsion t_p , on pourra simuler une cinétique de remplissage en calculant l'évolution de l'amplitude du signal D.L.T.S..

IV.3 Simulations numériques

Afin d'illustrer les analyses précédentes, et pour étudier l'influence de l'effet CPF sur les cinétiques de capture, nous avons réalisé des simulations numériques dans un cas typique de capacité M.O.S. au silicium dopé n uniformément ($N_d = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), ayant une épaisseur d'oxyde de 1000 Å. On a choisi de simuler à 250°K le remplissage et le vidage de la densité d'états d'interface supposée uniforme à $10^{12} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ et composée de niveaux accepteurs ayant une section de capture de $2 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$. La capacité M.O.S. est initialement polarisée en déplétion de façon à ce que le niveau de FERMI coupe l'interface 0.45 eV sous le minimum de la bande de conduction du silicium (E_c), l'équilibre thermodynamique étant atteint. A $t=0$, on applique brusquement la tension de pulse V_p , choisie pour que le niveau de FERMI se trouve 0.4 eV sous E_c lorsque l'équilibre aura été rétabli.

a) Effet sur la capture

On représente figure 5 l'évolution, pour quelques incréments de temps caractéristiques, la distribution $f_{1t}(E,t)$ d'états occupés durant le processus de remplissage. Ce résultat est complété figure 6 par la représentation aux mêmes instants de la différence normalisée entre la distribution d'états occupés au temps t et la distribution d'équilibre pour $V=V_b$: $\Delta f_{1t}(E,t) = f_{1t}(E,t) - f_{r,d,b}$. Cette différence, qui représente les états qui se sont remplis depuis $t=0$, apparaît comme un large pic dont l'étalement en énergie diminue avec le temps, simultanément que son amplitude croît jusqu'à sa valeur d'équilibre. Le point remarquable est qu'au cours de ce processus, certaines états se remplissent puis réémettent des porteurs car ils sont situés à une énergie supérieure à la position du niveau de FERMI à l'équilibre, et leur état d'équilibre est par conséquent vide. La position en énergie du maximum du pic de cette distribution transitoire d'états remplis (notée $\bar{E}(t)$) ne rejoint qu'à $t \rightarrow \infty$ la position d'équilibre notée $\langle E \rangle$.

Ceci est la manifestation de l'effet CPF et s'explique par l'évolution temporelle du potentiel de surface et du coefficient de capture donnée figure 7 pour deux valeurs de la densité d'états. Pour $N_{1t} = 1 \times 10^{12} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, le potentiel de surface varie de plus de 120 meV du fait du remplissage des états d'interface, ce qui correspond à partir des équations (4.19) et (4.8) à une variation du taux de capture de plus de deux ordres de grandeur,

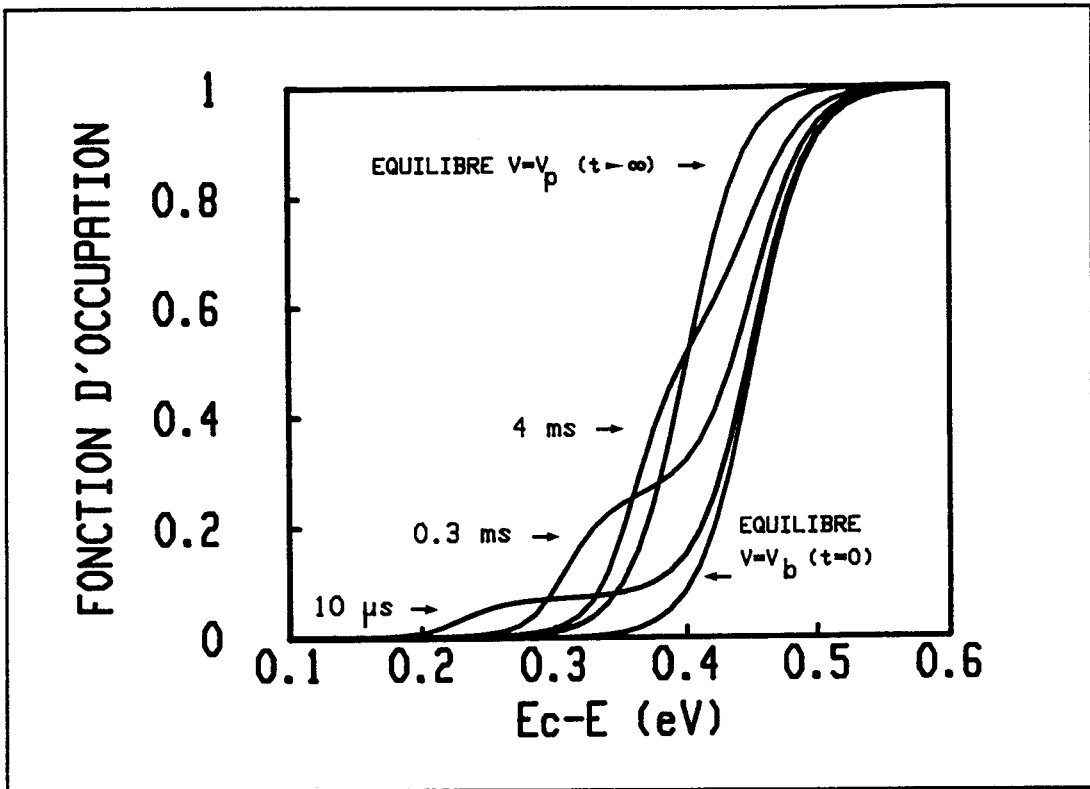


Fig.5 : Evolution de $f_{i,t}(E,t)$ pendant le remplissage

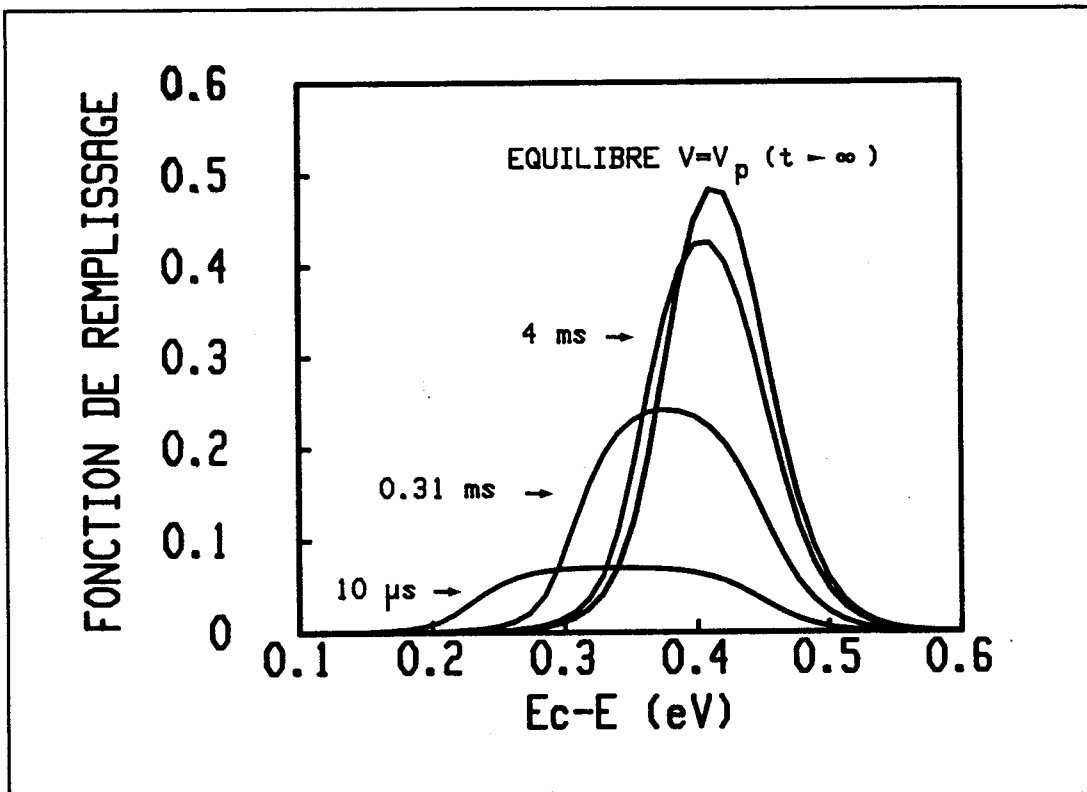


Fig.6 : Variation de la fonction de remplissage $\Delta f_{i,t}(E,t)$ pendant le remplissage.

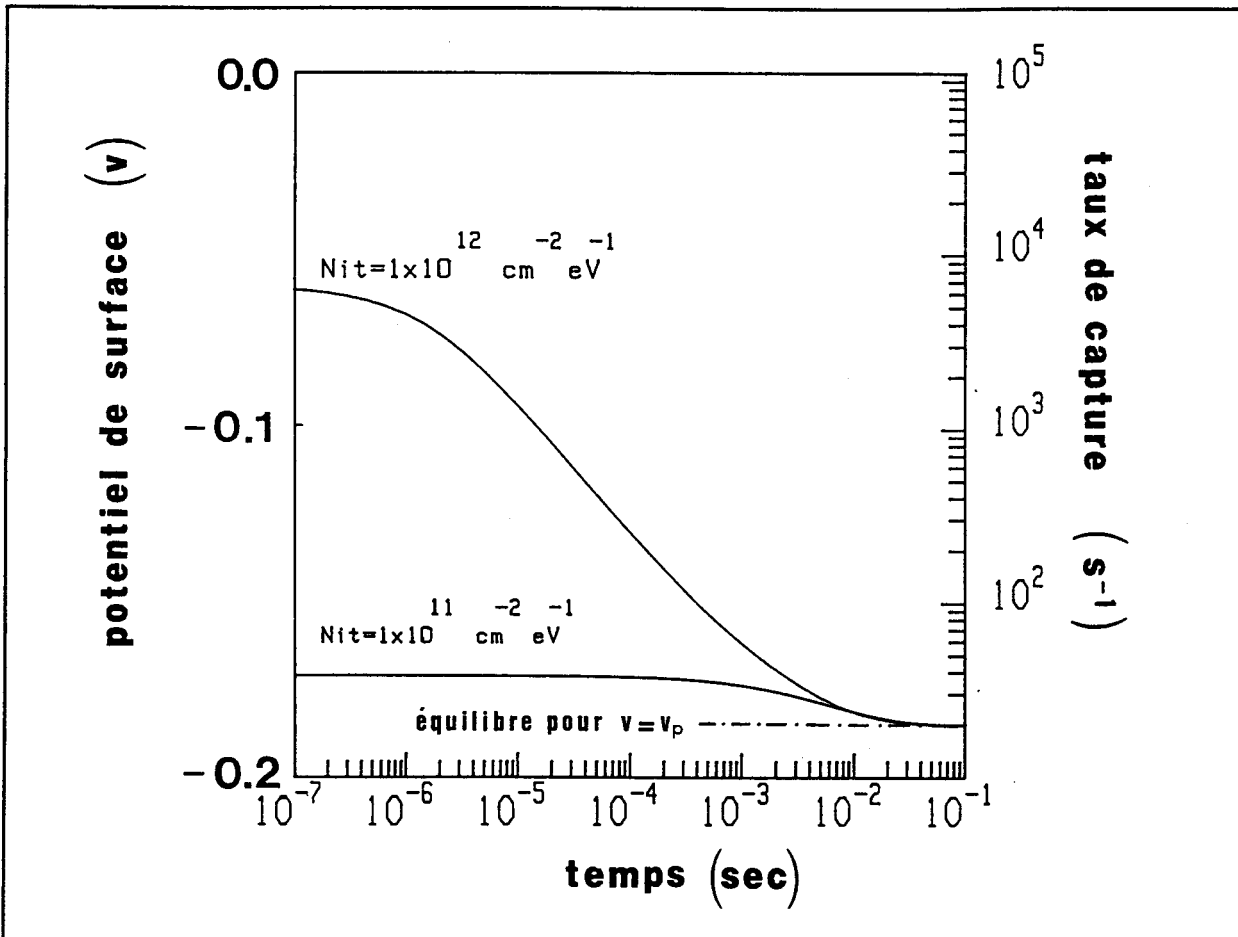


Fig.7 : Evolution temporelle du potentiel de surface et du taux de capture pendant le remplissage, pour deux valeurs de la densité d'états d'interface.

liée à une variation similaire du nombre de porteurs libres présents à l'interface. Pour d'autres paramètres des défauts d'interface, cet effet peut devenir encore plus important. Une simulation identique effectuée à 150°K pour une section de capture de $1 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ (tous les autres paramètres restant inchangés) montre une variation attendue du taux de capture sur quatre ordres de grandeur. L'amplitude de ces dépassements, qui tendent à accélérer la capture, dépend de la densité d'états d'interface, ainsi que le montre la comparaison avec le cas $N_{it} = 1 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Tous ces résultats démontrent clairement qu'il n'est en général pas correct d'ignorer la variation du taux de capture durant le processus de remplissage dans une structure M.O.S.. Conséquence importante de ceci, la détermination du coefficient de capture par une analyse standard du taux de capture dans une expérience de cinétique de remplissage, comme décrit en réf.[16],[17],[19] et [20] n'est plus valable lorsque la densité d'états d'interface dépasse $1 \times 10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Par ailleurs il devient évident sur les figures 5, 6 et 7 que la charge d'interface n'atteint jamais l'équilibre pour les durées de pulse utilisées dans les cinétiques

de remplissage (de 10 ns à quelques ms). Ceci signifie que le potentiel de surface à l'équilibre ψ_{sp}^{eq} ne peut être utilisé pour remonter au coefficient de capture directement à partir des valeurs du taux de capture expérimentales. En faisant celà, on sous-estime fortement en effet la valeur réelle du potentiel de surface dans la structure M.O.S., ce qui mène à une surestimation du coefficient de capture.

Enfin, il apparaît que la localisation énergétique des états étudiés pendant le processus de remplissage (pour des durées de pulse allant jusque quelques ms) est différente de la distribution d'équilibre utilisée pour analyser classiquement les résultats d'ER-DLTS (voir réf.[11]). Ceci est illustré par le décalage entre $\bar{E}(t)$ et $\langle E \rangle$. Les conséquences expérimentales de ce fait seront examinées au paragraphe IV.5.

b) Effet sur l'émission

On représente sur la figure 8 l'évolution temporelle de la fonction d'occupation pendant l'émission, en supposant que la structure ait atteint l'équilibre à la fin du pulse de remplissage. On compare sur cette figure les solutions exactes du système d'équations différentielles (en pointillé) à l'approximation classique (trait plein) qui consiste à prendre :

$$f_{1t}(E, t-t_p) = \exp(-g_e(t-t_p)) \quad (4.22)$$

Ceci revient en fait à négliger la capture de porteurs pendant le processus d'émission, et repose sur l'hypothèse que le taux d'émission des niveaux qui émettent est beaucoup plus important que leur taux de capture. Ceci se justifie, par exemple, dans le cas de mesures D.L.T.S. conventionnelles où la capacité M.O.S. est plongée pendant l'impulsion de remplissage dans un régime de forte accumulation, afin de peupler toute la densité d'états de porteurs majoritaires. La polarisation de base correspondant à un régime de déplétion où le niveau de FERMI se trouve vers le milieu de la bande interdite à l'équilibre, la réponse transitoire est bien sûr dominée au début par l'émission thermique de porteurs à partir des états d'interface vers la bande de conduction. A l'équilibre cependant, les taux de capture et d'émission sont égaux au niveau de FERMI (par définition). Or, dans le cas de mesures résolues en énergie (ER-DLTS), le pulse de remplissage est volontairement choisi petit, et ne remplit que des états proches du niveau de FERMI de déplétion (comme dans l'exemple choisi entre 0.45 et 0.40 eV sous la bande de conduction). Dans ce cas les processus de capture ne doivent plus être négligés devant les processus d'émission, ainsi que clairement démontré sur la figure 8. Ainsi l'équation (4.22) ne doit-elle donc plus être utilisée pour le calcul du transitoire de capacité. Ces résultats sont confirmés

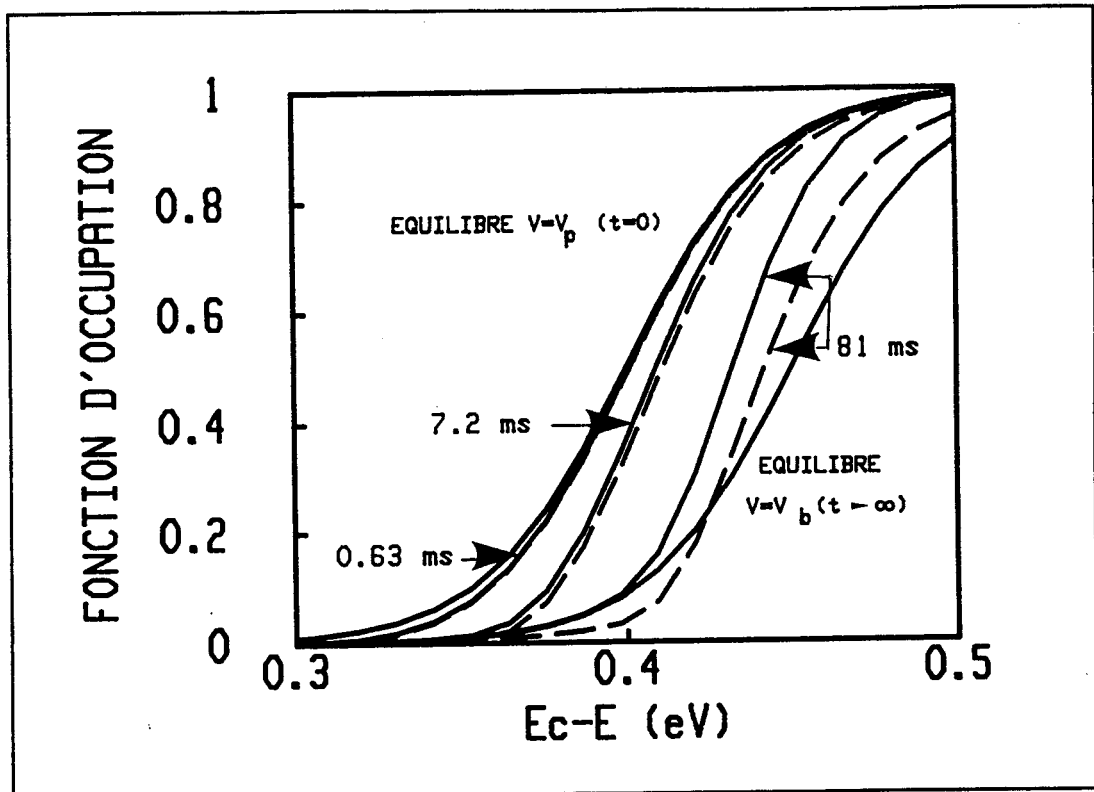


Fig.8 : Evolution de $f_{1,t}(E,t)$ pendant le vidage après un remplissage complet (___: classique, __: exact)

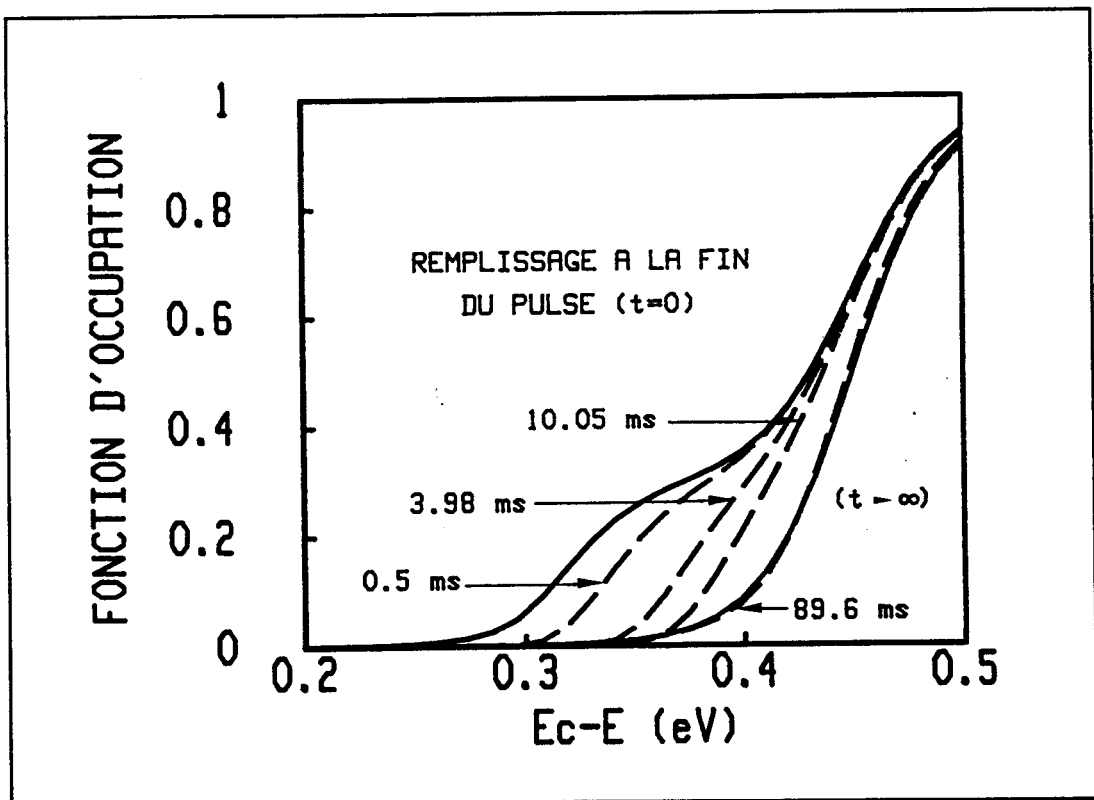


Fig.9 : Evolution de $f_{1,t}(E,t)$ pendant le vidage après un remplissage incomplet.

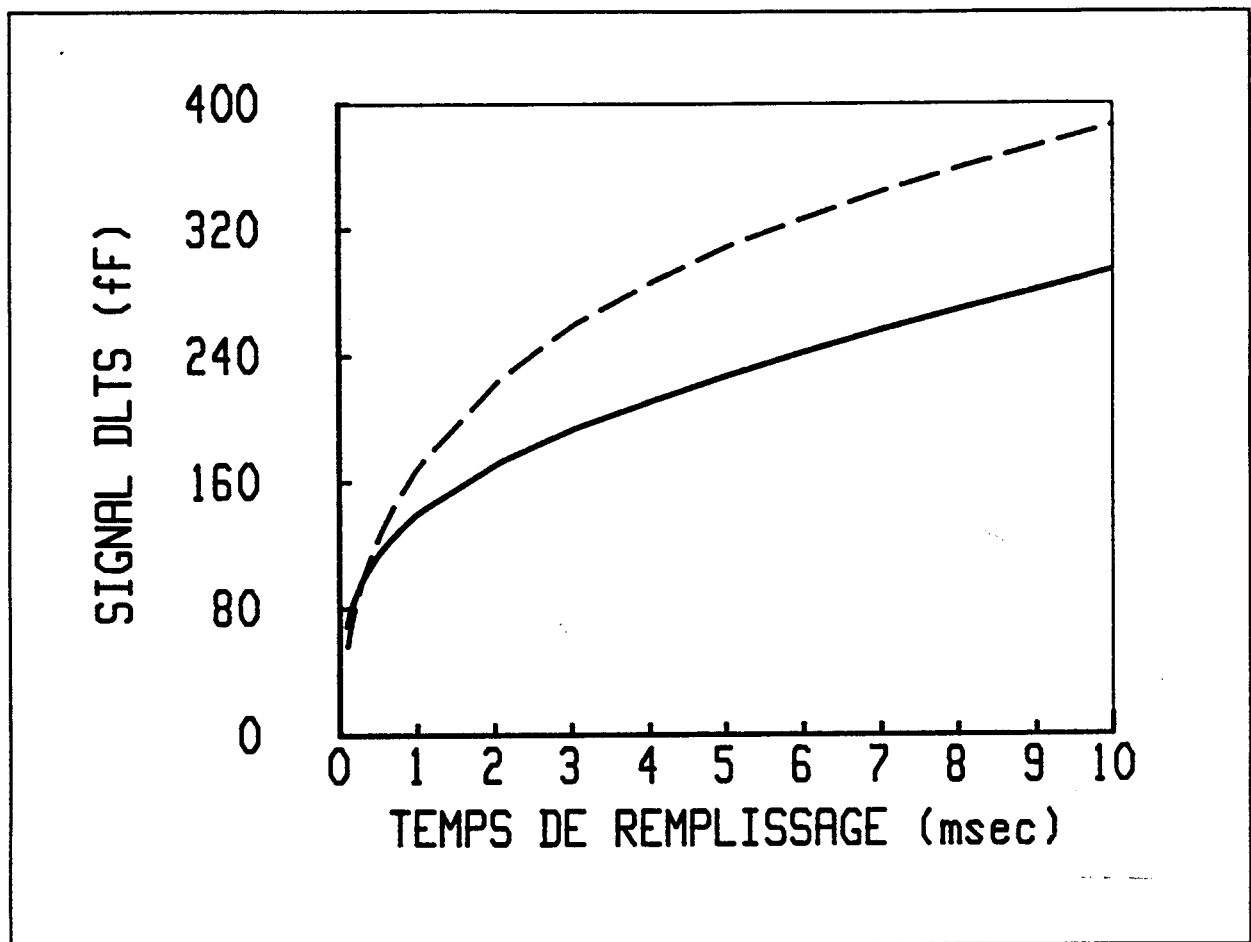


Fig.10 : Comparaison des cinétiques de remplissage obtenues avec le modèle complet (trait pointillé) ou à l'aide du modèle classique (trait plein).

sur la figure 9 dans un cas plus réaliste, où le remplissage à $t=0.5$ ms est utilisé comme condition initiale du processus (remplissage partiel). Enfin, le calcul des réponses D.L.T.S. nous permet de simuler les cinétiques de remplissage dans ce dernier cas. On compare sur la figure 10 les résultats obtenus par le modèle complet (trait pointillé) et par le calcul simplifié (trait plein) utilisant l'équation (4.22) à la place de la solution exacte montrée sur la figure 9 pour la dépendance temporelle de la fonction d'occupation pendant l'émission.

V EXEMPLES D'APPLICATIONS

V.1 Etude expérimentale des échantillons S1 et S2

Comme illustration de l'analyse présentée précédemment, nous allons développer ici l'exploitation des résultats expérimentaux acquis sur les échantillons S1 (capacités M.O.S.

"propres") et S2 (soumises à une injection d'électrons chauds à partir du semi-conducteur en régime FOWLER-NORDHEIM).

Le premier effet est une forte augmentation de la densité d'états d'interface pour S2, comme le montre l'étude par D.L.T.S. "grand pulse" reportée sur la figure 11. La figure 12 montre les spectres ER-DLTS typiques obtenus sur l'échantillon S2. Des mesures C-V haute fréquence (1 MHz) et quasi-statiques ont été réalisées pour chaque pic à la température du maximum du signal. Les courbes C-V quasi-statiques ont ensuite servi à obtenir les potentiels de surface à l'équilibre ψ_{sb}^{eq} et ψ_{sp}^{eq} correspondant aux tensions base (V_b) et pulse (V_p) utilisées. L'appareillage employé est un système D.L.T.S. classique équipé d'un filtrage du transitoire par une détection synchrone double-phase. Une grande sensibilité est en effet requise car les transitoires de capacité sont d'autant plus petits que les impulsions de remplissage sont courtes (jusque $1\mu s$) et de faible amplitude. La figure 13 représente la cinétique de remplissage obtenue avec l'échantillon S2 pour un étroit intervalle d'énergie centré autour de $E_c - 0.172$ eV par un choix de polarisations adéquat. Sur cette même figure est reporté en trait plein le meilleur ajustement obtenu par une méthode des moindres carrés, reprenant l'analyse exacte du remplissage du paragraphe IV.4 pour le calcul de la réponse DLTS. Dans ce dernier cas de l'échantillon S2 pour lequel la densité d'états est élevée ($> 1 \times 10^{12} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$), il convient d'insister sur le fait que les expressions théoriques ne prenant pas en compte l'effet CPF (simple loi exponentielle) se révèlent incapables d'ajuster correctement les points expérimentaux. Ceci est montré clairement soit directement sur la figure 14, soit en reportant $\text{Log}(1-R(t_p)/R(\infty))$ en fonction de t_p sur la figure 15.

Sur la figure 16 sont représentées les sections de capture obtenues en fonction de l'énergie dans la bande interdite pour S1 et S2, et ceci pour les diverses interprétations possibles (ER-DLTS conventionnelle, cinétique de remplissage avec ou sans effet CPF). Les larges barres d'erreur reflètent la dépendance exponentielle du taux de capture en fonction du potentiel de surface, dont l'imprécision expérimentale est pourtant estimée inférieure à 30 mV. La précision de l'ajustement $\frac{\Delta\sigma}{\sigma}$ prenant en compte l'effet CPF mène enfin à une erreur relative $\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = 30 \%$.

Même dans le cas d'une faible densité d'états d'interface (voir cas S1), on obtient une erreur importante dans la détermination de la constante de temps de capture lorsqu'on utilise une simple loi exponentielle. On remarque en outre que les sections de capture déduites des ajustements des points expérimentaux sont plus petites lorsque l'effet CPF est pris en compte. Ceci s'explique par le fait que, dans l'analyse classique

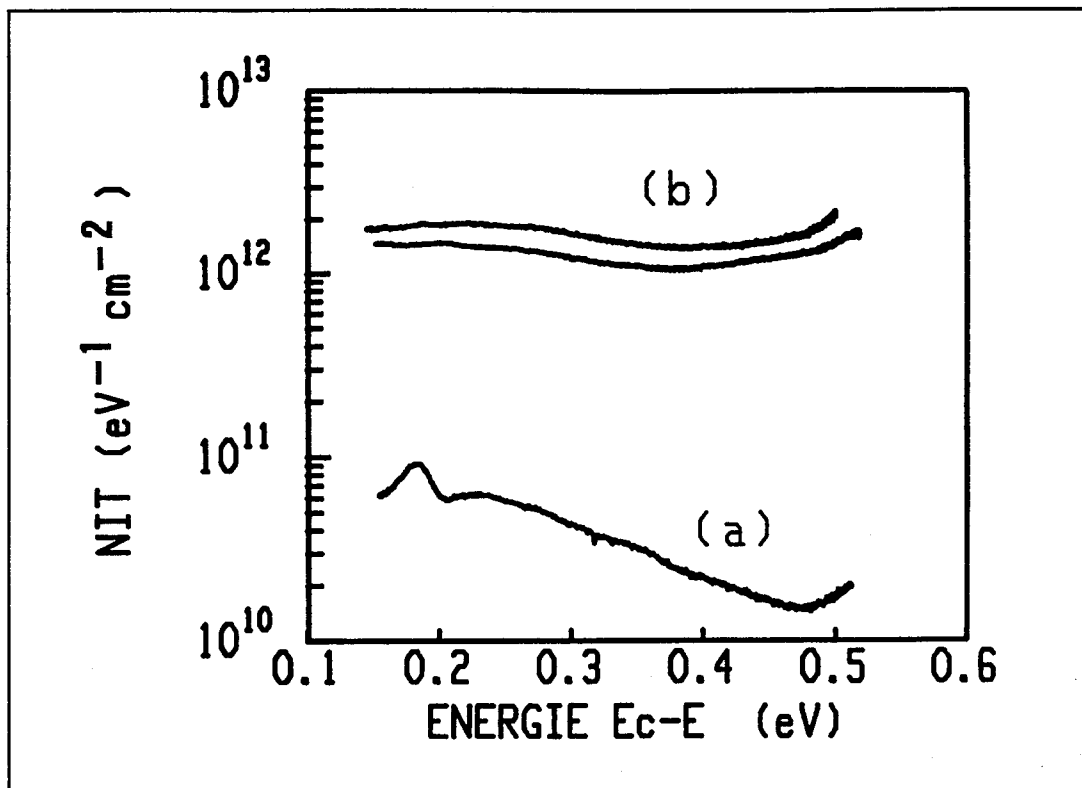


Fig.11 : Densités d'états obtenues par DLTS large pulse pour les échantillons S1(a) et S2(b).

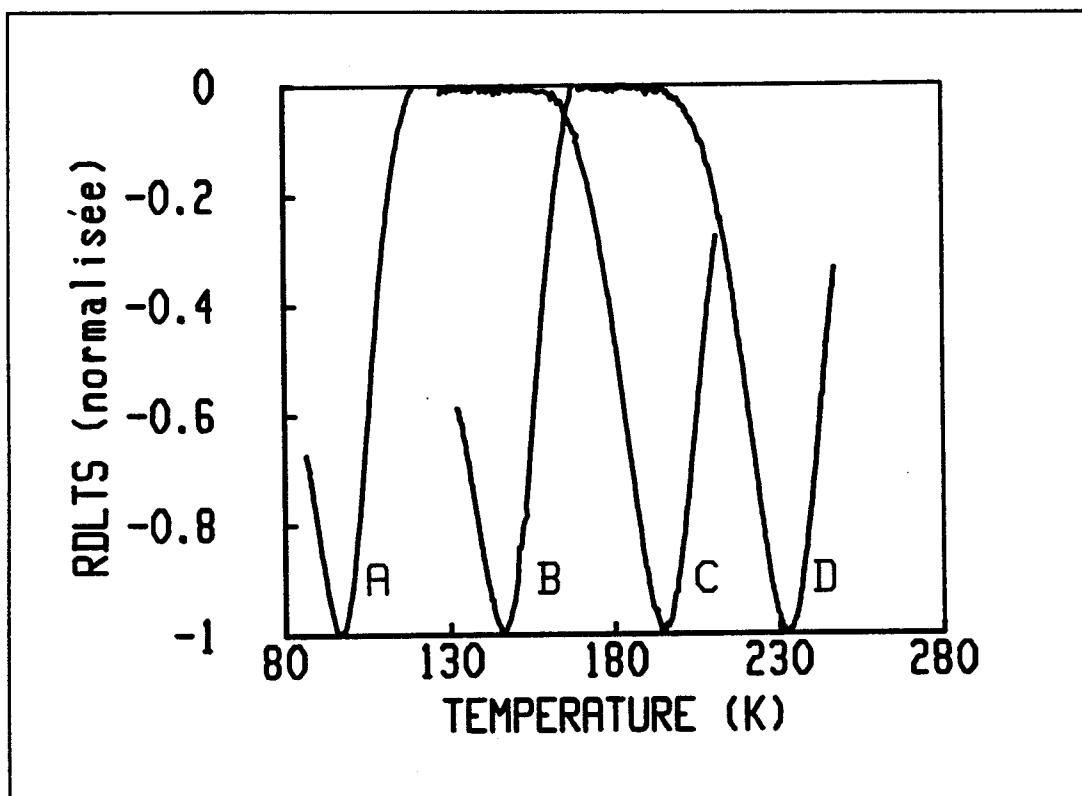


Fig.12 : Spectres ER-DLTS réalisés sur l'échantillon S2.

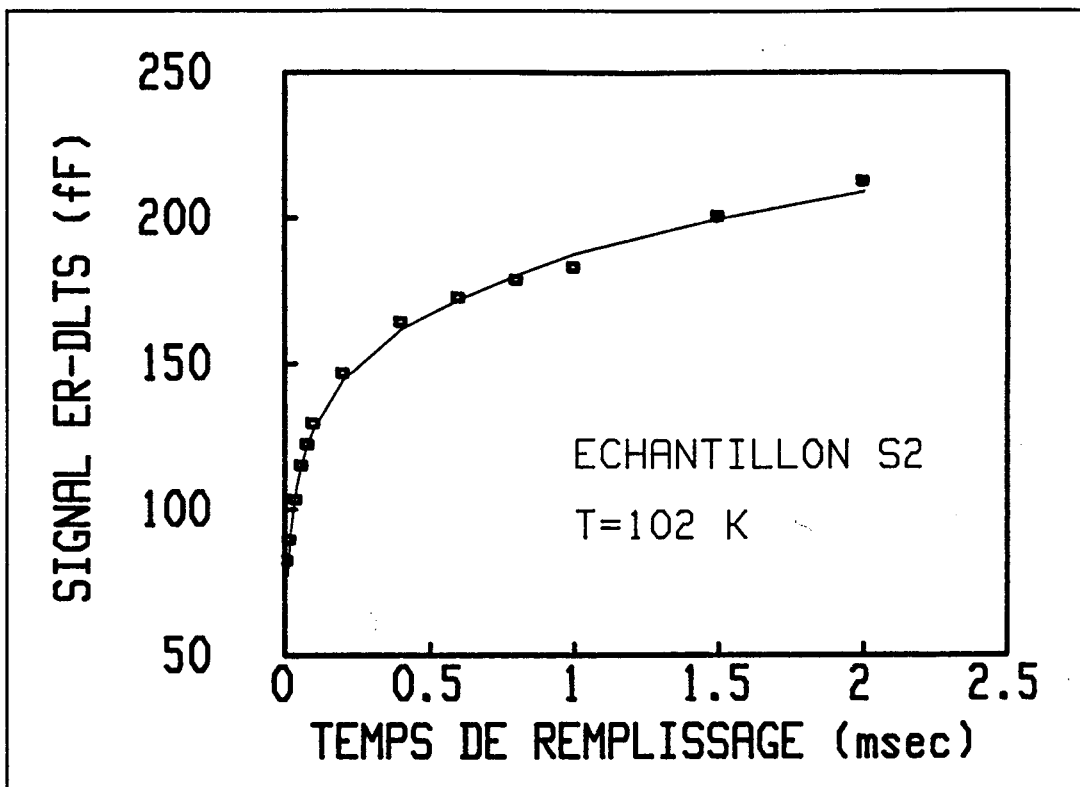


Fig.13 : Ajustement par le modèle complet de la cinétique de remplissage obtenue à 102 K sur l'échantillon S2.

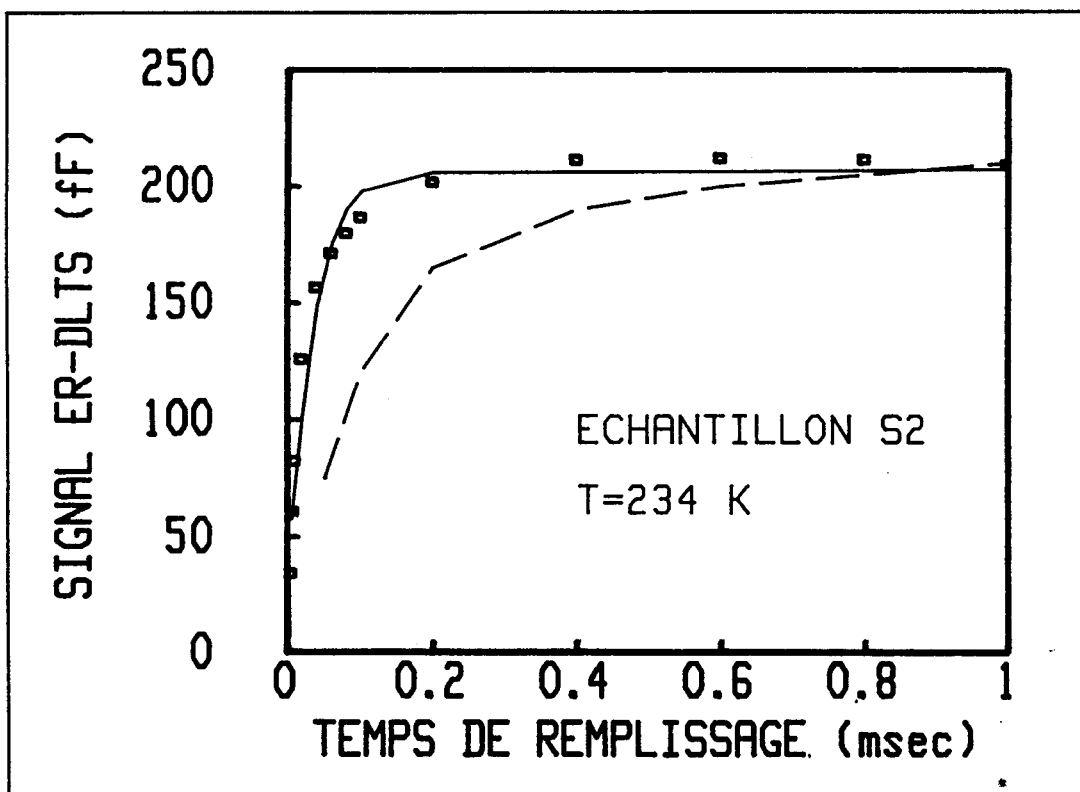


Fig.14 : Ajustement de la cinétique à 234 K pour S2, par le modèle complet (—) ou par une loi exponentielle (— —).

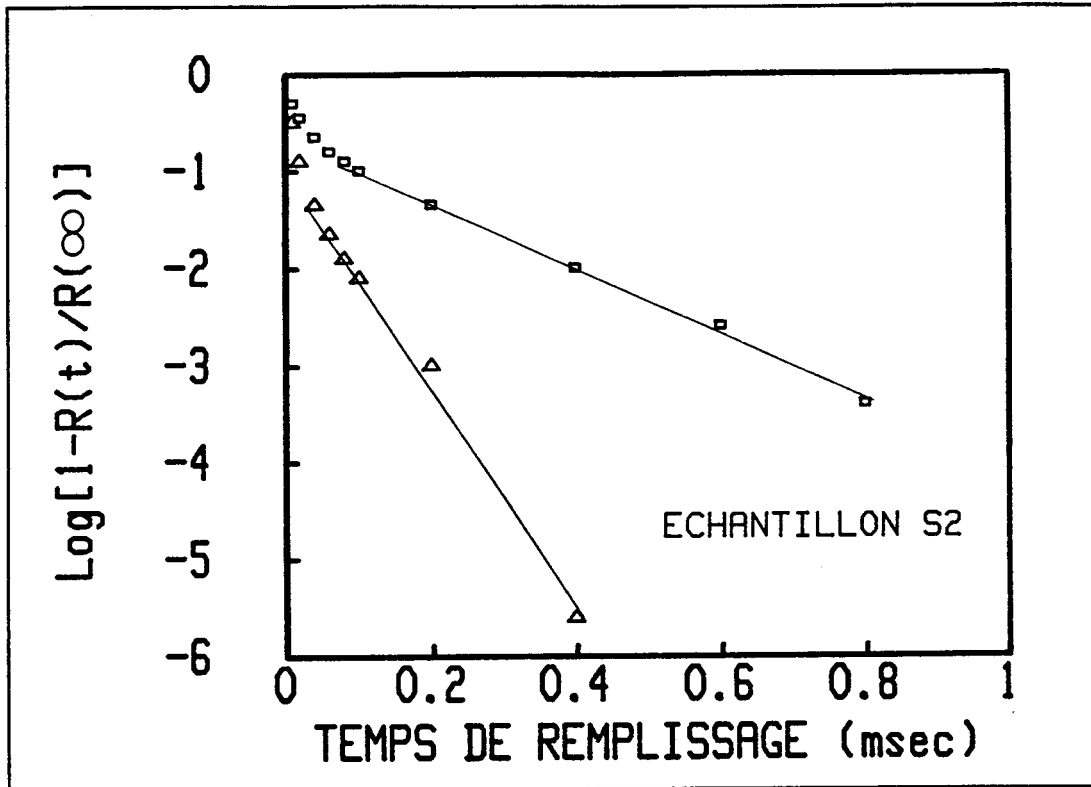


Fig.15 : $\text{Log}(1-R(t_p)/R(\infty))$ vs t_p pour l'échantillon S2 et pour des intervalles énergétiques situés à 0.12 eV (\square) et 0.39 eV (\triangle).

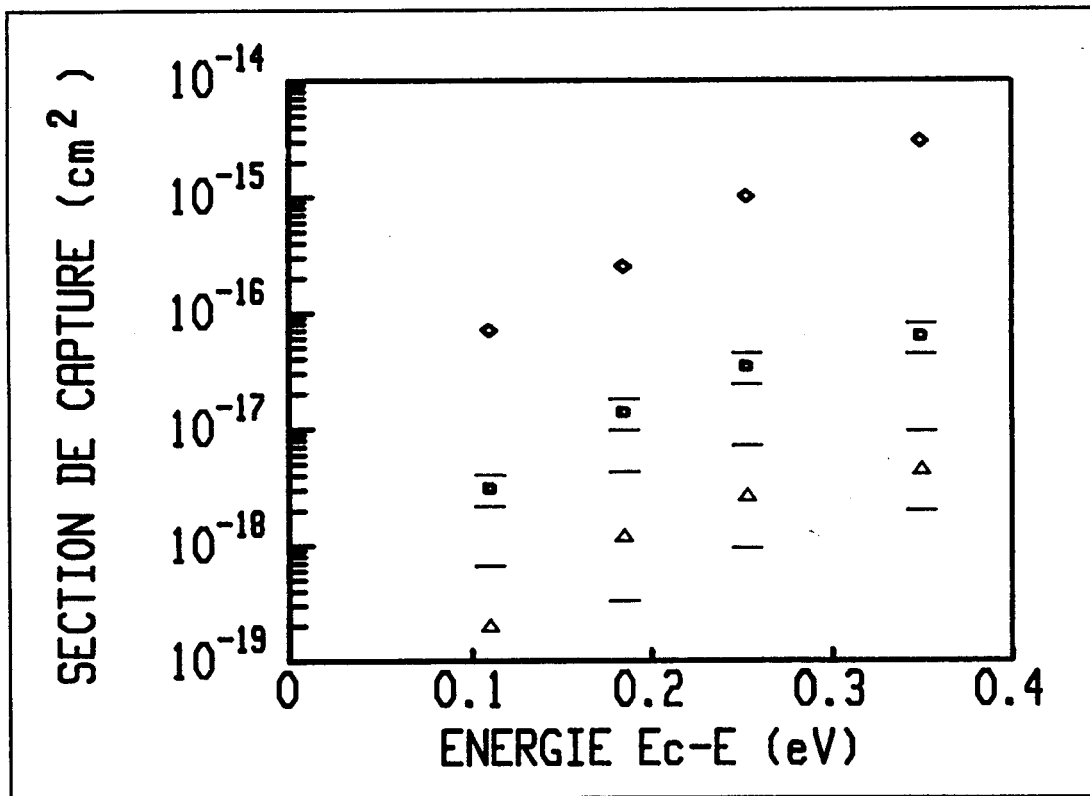


Fig.16.a : Sections de capture obtenues pour l'échantillon S1 par ER-DLTS (\triangle) et par cinétique avec (\square) ou sans (\diamond) effet CPF.

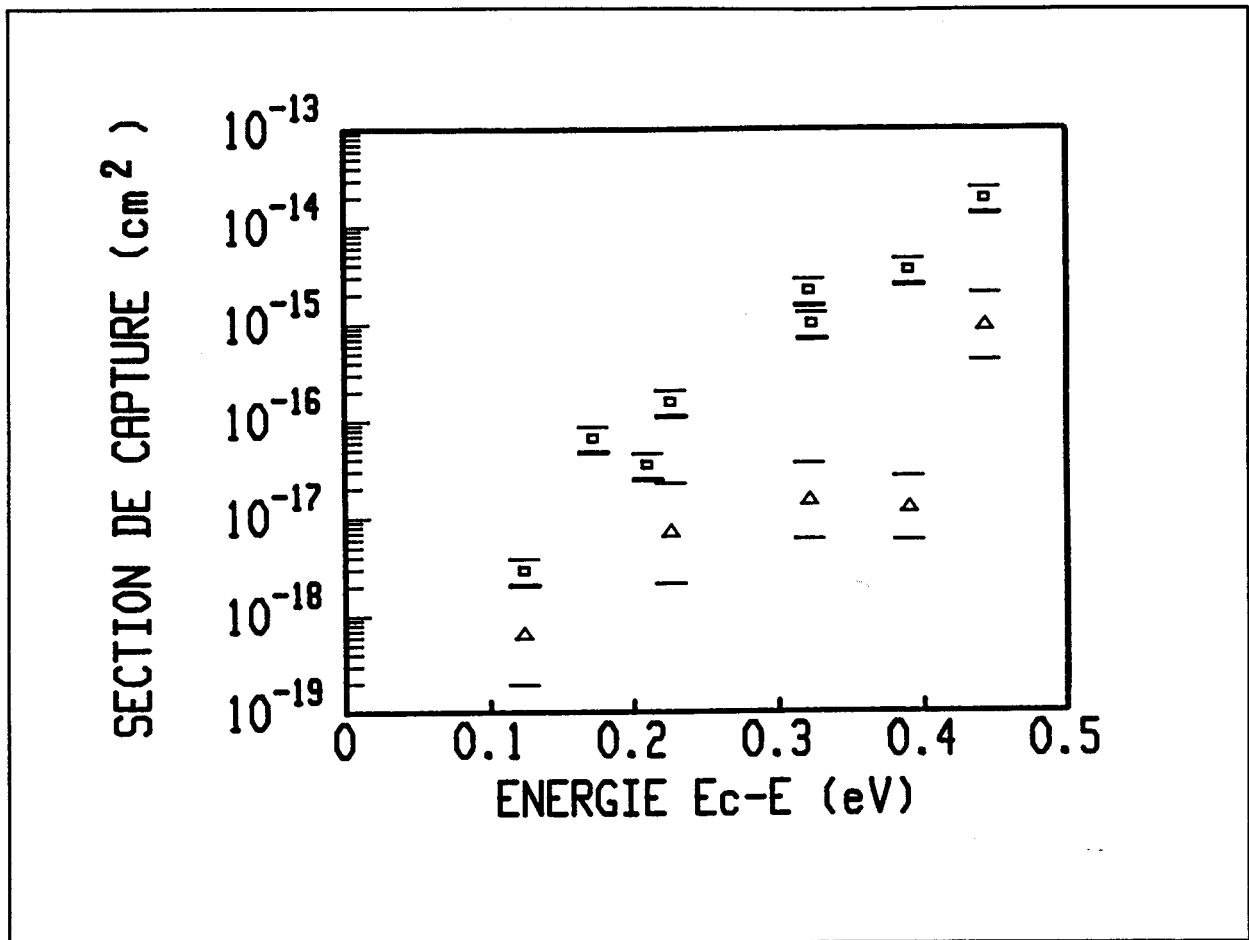


Fig.16.b : Sections de capture obtenues pour l'échantillon S2 par ER-DLTS (Δ) et par cinétique de remplissage (\square) avec effet CPF.

des cinétiques de remplissage par une loi exponentielle, on prend le potentiel de surface à l'équilibre ψ_{sp}^{eq} pour calculer la densité de porteurs libres n_s disponibles en surface qui intervient dans l'expression de la constante de temps de capture (équations 4.7 et 4.8). L'analyse formulée au paragraphe IV montre que l'on sous-estime ainsi n_s , et que les valeurs de σ déduites sont alors surestimées, ce qui se vérifie dans nos résultats.

V.2 Comparaison des sections de capture obtenues par ER-DLTS et par cinétique de remplissage.

Par ailleurs, on remarque aussi que les sections de capture déterminées par cinétique de remplissage sont systématiquement plus élevées que celles déduites directement de l'équation (4.19) via la température du maximum du pic ER-DLTS. Ces résultats étaient acquis en considérant que la valeur du taux d'émission au maximum du pic ER-DLTS était 1.72 f, comme dans le cas volumique. On avait pourtant tenu compte de la position énergétique moyenne "vraie" $E(t_p)$ des états remplis à $t=t_p$, celle-ci pouvant différer de la position moyenne $\langle E \rangle$ du pic de la

fonction de remplissage à l'équilibre, à cause de l'effet CPF pendant le remplissage (ceci pour de fortes densités d'états). Nous allons montrer que cette différence entre les deux interprétations peut se comprendre dans le cas où un pulse de remplissage de petite amplitude est utilisé :

i) par le fait qu'à la température du pic ER-DLTS, le taux d'émission de l'état situé à \bar{E} peut différer de la fenêtre usuelle du filtre 1.72 f, ceci même en prenant une analyse classique pendant l'émission

ii) par une reconsidération de la compétition entre capture et émission lors de l'émission des porteurs et son influence sur la position en température du pic ER-DLTS.

Pour illustrer l'effet i), on considère le cas d'une capacité MOS possédant une petite densité d'états d'interface (type accepteurs, constante sur le demi-gap supérieur à $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$), ces états ayant tous la même section de capture ($1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$). Le dopage du substrat (type n) est pris uniforme à $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. On simule alors un spectre DLTS [$V_b = -0.7 \text{ V}$, $V_p = -0.5 \text{ V}$, $f = 10 \text{ Hz}$, $t_p = 1 \text{ ms}$] en utilisant le formalisme classique pendant l'émission (éq.4.22): le résultat est un pic, représenté figure 17, dont le maximum se situe à 99.5° K . A cette température, l'intervalle énergétique sélectionné est centré autour de $E_c - E = 0.152 \text{ eV}$, comme le montre la fonction de remplissage obtenue pour $t = 1 \text{ ms}$ (fig.18). Cette même valeur de 0.152 eV est obtenue par l'étude du $\psi_s^{e,q}(\text{V})$ en prenant la moyenne entre la valeur correspondant à la tension de pulse et la valeur correspondant à la tension base (soit $\langle E \rangle = E$). Or le calcul du taux d'émission $g(E)$ à 99.5° K donne 131 s^{-1} , très éloigné de $1.72f = 17.2 \text{ s}^{-1}$, valeur utilisée pour remonter aux sections de capture à partir du pic ER-DLTS. On en déduit que dans ce cas la valeur effective du taux d'émission pour E à la température du maximum du pic est $g_{f,11t_{re}}^* = 13 \text{ f}$.

Cependant, on constate qu'il suffirait d'un décalage d'une vingtaine de meV ($E = 0.169 \text{ eV}$) pour retrouver le résultat classique de 1.72f. Le degré de précision requis pour la détermination de la position énergétique des états participant à la réponse DLTS, doit donc être bien inférieur à 20 meV. Ce dernier point est très difficile à réaliser expérimentalement par les techniques classiques de C(V), si bien qu'il semble impossible d'obtenir des valeurs précises de section de capture directement à partir des pics ER-DLTS, le facteur presque dix (entre 17.2 et 133 s^{-1}) se retrouvant dans l'argument de la fonction exponentielle!

Par ailleurs, les états participant au signal DLTS se trouvant proches du niveau de FERMÍ (utilisation de pulses de petite amplitude), il existe sur ces niveaux une compétition entre

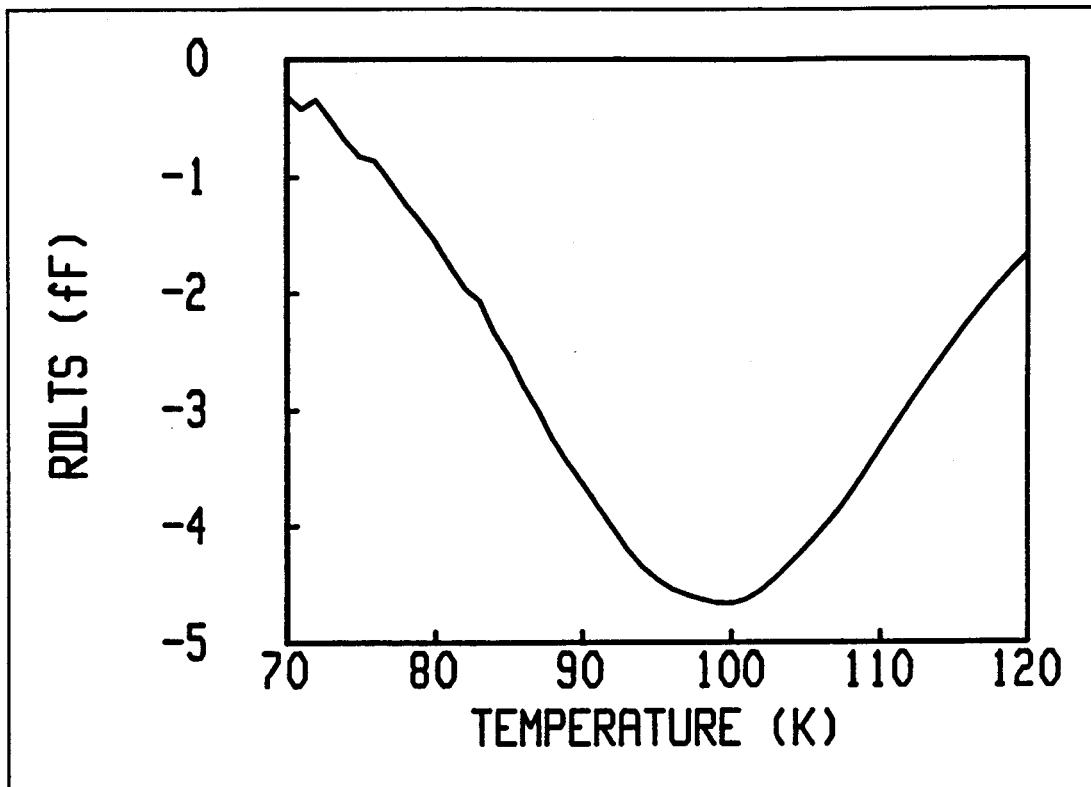


Fig.17 : Pic ER-DLTS simulé avec le formalisme classique pendant l'émission.

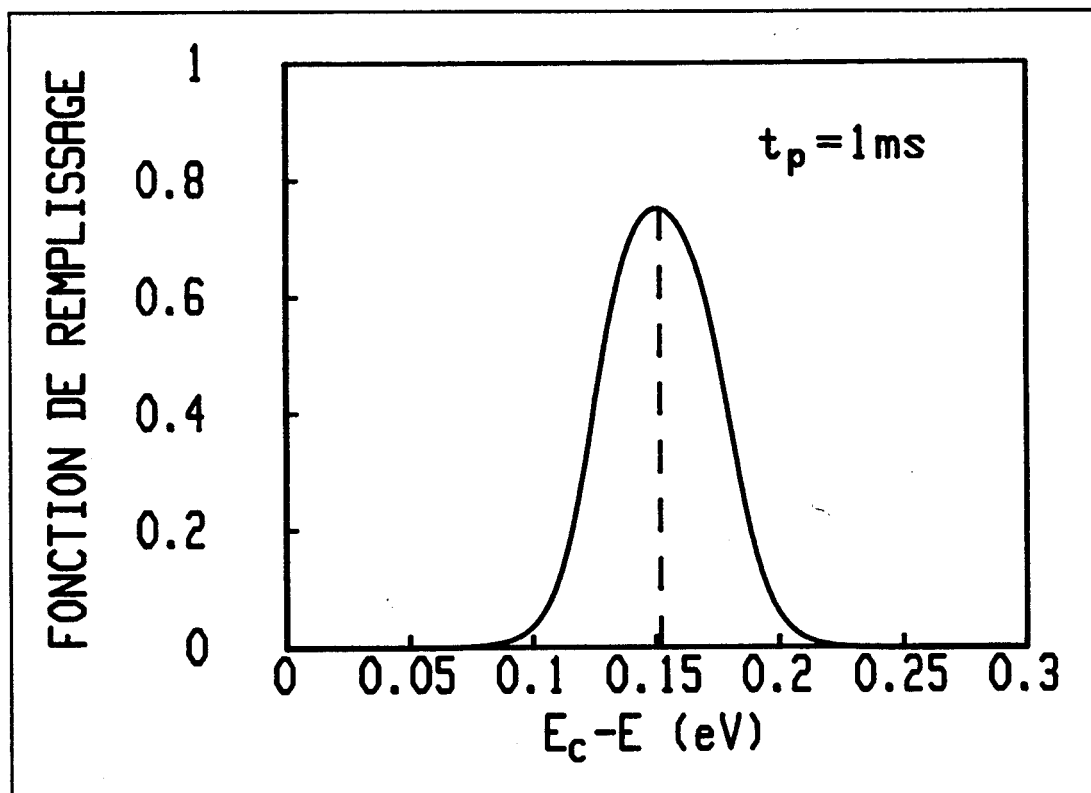


Fig.18 : Fonction de remplissage obtenue à $t_p = 1ms$.

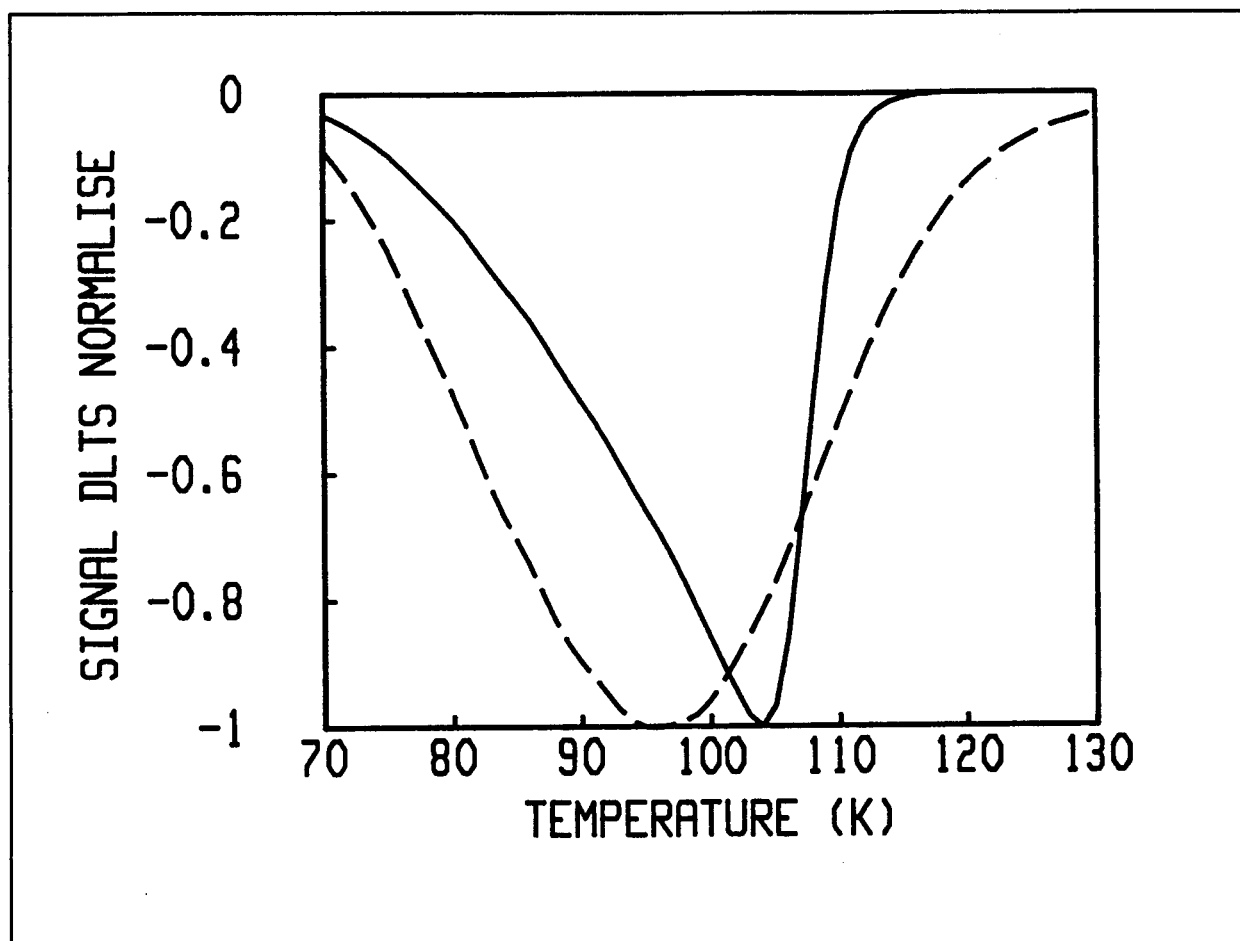


Fig.19 : Spectres ER-DLTS simulés: comparaison entre la théorie classique (pointillé) et la théorie complète prenant en compte la compétition entre capture et émission (trait plein); voir réf.[21]

capture et émission durant le processus d'émission ($V=V_b$). Ceci joue sur l'exponentialité des transitoires et donc sur la position en température des pics ER-DLTS. Il est montré par des simulations dans la réf.[21] que la prise en compte de ces phénomènes décalait le pic vers les hautes températures comparé à ce qu'il serait si seul le processus d'émission existait sur l'étroit intervalle énergétique choisi (voir fig.19). Il en résulte également, comme dans le point i), que la fenêtre classique du taux d'émission ne peut plus être utilisée pour analyser les spectres ER-DLTS. L'analyse menée en [21] conduit à utiliser une valeur $g_{\text{filtre}}^* = 23f$, à la température du maximum des pics ER-DLTS, pour remonter aux valeurs de sections de capture. En fait, il est à remarquer que cette fenêtre d'émission "effective" dépend de nombreux paramètres (valeurs de section de capture, densité d'états, amplitude du pulse...), et on a pu déduire de nos simulations un encadrement entre 10f et 50f.

Ainsi, les deux phénomènes reportés ci-dessus tendent à augmenter, pour l'interprétation des pics ER-DLTS, la valeur

classique de la fenêtre de taux d'émission du système double-phase de $1.72f$ à une plage allant de $10f$ à $50f$.

Cependant, les problèmes liés à la compétition entre capture et émission sont résolus par l'usage d'une technique DLTS Double Pulse (D-DLTS) [14], où l'on réalise la différence entre deux spectres DLTS large pulse. Le niveau de FERMİ coupe alors durant le processus d'émission l'interface très loin en dessous de la fraction d'états du continuum contribuant au signal résultant, ce qui permet légitimement de négliger les phénomènes de capture dans l'exploitation des spectres. Signalons de plus que l'utilisation de la CC-DLTS (Constant Capacitance DLTS), dans laquelle la capacité de la structure est maintenue constante pendant toute la durée de l'émission par une boucle de contre-réaction sur la tension appliquée, permet de réaliser des expériences où le potentiel de surface reste constant. Le transitoire est alors recueilli au niveau de la tension appliquée aux bornes de la capacité, mais on n'est plus alors gêné par l'effet CPF.

V.3 Comparaison des résultats obtenus pour les échantillons S1 et S2.

Enfin, pour conclure cette étude des échantillons S1 et S2, nous allons brièvement discuter le comportement des sections de capture relevées. Pour S1 et S2, la section de capture décroît fortement lorsqu'on se rapproche de la bande de conduction. Mais, alors que pour S1 les valeurs semblent saturer vers le milieu de la bande interdite, elles montrent une forte augmentation pour S2, qui pourrait en partie s'expliquer par l'activation thermique de la section de capture. En effet, la fenêtre du taux d'émission du système D.L.T.S. restant constante durant le balayage en température, les états les plus proches de la bande de conduction répondent à une température plus basse que les états situés vers le milieu de la bande interdite. Ainsi, les variations reportées sur la figure 16 s'expliquent-elles par une variation exponentielle de la section de capture en fonction de $1/kT$. On rappelle ici que les échantillons S1 et S2 sont issus du même processus technologique. La différence de sections de capture observée semble reliée à une augmentation de l'énergie d'activation thermique de σ pour S2, ce qui suggère que les états d'interface générés par le stress FOWLER-NORDHEIM ont une nature différente de celle des états intrinsèques, présents avant le stress dans l'échantillon S1 [23]. On comparera en outre au chapitre 5 ces défauts induits par injection d'électrons chauds à partir du substrat aux défauts natifs présents à l'interface Si-SiO₂ de capacités M.O.S. (centre P_b) n'ayant pas subi les étapes de recuit post-oxydation et post-métallisation.

VI. CONCLUSION

Cinétique de remplissage et relevé direct par ER-DLTS (DLTS appliquée à un petit intervalle choisi dans la densité d'états d'interface) sont deux techniques utilisables pour remonter à la section de capture des défauts d'interface étudiés. Cependant, dans les deux cas, l'interprétation correcte des résultats est subordonnée à une détermination très précise du potentiel de surface à l'équilibre de la structure M.O.S.. Ce dernier intervient en effet à la fois dans la déduction de la position énergétique des états responsables du pic ER-DLTS, et dans la connaissance de la densité de porteurs libres à l'interface pour la cinétique de capture. Or, l'effet de contre-réaction de la charge piégée à l'interface Q_{it} sur le potentiel de surface induit une variation temporelle transitoire de ce dernier tant durant la capture que durant l'émission, particulièrement forte pour des densités d'états importantes. Il en résulte une incertitude sur la valeur du taux d'émission au maximum du pic ER-DLTS (on montre qu'il est supérieur au classique $1.72f$ dans le cas d'une détection synchrone double phase) et une non-exponentialité des cinétiques de remplissage. Nous avons montré sur des exemples réels et à partir de simulations que la prise en compte de tels effets permettait de retrouver des résultats cohérents et possédant une barre d'erreur raisonnable pour la cinétique de remplissage. La cinétique de remplissage fournit en effet des résultats plus surs et plus précis que la détermination de la section de capture directement à partir de la position en température du pic ER-DLTS, où la barre d'erreur reste de plus d'un ordre de grandeur à cause de l'incertitude sur le potentiel de surface.

APPENDICEDétermination expérimentale du potentiel de surface à l'équilibre par le relevé de la caractéristique Capacité-Tension

La détermination précise du potentiel de surface à l'équilibre ψ_s^{eq} (V) dans une structure MOS est une condition essentielle à l'interprétation correcte des résultats de cinétique de remplissage. Il peut être obtenu à partir des caractéristiques Capacité-Tension (C-V), soit à haute fréquence (CVHF, 1MHz), soit basse fréquence (CVBF) [24].

L'obtention de résultats corrects à partir du CVHF demande de supposer que les états d'interface ne répondent pas à l'excitation "petit signal" 1MHz utilisée pour mesurer la capacité différentielle, de façon à avoir:

$$\frac{1}{C_{hf}} = \frac{1}{C_{sc}(\psi_s^{eq})} + \frac{1}{C_{ox}} \quad (A.1)$$

où C_{sc} est la capacité par unité de surface du semi-conducteur, donnée par la résolution exacte de l'équation de POISSON dans le cas où le dopage est constant (voir équation 4.21). On extrait alors aisément ψ_s^{eq} (V) en résolvant numériquement l'équation (A.1) pour chaque valeur expérimentale de C_{hf} (V). Cette procédure reste valable lorsque la proportion d'états d'interface répondant à 1MHz est petite, induisant une capacité C_{it} négligeable devant C_{sc} . Malheureusement, dans le cas de fortes densités, cette condition peut ne jamais être satisfaite.

Aussi est-on amené à considérer l'hypothèse inverse, à savoir que tous les états d'interface participent à la capacité en répondant au signal de mesure (CVBF). Ceci n'est vrai qu'à très basse fréquence (typiquement <100Hz) et se vérifie par le fait que le CVBF ne change plus lorsqu'on diminue la fréquence de mesure. On déduit alors facilement le potentiel de surface par la suite d'expressions suivantes:

$$\begin{aligned}
 V_g - \psi_s^{e.g} - \phi_{ms} &= Q_g \\
 \downarrow \\
 dV_g - d\psi_s^{e.g} &= dQ_g \quad \text{et} \quad dQ_g = C_{bf} dV_g \\
 \downarrow \\
 d\psi_s^{e.g} &= \left(1 - \frac{C_{bf}}{C_{ox}} \right) dV_g \quad (A.2) \\
 \downarrow
 \end{aligned}$$

$$\psi_s^{e.g}(V) = \psi_{s0} + \int_{V_0}^V \left(1 - \frac{C_{bf}(u)}{C_{ox}} \right) du$$

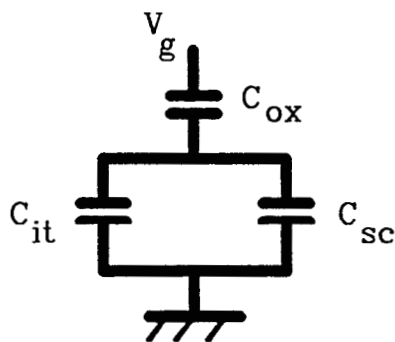
où Q_g est la charge par unité de surface sur la grille, C_{bf} est la capacité basse fréquence et les autres grandeurs ont le même sens que dans le texte. La constante ψ_{s0} est en fait la valeur du potentiel de surface pour $V=V_0$.

C_{bf} peut être relevée, soit par une mesure différentielle à basse fréquence (<100 Hz), soit en mesurant directement le courant de charge i_g de la capacité lors d'une rampe de tension très lente (méthode quasi-statique dite QSM). On a alors :

$$i_g = C_{bf} \frac{dV_g}{dt} \quad (A.3)$$

Il est à noter que cette dernière méthode requiert la mesure de courants très faibles (typiquement le picoAmpère) et reste sensible à toute source de bruit ou de fuite, rendant sa mise en oeuvre délicate.

Remarque 1 : La mesure basse fréquence revient en fait à considérer le circuit équivalent suivant :



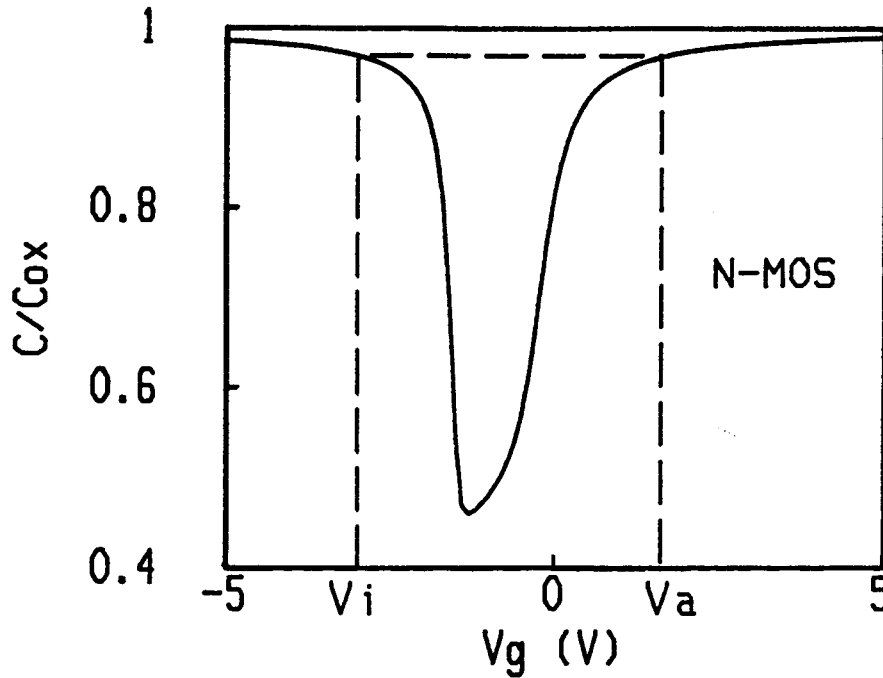
avec $\frac{1}{C_{bf}} = \frac{1}{C_{sc} + C_{it}} + \frac{1}{C_{ox}}$, où $C_{it} = e \cdot D_{it}$ est la capacité par unité de surface due aux états d'interface. Ceci montre en outre que le relevé de la capacité basse fréquence permet, l'expression de C_{sc} étant connue en fonction de ψ_s , de déterminer la densité d'états d'interface D_{it} en fonction de la position énergétique dans la bande interdite (donnée par ψ_s).

Remarque 2 : Tout le problème de cette méthode provient de la détermination de la constante d'intégration ψ_{s0} . L'idée de base est de commencer l'intégration (V_0) dans une zone où le potentiel de surface varie très peu et prend une valeur asymptotique, comme en régime d'accumulation ou d'inversion :

$$\text{accumulation : } \left\{ \begin{array}{l} \text{type n : } \psi_{s0} = \frac{kT}{e} \text{Log}\left(\frac{N_c}{N_d}\right) \\ \text{type p : } \psi_{s0} = \frac{kT}{e} \text{Log}\left(\frac{N_d}{N_v}\right) \end{array} \right. \quad (\text{A.4})$$

$$\text{inversion : } \left\{ \begin{array}{l} \text{type n : } \psi_{s0} = \frac{2kT}{e} \text{Log}\left(\frac{n_i}{N_d}\right) \\ \text{type p : } \psi_{s0} = \frac{2kT}{e} \text{Log}\left(\frac{N_d}{n_i}\right) \end{array} \right. \quad (\text{A.5})$$

où N_d représente le dopage pour les deux types de matériaux. On peut néanmoins procéder à une détermination plus rigoureuse de la constante ψ_{s0} . Pour cela considérons sur la figure ci-dessous (représentant le CVBF typique d'une capacité MOS de type n) deux tensions V_1 et V_2 fournissant la même valeur de capacité basse fréquence, et choisies respectivement vers l'inversion et vers l'accumulation, suffisamment en tout cas pour pouvoir négliger C_{it} devant C_{sc} (en effet, dans les zones d'accumulation et d'inversion C_{sc} prend des valeurs importantes):



Appelons respectivement ψ_{s_i} et ψ_{s_a} le résultat de l'intégration donnée dans l'équation (A.2). Par définition, on a alors:

$$\begin{cases} \psi_s^{eq}(V_i) = \psi_{s_i} + \psi_{s_0} \\ \psi_s^{eq}(V_a) = \psi_{s_a} + \psi_{s_0} \end{cases} \quad (A.6)$$

Si l'on peut négliger C_{it} devant C_{sc} , l'égalité des capacités basse fréquence se reporte entièrement sur C_{sc} et on écrit:

$$C_{sc}(V_i) = C_{sc}(V_a) \quad (A.7)$$

ψ_{s_0} restant la seule inconnue de l'équation (A.7), la résolution numérique de cette dernière permet sa détermination. L'utilisation d'une forme asymptotique pour C_{sc} fournit même une expression analytique approchée de ψ_{s_0} [25]:

$$\psi_{s_0} = - \frac{\psi_i + \psi_a}{2} \mp \frac{kT}{e} \text{Log}\left(\frac{n_i}{N_d}\right) \quad \begin{cases} \text{cas n : +} \\ \text{cas p : -} \end{cases} \quad (A.8)$$

où N_d représente le dopage pour les deux types de matériaux.

Références du Chapitre 4

- [1] D.V.LANG
J.Appl.Phys. 45, 3023 (1974)
- [2] A.CHANTRE, G.VINCENT, D.BOIS
Phys.Rev. B23, 5335 (1981)
- [3] D.PONS
Thèse, Université de PARIS VI (1979)
- [4] D.STIEVENARD, J.C.BOURGOIN, M.LANNOO
J.Appl.Phys. 55, 1477 (1984)
- [5] M.SCHULZ, N.M.JOHNSON
Appl.Phys.Lett. 31, 622 (1977)
- [6] M.SCHULZ, N.M.JOHNSON
Solid State Commun. 25, 481 (1978)
- [7] N.M.JOHNSON, D.J.BARTELINK, M.SCHULZ
in "The Physics of SiO₂ and its interface"
edited by S.T.Pantelides (Pergamon, New York, 1978)
- [8] D.VUILLAUME
Thèse de Docteur Ingénieur
Université des Sciences et Techniques de LILLE (1984)
- [9] D.VUILLAUME, J.C.BOURGOIN
J.Appl.Phys. 58, 2077 (1985)
- [10] D.VUILLAUME, J.C.BOURGOIN, M.LANNOO
Phys.Rev. B34, 1171 (1986)
- [11] N.M.JOHNSON
Appl.Phys.Lett. 34, 802 (1979)
- [12] N.M.JOHNSON, D.J.BARTELINK, J.P.McVITTIE
J.Vac.Sci.Technol. 16, 1407 (1979)
- [13] T.J.TREDWELL, C.R.VISWANATHAN
Solid State Electron. 23, 1171 (1980)
- [14] H.LEFEVRE, M.SCHULZ
IEEE Trans.Electron Devices, vol.ED-24 (7), 973 (1977)
- [15] T.KATSUBE, K.KAKIMOTO, T.IKOMA

- J.Appl.Phys. 52, 3304 (1981)
- [16] D.S.GUPTA, M.M.CHANDRA, V.KUMAR
Phys.Stat.Sol.(a) 80, K209 (1983)
- [17] W.S.EADES, R.M.SWANSON
J.Appl.Phys. 56, 1744 (1984)
- [18] K.CHEN, Z.WANG, C.FENG, Q.ZHANG, Y.CAO
Chinese Physics 5, 489 (1985)
- [19] K.KUMAR, S.B.IYER
Phys.Stat.Sol.(a) 76, 637 (1983)
- [20] D.VUILLAUME, J.BARRIER, D.STIEVENARD, J.C.BOURGOIN
dans "Defects in Semiconductors"
édité par H.J.von BARDELEBEN (Trans.Tech., Suisse 1986)
Materials Science Forum, Vol.10-12, p.499
- [21] D.GOGUENHEIM, D.VUILLAUME, G.VINCENT, N.M.JOHNSON
J.Appl.Phys. 68, 1104 (1990)
- [22] S.M.SZE
"Physics of Semiconductor Devices"
2nd ed. (Wiley, New-York, 1981)
- [23] D.VUILLAUME, R.BOUCHEKOUR, M.JOURDAIN, J.C.BOURGOIN
Appl.Phys.Lett. 55, 153 (1989)
- [24] E.H.NICOLLIAN and J.R.BREWS
"MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology"
(Wiley, New-York, 1982)
- [25] A.GOETZBERGER, E.KLAUSMANN, M.J.SCHULZ
CRC Critical Reviews in Solid State Sciences (1976)

Chapitre 5

RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR LE CENTRE P_b

I. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous allons détailler notre contribution à l'étude expérimentale du centre P_b . Nos efforts se sont particulièrement portés sur la détermination de sa section de capture, afin de comparer les résultats de mesure à ceux de nos investigations théoriques (voir chapitre 2). Nous avons pour cela utilisé des techniques de caractérisation électrique (C-V basse et haute fréquence, D.L.T.S. large pulse et résolue en énergie, cinétique de capture), dont l'interprétation dut être améliorée pour affiner les résultats numériques (voir chapitre 4).

Une présentation rapide des principales caractéristiques physiques du centre P_b est fournie dans l'introduction du chapitre 2. Nous allons en rappeler les grandes lignes et détailler quelques points particuliers. Les études de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) ont établi que le centre P_b était un défaut lié à la liaison pendante de silicium à l'interface Si/SiO₂ [1-8]. Sur la face Si(111), le centre P_b est constitué d'une liaison pendante pointant vers l'oxyde perpendiculairement à la surface, portée par un atome de silicium trivalent, ainsi que l'indiquent les principaux paramètres mesurés de l'interaction ZEEMAN. Le spectre hyperfin du silicium oxydé confirme que l'orbitale hybride portée par l'atome de Si a un caractère "s" à 12% et un caractère "p" à 88%, l'orbitale p pointant dans la direction [111] [7,8,9]. Les calculs théoriques de l'interaction hyperfine à l'aide d'un modèle composé d'un défaut trivalent de Si montrent un excellent accord avec l'expérience [10,11]. Signalons qu'un autre modèle, dans lequel le centre P_b consiste en un atome de Si "pentavalent", l'électron non engagé dans une liaison covalente se trouvant dans un état dit de "liaison flottante" a également été proposé [12]. Cependant, aucune preuve expérimentale ne vient étayer cette hypothèse.

Sur la face Si(100), deux principaux défauts appelés P_{b0} et P_{b1} sont détectés par RPE [5,13], dont la nature précise est encore le sujet de controverses. POINDEXTER et al.[5] et GERARDI et al.[14] proposent pour P_{b0} (100) une nature identique à celle du centre P_b (111), de structure $Si_3 \equiv Si^-$, l'orbitale pendante pointant vers l'oxyde le long des deux directions tétraédriques $\langle 111 \rangle$ possibles à partir de l'atome de Si trivalent, qui possède donc 3 premiers voisins silicium et 1 second voisin oxygène (voir figure

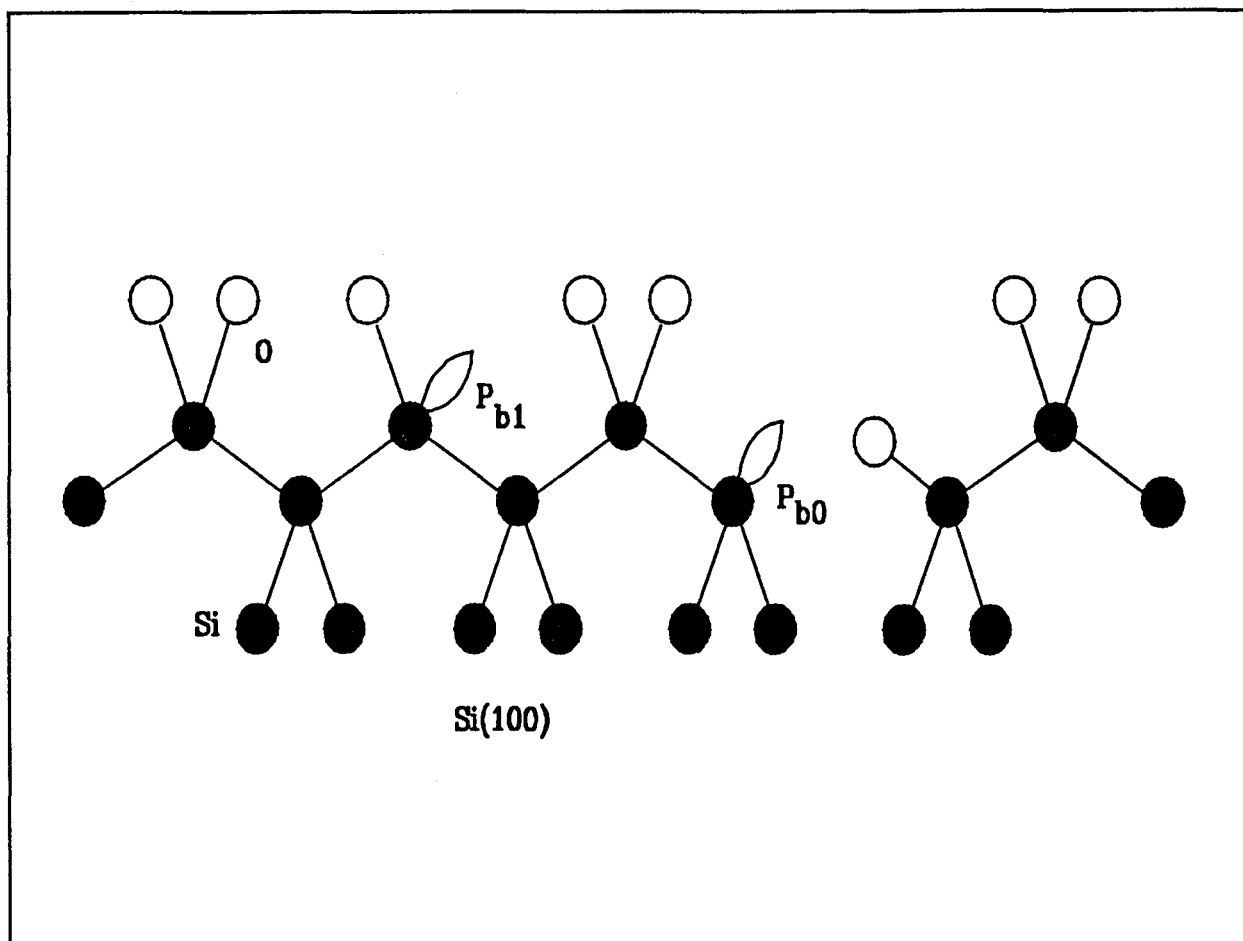


Figure 1: Modèle de POINDEXTER pour les différents centres P_b sur la face Si(100).

1). Cette hypothèse est fondée sur une similitude des propriétés paramagnétiques en RPE et des propriétés électriques (transitions $+/0$ et $0/-$ respectivement à $E_v+0.3\text{eV}$ et $E_v+0.85\text{eV}$ pour $P_{b_0}(100)$ [14] en accord avec celles mesurées pour $P_b(111)$). Le centre $P_{b_1}(100)$ est lui supposé être géométriquement identique à $P_{b_0}(100)$ (voir figure 1), mais chimiquement et paramagnétiquement différent, pour rendre compte des observations faites par RPE [5]. Il est en effet caractérisé par une symétrie moindre et ses transitions $+/0$ et $0/-$ sont mesurées à $E_v+0.45\text{eV}$ et $E_v+0.8\text{eV}$ respectivement, traduisant une moindre énergie de corrélation électron-électron (0.35eV) que pour $P_{b_0}(100)$ (0.55eV). POINDEXTER et al.[5] ont suggéré que $P_{b_1}(100)$ soit simplement un centre d'interface partiellement oxydé $-\text{Si}\equiv\text{Si}_2\text{O}$, l'atome de Si porteur de la liaison pendante possédant un atome d'oxygène premier voisin. Ainsi, dans ce modèle, le centre P_b est toujours une liaison pendante de silicium, les défauts ne différant que par l'orientation de la liaison pendante et la nature des premiers voisins (oxygène ou silicium). Enfin, POINDEXTER trouvait des concentrations relatives en centres $P_{b_0}(100)$ et $P_{b_1}(100)$ très

dépendantes des conditions de préparation du matériau ou des conditions de stress des échantillons, et ne semblant pas suivre de règle précise.

Cependant, ce modèle a récemment été remis en cause par EDWARDS [15], sur la base d'un calcul par une technique d'orbitales moléculaires, montrant que le niveau de transition $+0$ du modèle de POINDEXTER pour le centre $P_{b_1}(100)$ devait être presque dégénéré dans la bande de conduction. Aussi, aucun signal RPE ne devrait être détecté pour un tel défaut puisque ce dernier se trouverait presque toujours dans un état diamagnétique. EDWARDS suggère même que le modèle proposé par POINDEXTER pour $P_{b_0}(100)$ conviendrait plutôt pour expliquer la raie RPE associée à P_{b_1} , alors que la raie P_{b_0} , malgré ses similitudes avec celle relevée sur Si(111), relèverait d'un défaut complètement différent! Ces arguments sont renforcés par une étude expérimentale de STATHIS [16], montrant que les propriétés chimiques (apparition et repassivation) des centres $P_b(111)$ étaient identiques à celles de $P_{b_1}(100)$, alors que leurs facteurs g sont différents, et fort différentes de celles de $P_{b_0}(100)$, bien que leurs facteurs g soient identiques. Ces résultats semblent montrer que le défaut responsable de la raie P_{b_0} a une nature fondamentalement différente de la liaison pendante ou est localisé plus profondément dans le silicium volumique à quelques couches atomiques de l'interface. Notre contribution à ce débat concerne les densités d'états d'interface associées au centre P_b que nous avons mesurées pour les faces Si(111) et Si(100) (voir paragraphe II).

Ce travail fut réalisé sur des capacités M.O.S. ayant suivi un processus technologique (détaillé au chapitre 3) sensé rendre maximale la densité de liaisons pendantes à l'interface Si/SiO₂. Le processus standard (recuit à haute température après oxydation (POA) et recuit à basse température après métallisation (PMA), en présence ou non d'hydrogène) génère en effet des interfaces "propres" ou passivées, possédant une densité d'états augmentant de façon monotone du milieu de la bande interdite (où elle est typiquement inférieure à $2 \times 10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) vers les bords de bande. Il a été montré que l'absence de ces étapes induisait simultanément l'apparition du signal P_b dans le spectre RPE et de deux pics larges (à plus de $1 \times 10^{12} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) dans la densité d'états d'interface, centrés autour de $E_v + 0.3 \text{ eV} \pm 0.02 \text{ eV}$ et $E_c - 0.31 \text{ eV} \pm 0.04 \text{ eV}$ pour la face Si(111) [17,18,19,20]. La présence de ces pics sera pour nous significative de la présence du centre P_b dans nos échantillons.

Un autre moyen de s'assurer de la présence du centre P_b eût été de dégrader des capacités "propres" par diverses techniques connues pour générer ce défaut. De nombreuses études ont en effet montré que le centre P_b était responsable d'une part

importante de la densité de défauts d'interface induits par injection de porteurs à travers l'oxyde (injection tunnel en régime FOWLER-NORDHEIM), celle-ci étant réalisée soit par décharge électrostatique à partir d'une pointe (décharge dite "corona"), soit par l'application de forts champs électriques [21,22,23,24]. Il en est de même dans les échantillons soumis à des radiations ionisantes telles que les U.V., pourvu qu'un photocourant puisse passer à travers l'oxyde [25,26,27], ou les rayons X ou γ [28,29,30,31,32]. Signalons cependant que la régénération de centres P_b par de tels processus (particulièrement l'injection de porteurs) reste un sujet controversé. Certaines études concluent à une forte dépendance de la génération et parfois même l'absence du centre P_b en fonction de la technique d'élaboration de l'oxyde (sec ou humide) et des conditions de stress (polarisation positive ou négative de la grille) [22,23,33]. Ainsi, l'objectif à plus long terme étant d'étudier la nature de ces défauts par une comparaison de leurs caractéristiques électriques à celles des défauts natifs P_b , il convient de se forger au préalable et indépendamment une bonne connaissance des propriétés des défauts natifs eux-mêmes. Au-delà des densités d'états caractéristiques, nous avons donc axé notre étude sur la détermination de la section de capture de ces défauts natifs, celle-ci pouvant être considérée comme une caractéristique intrinsèque du défaut. Une première détermination des sections de capture associées aux transitions (+/0) et (0/-) est due à JOHNSON [34,35], menant à des valeurs élevées de ces dernières entre $2 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ et $2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$, ne semblant pas dépendre de l'énergie et de la température. On comparera au paragraphe IV nos propres résultats sur Si(111) et Si(100) [20], détaillés au paragraphe III, à ceux de JOHNSON et à ceux de notre calcul théorique. Enfin, la comparaison des caractéristiques électriques nous a conduit à suggérer un modèle pour les défauts induits sur Si(100) par l'injection de porteurs dans l'oxyde sous haut champ électrique (voir paragraphe IV.3) [36].

II. MESURE DES DENSITES D'ETATS CARACTERISTIQUES POUR LES ECHANTILLONS NON RECUITS SUR LES FACES Si(111) ET Si(100).

Nous allons détailler dans ce paragraphe les densités d'états caractéristiques obtenues sur les échantillons "as-oxidized". Ces densités d'états sont déduites de spectres D.L.T.S. large pulse, selon l'interprétation donnée au chapitre 4, (paragraphe II.2). Les échelles en énergie sont établies à partir du balayage en température, en inversant l'expression du taux d'émission et pour une valeur moyenne et constante de la section

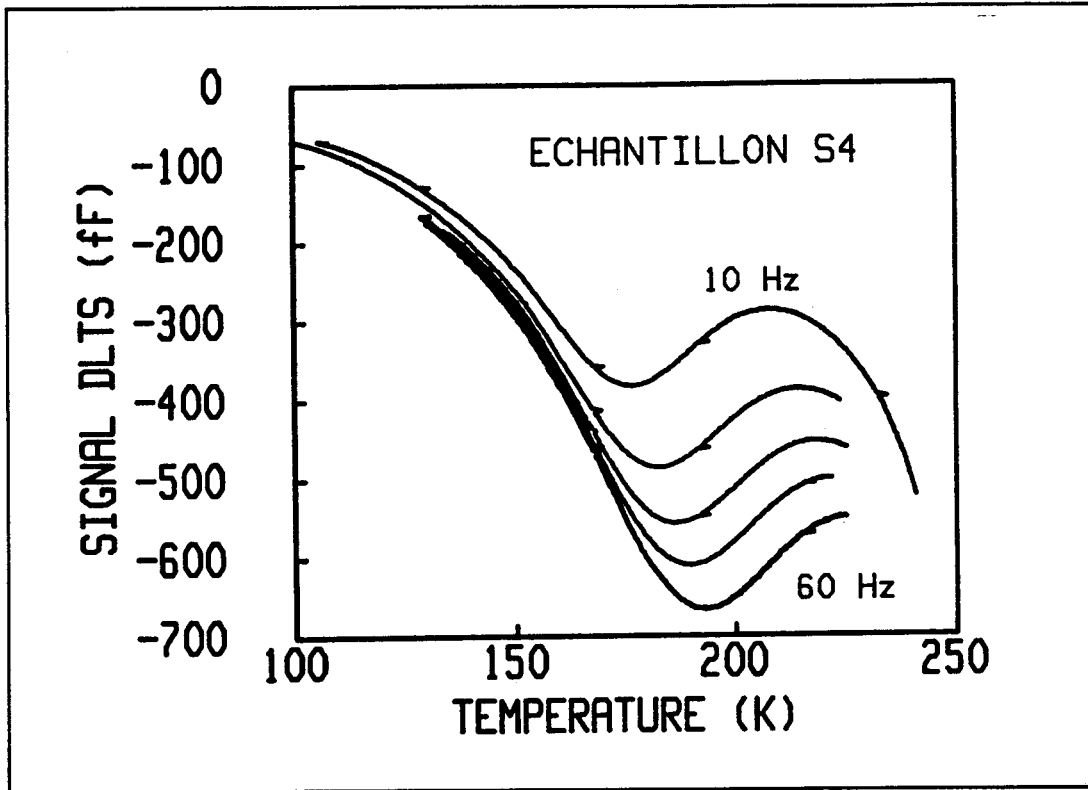


Figure 2: Spectres D.L.T.S. grand pulse pour différentes fréquences sur l'échantillon S4.

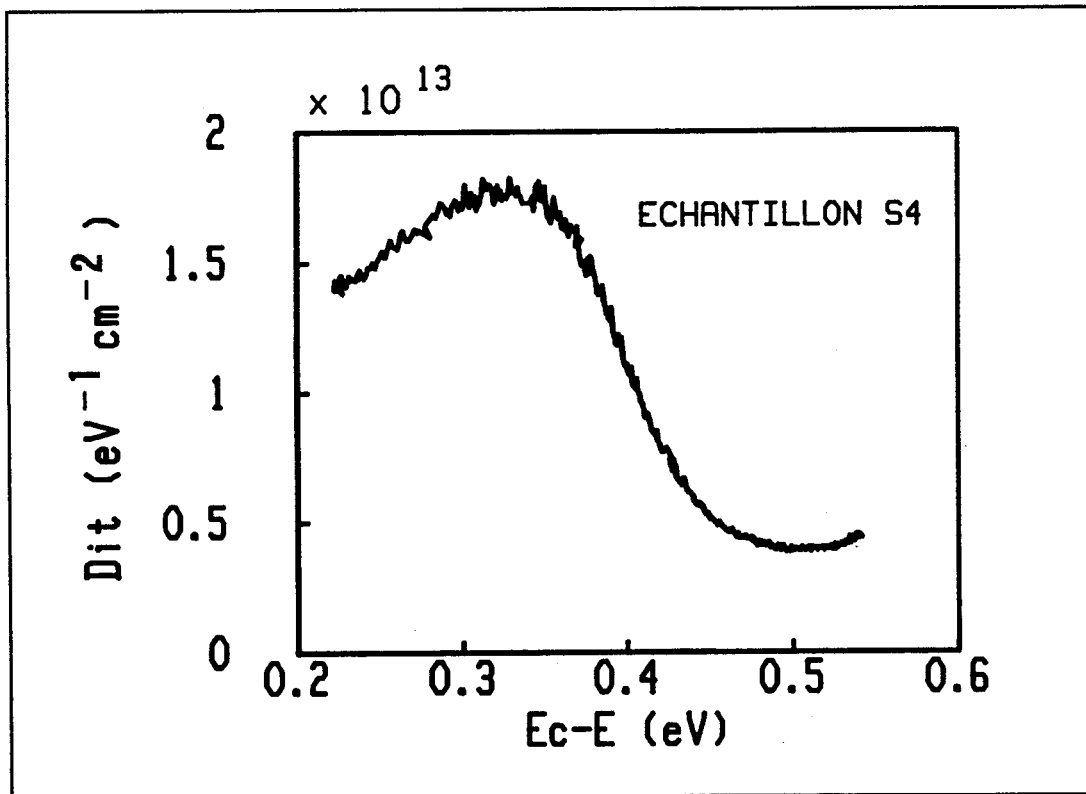


Figure 3: Densité d'états d'interface sur l'échantillon S4.

de capture.

Les figures 2 et 3 montrent les spectres D.L.T.S. pour différentes fréquences et la densité d'états qui en est déduite pour les échantillons n-MOS de type S4 (face Si(111)). La réponse D.L.T.S. montre un pic prononcé autour de 160 K, qui se traduit par un pic large dans la densité d'états, centré autour de $E_c - 0.33$ eV (± 0.01 eV) pour une section de capture de 1×10^{-14} cm², avec un maximum de densité à 1.8×10^{13} eV⁻¹ cm⁻² et une densité résiduelle de 4×10^{12} eV⁻¹ cm⁻² vers le milieu de la bande interdite. Ceci est confirmé par le tracé d'Arrhénius du taux d'émission réalisé juste au maximum du pic Nit(T) qui mène à une énergie d'activation de 0.32 eV pour le défaut accepteur responsable du pic, ainsi qu'une valeur asymptotique de la section de capture σ_∞ de 1.4×10^{-14} cm², résultat en accord avec ceux de JOHNSON [34,35], dans l'hypothèse d'une faible activation thermique de cette section de capture. Les valeurs de densités obtenues sont par ailleurs en accord avec celles obtenues par d'autres auteurs sur le même genre d'échantillons non-recuits [17,19,35], si l'on attribue le pic observé dans la densité d'états au niveau d'occupation (0/-) du centre P_b (111).

Nous avons également analysé les propriétés de recuit thermique de la densité d'états d'interface dans le cas des échantillons S4. Pour cela, nous les avons soumis à des recuits isochrones (15 mn) en ambiance inerte (gaz d'hélium sous une pression de 0.5 bar dans un tube en quartz) pour différentes températures. Les densités obtenues pour différentes températures de recuit sont montrées sur la figure 4 et les résultats sont reportés sur la figure 5 pour l'énergie $E_c - 0.3$ eV, où ils sont comparés à ceux obtenus par JOHNSON et al. [19] par DLTS et RPE pour le centre P_b sur la face Si(111). La similitude des propriétés de recuit permet de penser que le pic de densité d'états obtenu sur les échantillons de type S4 est bien attribuable au centre P_b .

La figure 6 représente la densité d'états obtenue pour un échantillon de type S5_N1 ayant subi un processus technologique proche de celui de S4. Bien que la densité soit moins élevée (4×10^{12} eV⁻¹ cm⁻² au maximum), on remarque un pic de densité similaire à celui de S4. Cependant, le lot S5_N1 a révélé un comportement évolutif dans le temps et on montre en pointillé sur la même figure la densité d'états mesurée après quelques mois sur les mêmes échantillons. On constate que le pic dans la densité d'états semble avoir laissé la place à un fonds continu certes élevé, mais ayant une allure similaire à celui obtenu lors des recuits des échantillons S4. Ces instabilités rendent incertaines sur ce lot l'attribution de la densité d'états à une majorité de centres P_b .

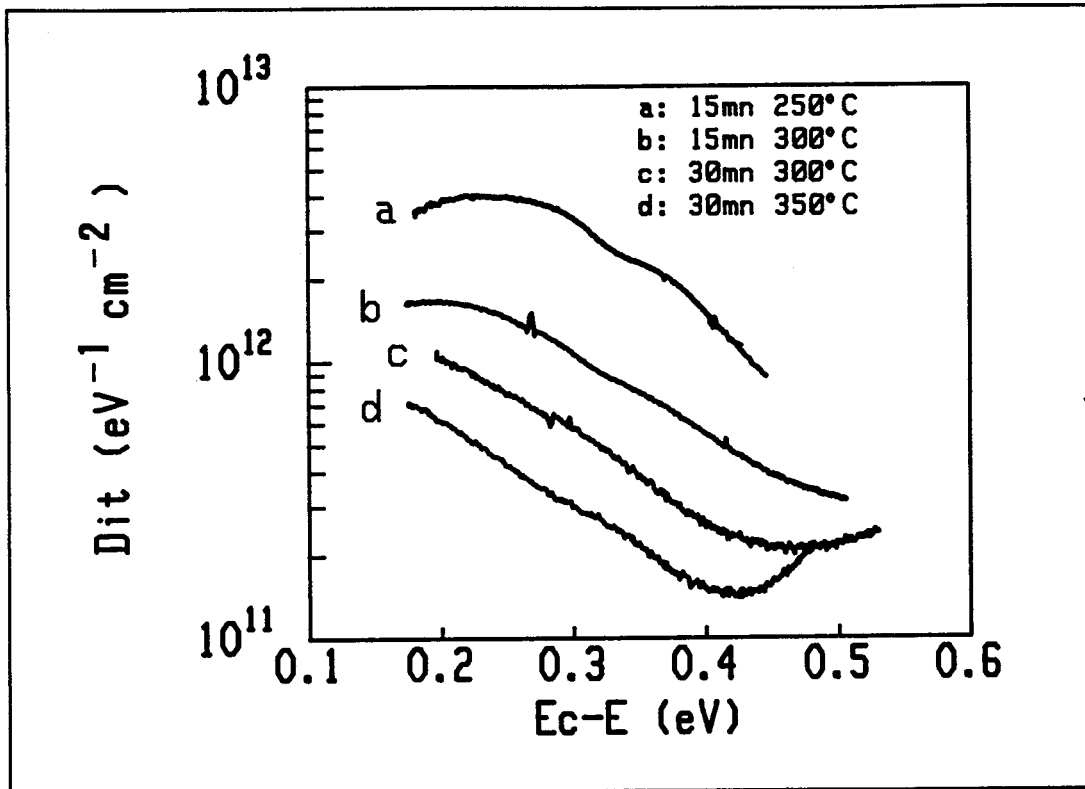


Figure 4: Densités d'états d'interface obtenues après recuit sur l'échantillon S4.

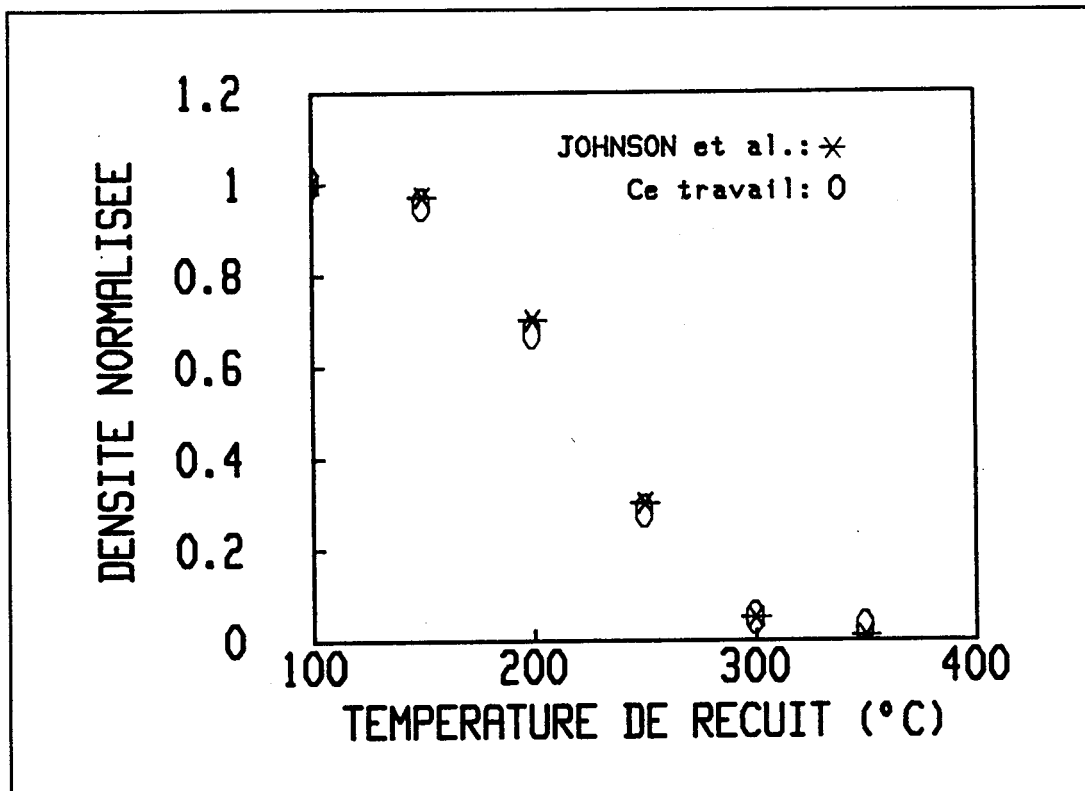


Figure 5: Cinétique de recuit des états situés à $E_c - 0.3 \text{ eV}$ sur l'échantillon S4.

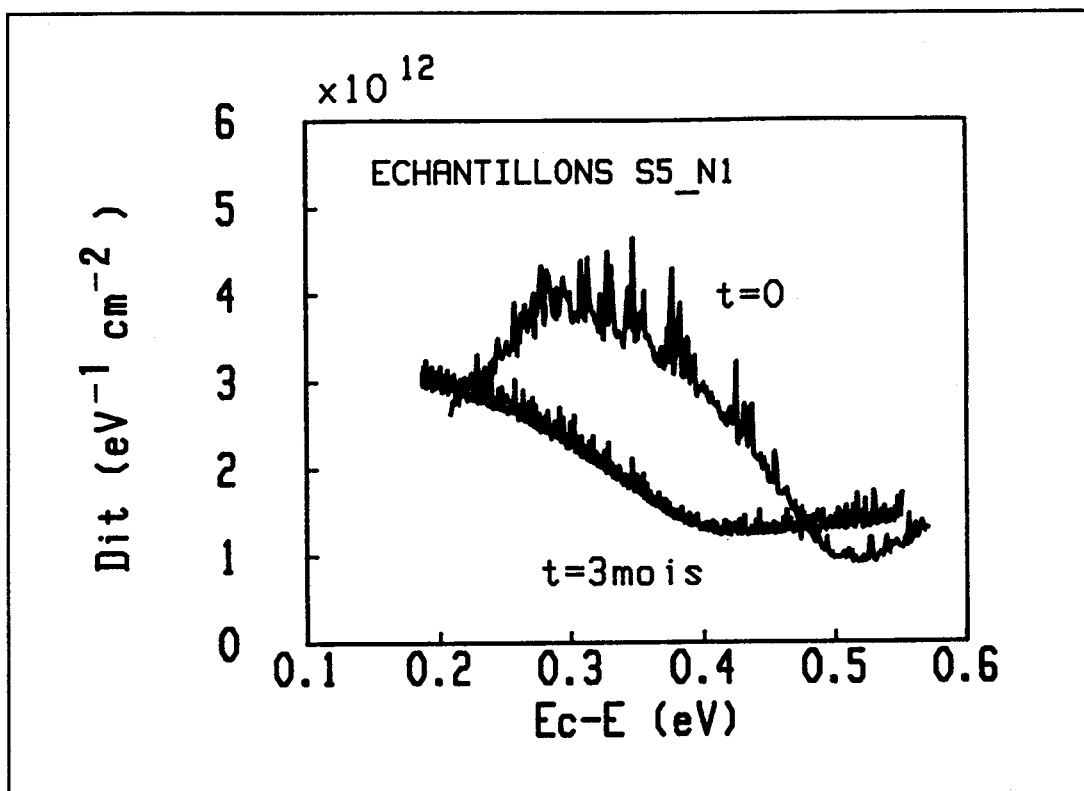


Figure 6: Densité d'états d'interface sur l'échantillon S5_N1.

Les densités d'états obtenues sur les capacités n-MOS fabriquées à partir des faces Si(100) présentent pour les échantillons S3 et S5_N0 des profils plus plats sur la gamme d'énergie étudiée et des valeurs inférieures à celles de la face Si(111) (voir figure 7). Tout au plus constate-t-on une tendance à augmenter vers le bord de la bande de conduction (moins d'un facteur 2 par rapport au milieu de la bande interdite). Ce résultat est proche de ceux déduits de mesures quasi-statiques par JOHNSON et al.[35] et GERARDI et al.[14] et qui montrent une augmentation de la densité à partir du mid-gap. Cette répartition plus homogène des états sur toute le demi-gap supérieur peut être corrélée à l'existence de deux centres P_b sur cette face, possédant des énergies de transition (0/-) différentes [14]. Un essai de décorrélation des contributions respectives de P_{b_0} (100) et P_{b_1} (100) à la densité d'états globale est présenté au paragraphe IV.1 [20].

On ne reportera pas ici les différents essais effectués sur le type p. Deux difficultés expérimentales majeures nous ont contraints à ce choix. La première est l'impossibilité d'appliquer à l'aide du banc de mesure utilisé des impulsions de remplissage au-delà de -16 V. Or, un très fort décalage du C(V) vers les tensions négatives et son évolution avec la température auraient nécessité des tensions de l'ordre de -20 à -30 V pour assurer un remplissage correct de la densité d'états sur toute la gamme de

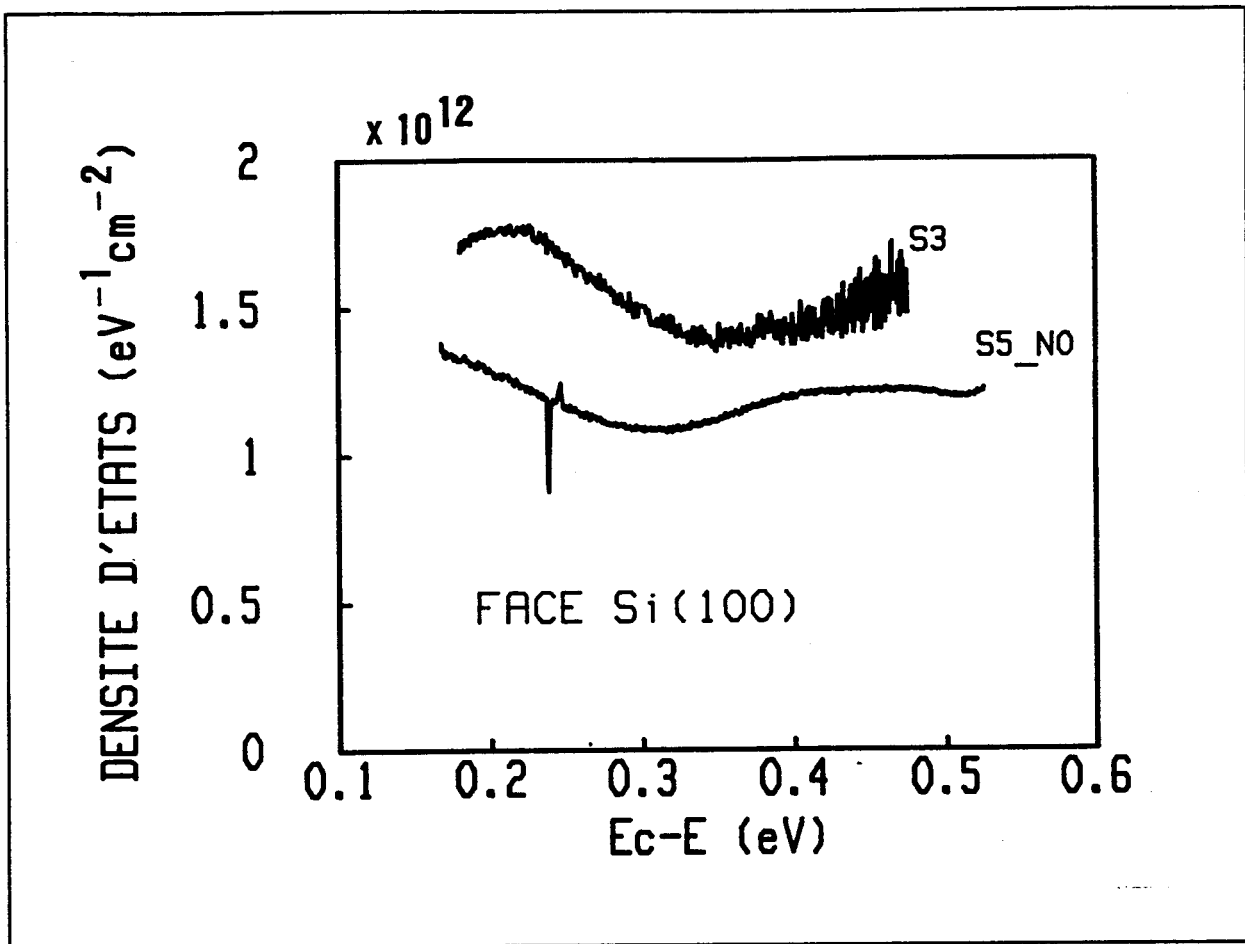


Figure 7: Densités d'états d'interface obtenues sur la face Si(100) non recuite.

température analysée, et donc une détermination fiable de la densité d'états. De plus, nos mesures DLTS étaient perturbées par la présence d'un très important pic dû aux porteurs minoritaires (électrons) dont la génération, déjà plus aisée dans le type p que dans le type n, était favorisée par la densité considérable d'états vers le mid-gap.

III. SECTIONS DE CAPTURE OBTENUES PAR ER-DLTS ET CINETIQUE DE REMPLISSAGE.

Nous présenterons les sections de capture obtenues pour les échantillons S4 et S5_N1 sur la face Si(111) et pour l'échantillon S3 sur la face Si(100).

La figure 8 montre les spectres ER-DLTS obtenus pour les échantillons S4, chaque pic étant sensé représenter la réponse d'une fraction de la densité d'états. Des cinétiques réalisées sur chacun des pics auraient du mener à des valeurs de section de capture pour le centre P_b sur une large gamme de température et

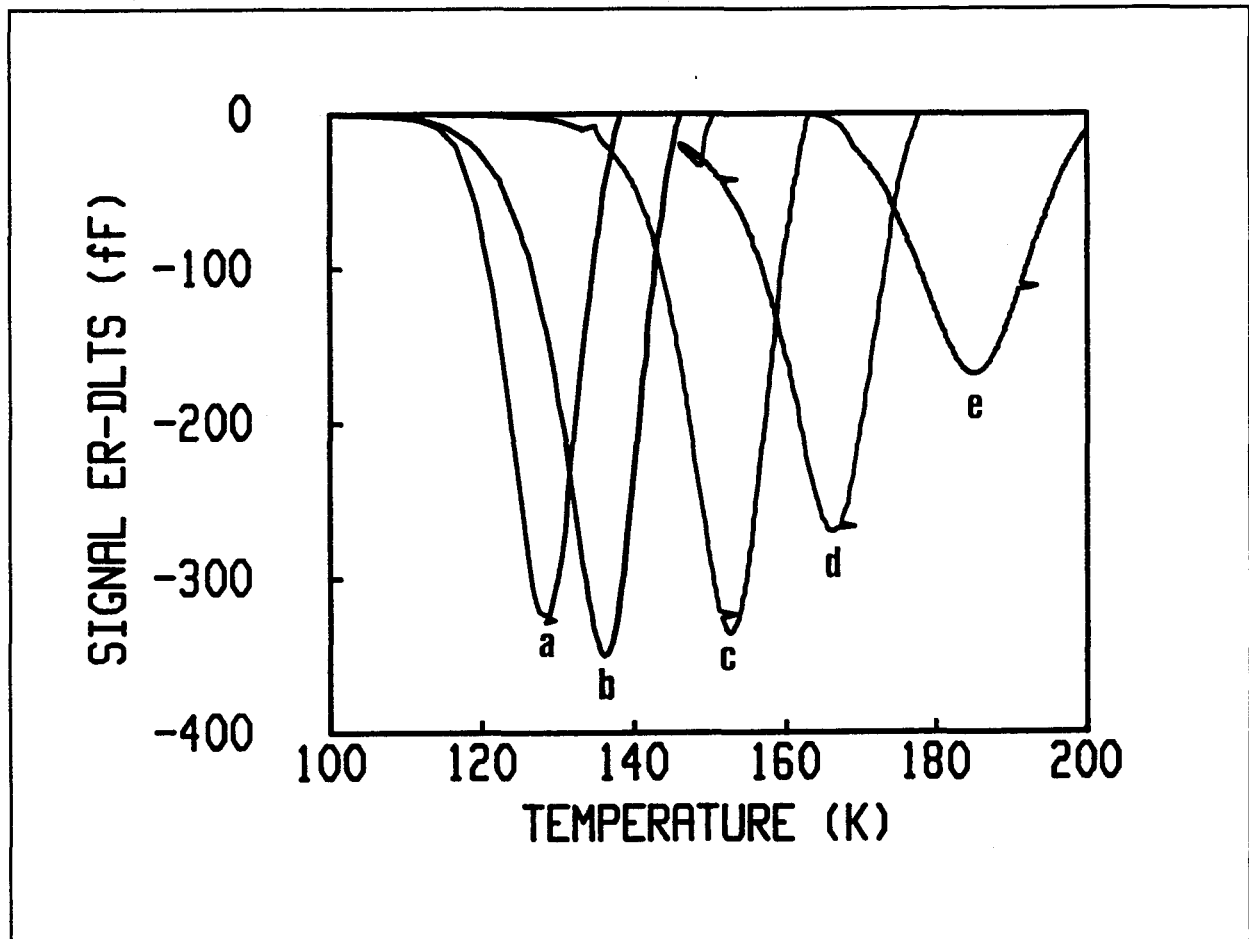


Figure 8: Spectres ER-DLTS obtenus sur l'échantillon S4.

d'énergie. Cependant, l'exploitation directe des résultats ER-DLTS (via la température du pic) comme l'interprétation des cinétiques demande la connaissance des potentiels de surface à l'équilibre pour les tensions de base et de pulse à la température du pic. Or, les mesures quasi-statiques n'ayant pas donné de résultat satisfaisant (à cause de fortes densités d'états et du caractère fragile des échantillons ayant un oxyde à faible tension de claquage, rendant impossible l'application de fortes tensions nécessaires à l'intégration correcte du potentiel de surface), nous ne disposons que du relevé des C-V à 1 MHz à la température de chaque pic ER-DLTS. Il est à noter que, si le potentiel de surface déduit de mesures C-V haute fréquence est en général faux car affecté de la réponse de certains états d'interface, il devrait en revanche être valable à la température du pic ER-DLTS pour les valeurs de tensions proches de V_b et V_p , puisque les états proches du niveau de FERMÍ ont alors un taux d'émission approximativement donné par la fenêtre du filtre utilisé, soit dans notre cas environ 20 s^{-1} . De telles constantes de temps rendent en effet impossible la réponse de ces états au signal de mesure à 1 MHz. Cependant, les valeurs de potentiel de surface à l'équilibre issues des C-V à 1 MHz fournissent alors des

localisations proches du milieu de la bande interdite pour les tensions de base et de pulse, ceci quelque soit la température (de 0.571 eV pour $V_b = -3V$ à 0.468 eV pour $V_b = 1V$). L'utilisation de ces valeurs pour l'interprétation directe de la température des pics ER-DLTS mène à des valeurs peu réalistes ($>2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2$) de sections de capture. Une explication est que l'effet de contre-réaction est ici prépondérant et que la position énergétique moyenne \bar{E} des états participant à la réponse ER-DLTS est alors très différente du maximum de la fonction de remplissage à l'équilibre $\langle E \rangle$ (voir chapitre 4 et la réf.[37]). Le remplissage des états reste en outre très partiel pour les tensions de grille utilisées. Ceci est montré sur la simulation de la figure 9, où l'on compare la fonction de remplissage à l'équilibre à la fonction $\Delta f_{it}(E, t_p) - \Delta f_{it}(E, T_f)$, t_p étant la durée du pulse et T_f la période de répétition du signal DLTS. Cette simulation prenait en compte la densité d'états déterminée par D.L.T.S. large pulse et une valeur moyenne de section de capture de $1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$. Diverses simulations du même type révèlent que les pics ER-DLTS ne peuvent être dus à la réponse d'états proches du milieu de la bande interdite. Sur la base de ces constatations, et en supposant alors que la localisation énergétique des états responsables du pic ER-DLTS s'écarte peu du maximum de la densité d'états (blocage ou "pinning" du pseudo niveau de FERMI de surface vers $E_c - E = 0.32 \text{ eV}$), l'exploitation directe de la température des pics ER-DLTS donne les valeurs suivantes de section de capture:

Pic	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
$\sigma \text{ (cm}^2\text{)}$	$6 \cdot 10^{-13}$	10^{-13}	$4 \cdot 10^{-15}$	$5 \cdot 10^{-16}$	$4 \cdot 10^{-17}$

Tableau 1: Sections de capture obtenues pour l'échantillon S4

L'encadrement reste très imprécis et les valeurs sont à prendre avec précaution vu les hypothèses. La seule conclusion possible est que notre estimation moyenne n'est pas incompatible avec les valeurs élevées trouvées par JOHNSON vers 10^{-14} cm^2 [34,35].

Nous avons également réalisé des cinétiques de remplissage sur les pics ER-DLTS obtenus sur l'échantillon S5_N1, mais à $t=3$ mois. Dans ce cas, la moindre densité d'états d'interface a permis une interprétation complète des cinétiques de remplissage réalisées à $T=191, 162$ et 142°K . Les ajustements réalisés (voir figure 10) conduisent à des valeurs de section de capture étonnamment faibles ($\sigma_{c_{in6}}$) par rapport à celles qui étaient espérées, reprises et comparées dans le tableau ci-dessous à

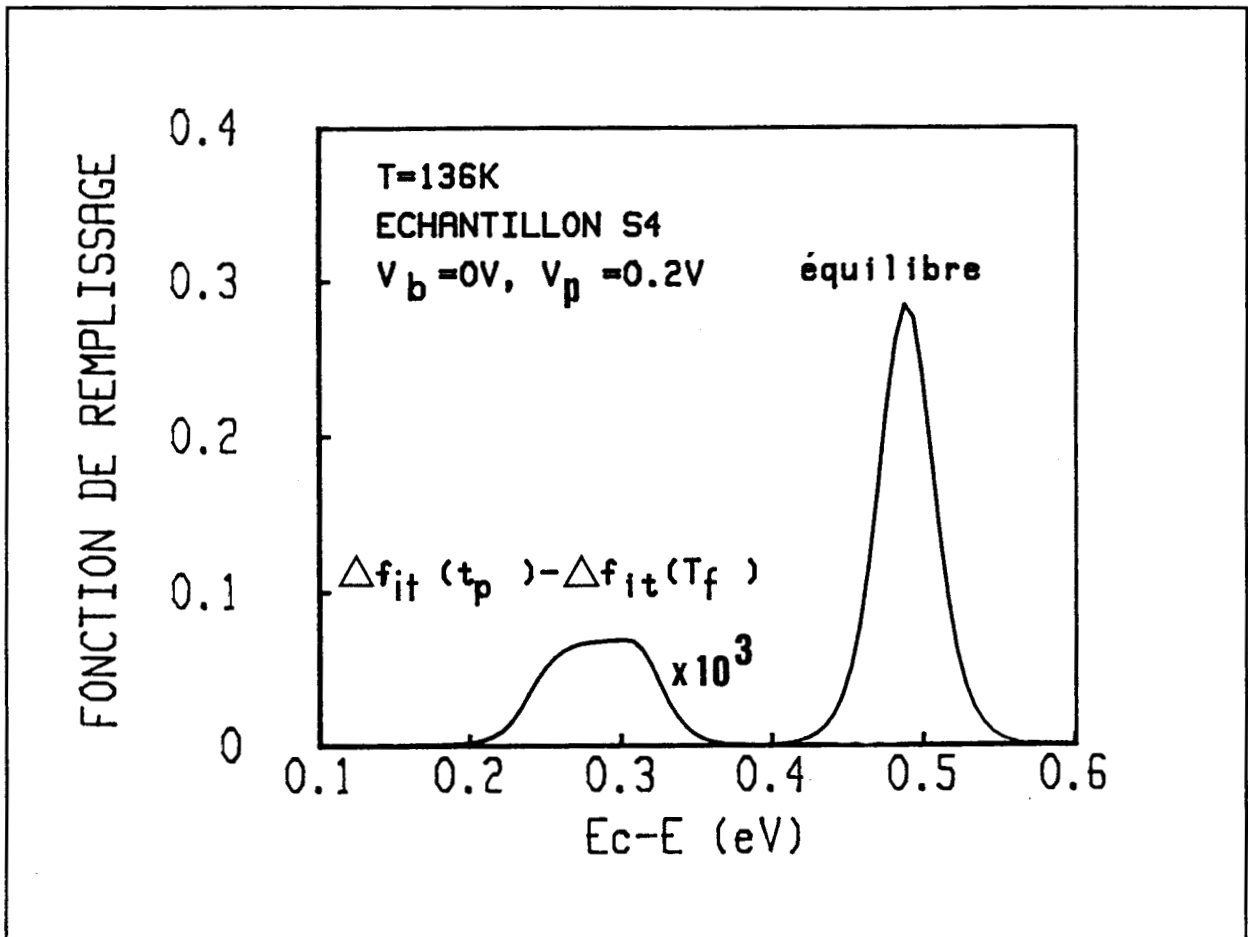


Figure 9: Comparaison entre la fonction de remplissage à l'équilibre et la fonction $\Delta f_{it}(E, t_p) - \Delta f_{it}(E, T_f)$.

celles obtenues par l'interprétation directe de la température des pics ER-DLTS tenant compte de la position énergétique \bar{E} des états participant vraiment à la réponse DLTS (σ_{ERDLTS}):

T_{pic} (K)	$\sigma_{ciné}$ (cm ²)	$\langle E \rangle$ (eV)	\bar{E} (eV)	σ_{ERDLTS} (cm ²)
191	3.8×10^{-18}	0.326	0.286	2.7×10^{-18}
162	2.0×10^{-18}	0.276	0.226	1.1×10^{-18}
142	9.5×10^{-19}	0.221	0.184	4.7×10^{-19}

Tableau 2: Sections de capture pour l'échantillon S5 N1.

On note la cohérence des résultats entre $\sigma_{ciné}$ et σ_{ERDLTS} . Cependant, du fait de l'incertitude sur la présence effective du centre P_b dans ces échantillons (voir paragraphe II), ces sections de capture ne peuvent lui être attribuées. Ces valeurs faibles sont d'ailleurs plutôt à rapprocher de celles obtenues pour l'échantillon S1, ayant subi un processus standard et dans lequel le centre P_b était passivé [37,38].

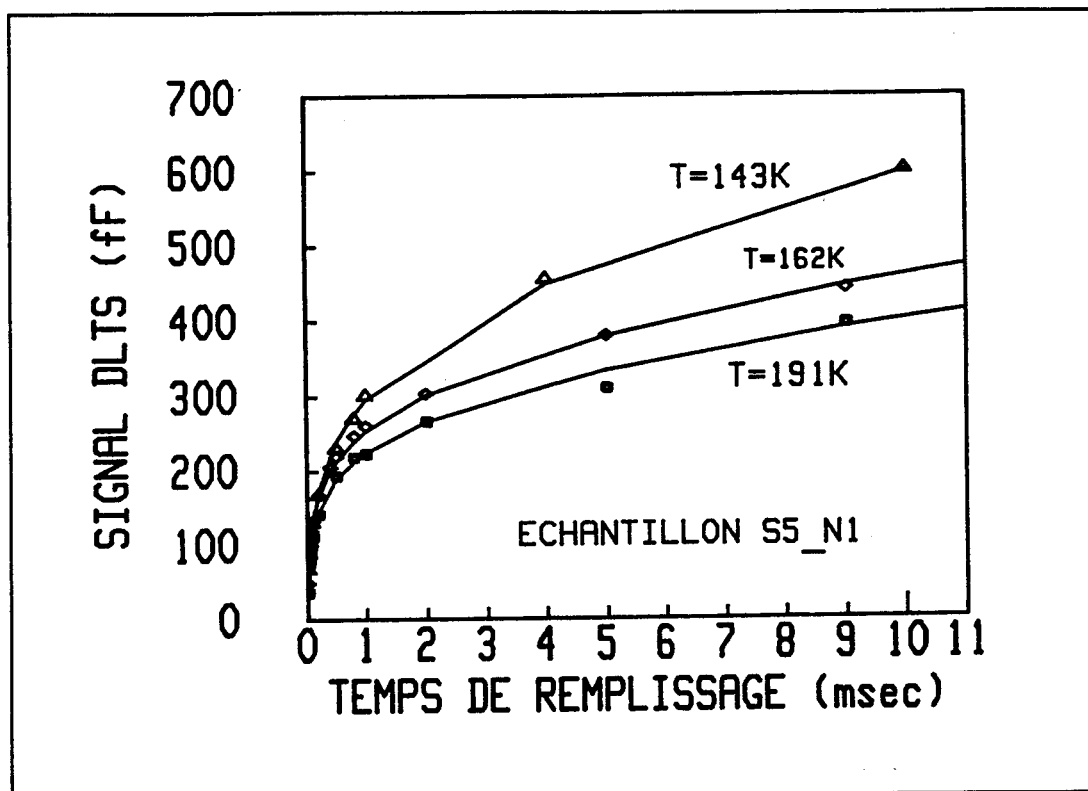


Figure 10: Ajustement des cinétiques de remplissage obtenues sur l'échantillon S5_N1.

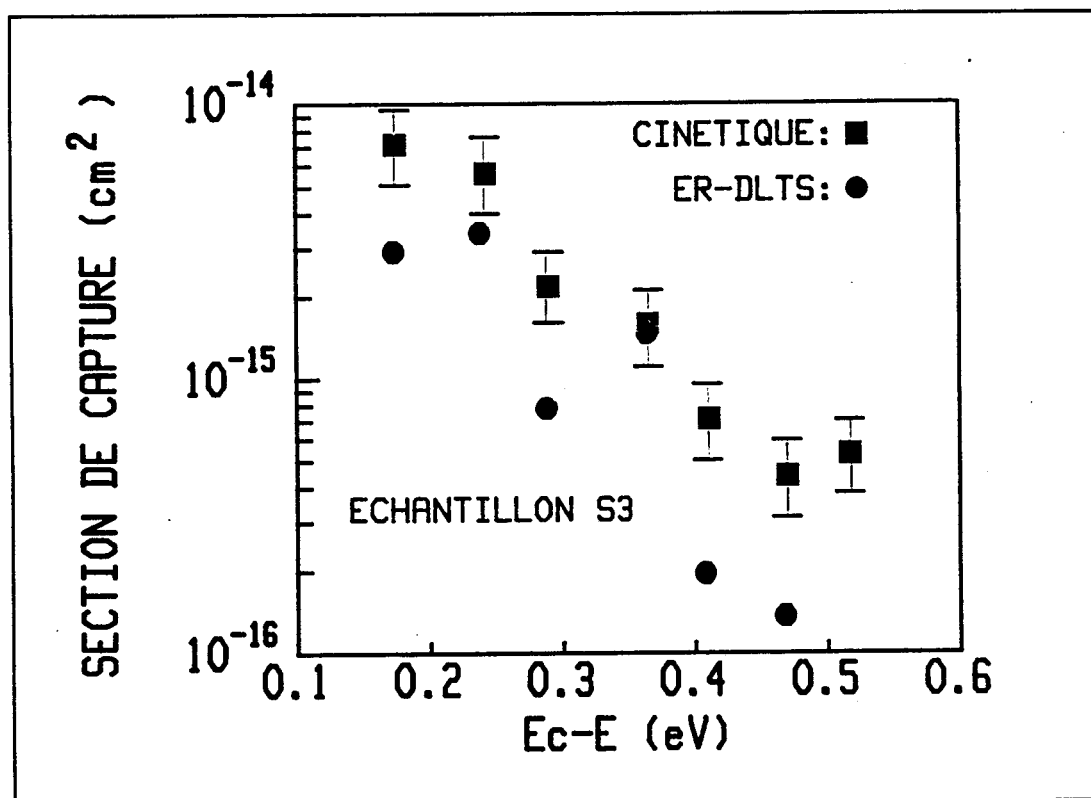


Figure 11: Sections de capture obtenues sur l'échantillon S3 par ER-DLTS et cinétique de remplissage.

Enfin, la mesure des sections de capture des défauts d'interface sur la face Si(100) fut menée sur les échantillons S3 [20]. Les potentiels de surface à l'équilibre purent dans ce cas être déterminés par méthode quasi-statique pour chaque température de pic ER-DLTS. Les résultats de cinétique de remplissage et d'ER-DLTS classique sont montrés sur la figure 11. Il est à noter que les résultats ER-DLTS furent dépouillés à l'aide d'une fenêtre de taux d'émission égale à $23.f$, où f est la fréquence de répétition des impulsions, au lieu du classique $1.72.f$ pour une détection synchrone double-phase. L'origine de cette différence, liée en partie à la compétition entre émission et capture pendant le processus d'émission, est analysée en détail au paragraphe V.2 du chapitre 4 et en réf. [37]. La valeur de $23.f$, spécifique au cas des expériences menées sur l'échantillon S3, est déduite de simulations où l'on compare les spectres ER-DLTS obtenus à l'aide du formalisme classique et du formalisme complet, ce dernier étant décalé vers les plus hautes températures. De ce décalage, on a déduit la valeur du taux d'émission au maximum du pic "vrai", soit $23.f$. Cette correction redonne des résultats cohérents entre les deux interprétations. On remarque que les sections de capture des états proches du milieu de la bande interdite sont plus faibles ($\approx 5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$) que les valeurs pourtant obtenues à plus basse température autour de $0.2-0.3 \text{ eV}$ ($4 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$).

IV. EXPLOITATION DES RESULTATS.

IV.1 Centre P_b sur la face Si(100).

Nous avons essayé de décorréler les contributions respectives des centres P_{b_0} et P_{b_1} dans la répartition énergétique des états d'interface sur la face Si(100). On montre sur la figure 12 les densités normalisées prenant en compte la variation de section de capture trouvée au III pour l'échantillon S3, ainsi que celle obtenue sur la face Si(111) (échantillon S4) pour une section de capture de $1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$. Suivant le modèle de POINDEXTER, qui suppose que le centre $P_{b_0}(100)$ est structurellement et chimiquement identique au centre $P_b(111)$, il serait raisonnable de penser que les pics de densité d'états de ces deux centres coïncident. Nous obtenons à l'évidence un résultat différent. Des résultats de R.P.E. ont montré [14] que le niveau accepteur (0/-) du centre $P_{b_0}(100)$ était plus près de la bande de conduction que le niveau accepteur de $P_{b_1}(100)$. Sur cette base, nous avons pu faire coïncider le pic de la distribution énergétique des états de $P_b(111)$ avec le spectre de la face Si(100) en le décalant en énergie vers la bande de conduction. Nous avons ainsi isolé un

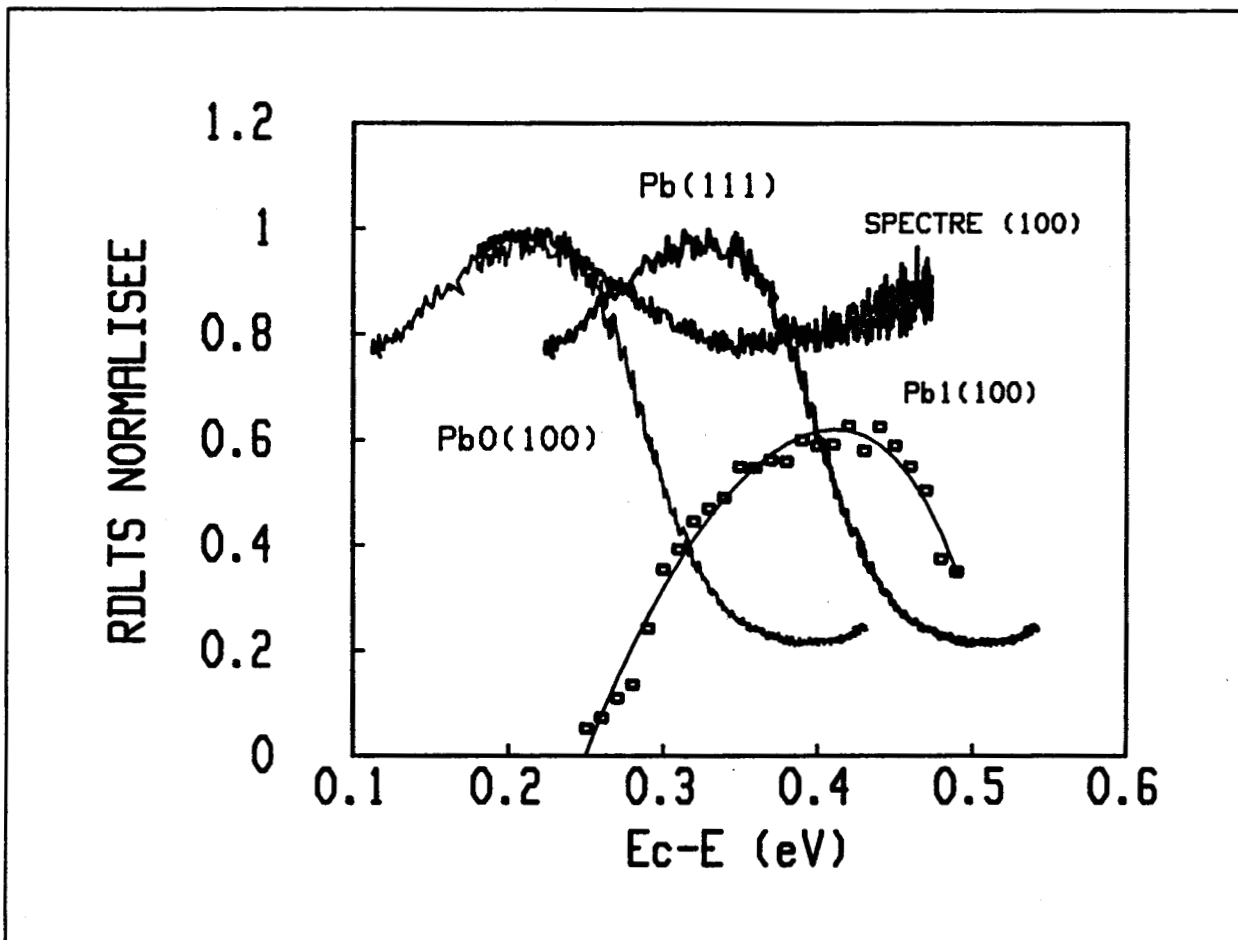


Figure 12: Comparaison des densités d'états normalisées sur les faces Si(111) et Si(100): centres $P_b(111)$, $P_{b_0}(100)$ et $P_{b_1}(100)$.

large pic centré autour de $E_c - 0.22$ eV (± 0.01 eV), attribuable dans le modèle de POINDEXTER au centre $P_{b_0}(100)$, et correctement ajusté par une distribution gaussienne des niveaux dont la déviation standard serait 0.1 eV. Le fait que le niveau accepteur du centre $P_{b_0}(100)$ (0.22 eV) diffère de celui du centre $P_b(111)$ (0.33 eV) va à l'encontre des résultats de GERARDI et al.[14]. Cependant, bien que les tenseurs \bar{g} des deux centres soient proches [5], avec approximativement la même symétrie axiale et des valeurs presque égales, rien n'oblige leurs distributions énergétiques à être identiques. De plus, JOHNSON et al.[19] ont déjà signalé une valeur plus basse du niveau accepteur de $P_b(111)$ vers $E_c - 0.25$ eV, plus proche de notre détermination pour le centre $P_{b_0}(100)$.

Le reste de la densité d'états localisé vers le milieu de la bande interdite étant alors attribué au centre $P_{b_1}(100)$, nous obtenons sa distribution énergétique en soustrayant du spectre total la contribution du centre $P_{b_0}(100)$. Ceci fut réalisé sur une échelle normalisée car le pic $P_{b_0}(100)$ de référence était celui de $P_b(111)$ décalé en énergie, mais les densités absolues respectives au maximum des pics étaient de 1.8×10^{13} eV⁻¹ cm⁻² pour $P_b(111)$ et

$2 \times 10^{12} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ pour $P_{b_0}(100)$. Nous obtenons pour $P_{b_1}(100)$ un pic centré à $E_c - 0.42 \text{ eV} \pm 0.02 \text{ eV}$ comme montré sur la figure 12 (symboles carrés), avec une densité maximale estimée à $1.2 \times 10^{12} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Ce pic est là encore bien ajusté par une distribution gaussienne avec une déviation standard de 0.1 eV. Notre estimation du niveau accepteur (0/-) du défaut $P_{b_1}(100)$ à 0.42 eV est plus profonde dans la bande interdite que de précédentes estimations par R.P.E. sous champ électrique contrôlé (0.35 eV). Nous pensons cependant que la présente détermination, qui tient compte de la variation énergétique de la section de capture, est plus fiable, moyennant les hypothèses faites sur la forme de la densité caractéristique de $P_{b_0}(100)$, que celle par R.P.E. où il n'existe pas de façon directe d'obtenir une relation entre la tension appliquée et la position du niveau de FERMİ à l'interface, comme clairement établi en réf. [14]. Enfin, à partir de la dépendance en énergie de la section de capture obtenue au paragraphe III, et de la position estimée des pics attribués à chacun des deux centres, nous obtenons une section de capture de $8 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ pour $P_{b_0}(100)$ et pour la première fois une estimation de celle de $P_{b_1}(100)$ autour de $5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$. La section de capture de $P_{b_0}(100)$ est en accord avec les mesures de JOHNSON pour $P_b(111)$, ce qui soutient l'hypothèse d'une identité entre $P_b(111)$ et $P_{b_0}(100)$, et donc le modèle de POINDEXTER. La différence observée sur la position énergétique du niveau de transition (0/-) pourrait provenir d'une différence sur l'environnement atomique lointain (aux seconds voisins) de l'atome trivalent, vraisemblablement plus riche en oxygène pour $P_b(111)$ que pour $P_{b_0}(100)$. Ceci influencerait sur la relaxation atomique ($S\hbar\omega$) lors des échanges de charge et ainsi déplacerait légèrement le niveau de transition $E(0/-)$. La variation résultante de la section de capture ne serait pas nécessairement importante car dépendant principalement de $E(0/-) - S\hbar\omega$ (voir chapitre 1).

IV.2 Comparaison des sections de capture obtenues pour le centre P_b .

La figure 13 récapitule les sections de capture obtenues et attribuables au centre P_b sur les deux faces Si(111) et Si(100). On a également porté sur la figure notre encadrement théorique, ainsi que les premières déterminations de JOHNSON [33,34]. On remarque que l'ensemble de nos déterminations expérimentales sur Si(111) et Si(100) tend à conforter les valeurs élevées de JOHNSON sur Si(111) entre 10^{-15} et 10^{-14} cm^2 . On notera juste que les valeurs attribuées au centre $P_{b_1}(100)$ vers $E_c - 0.42 \text{ eV}$ sont inférieures d'environ un facteur 10 ($5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$). Il est également utile de rappeler que ces valeurs sont très

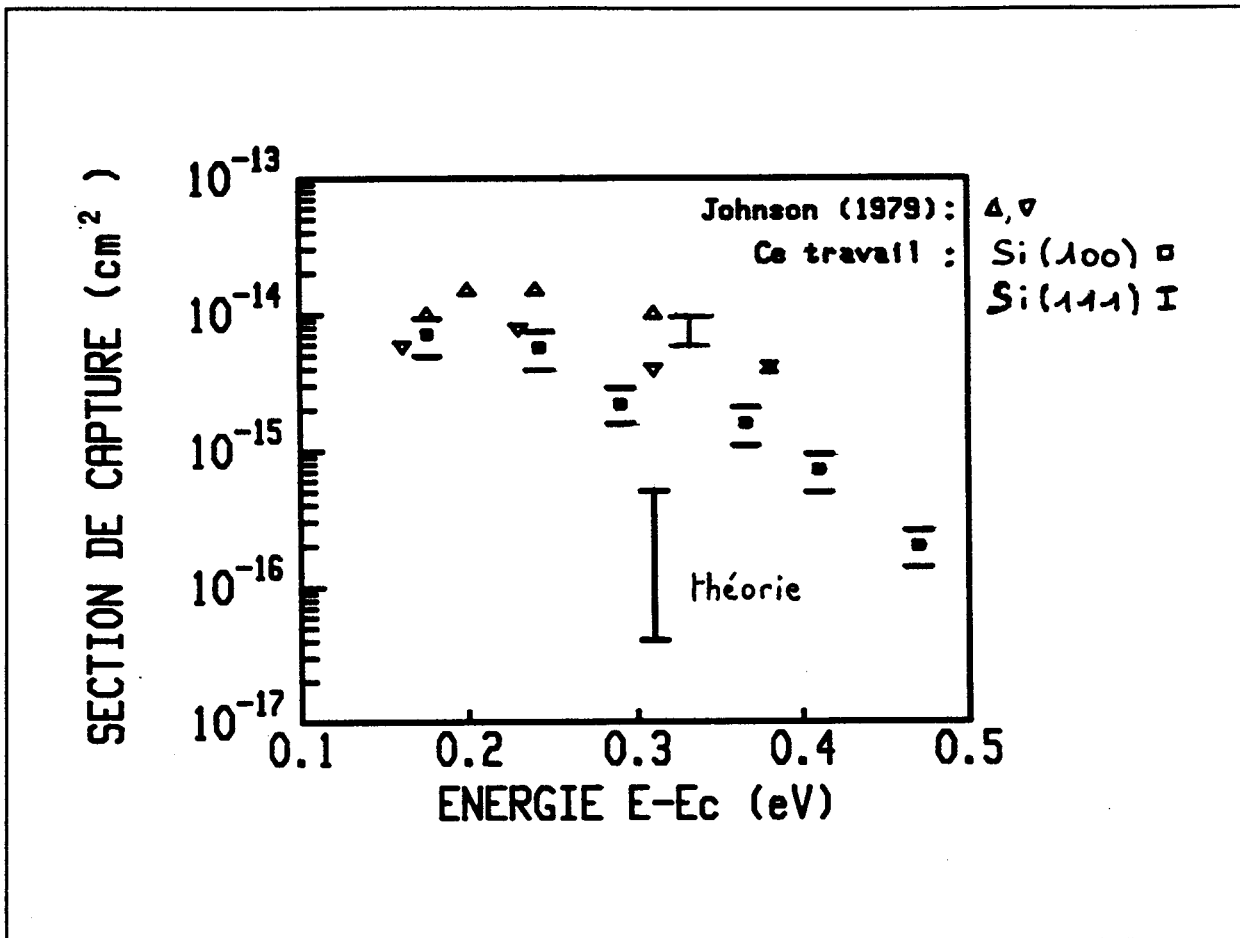


Figure 13: Récapitulatif des sections de capture obtenues pour le centre P_b .

différentes, non seulement numériquement mais aussi par leur comportement en température et en fonction de l'énergie (sans qu'il nous soit possible de décorrélérer les deux) de celles obtenues pour les capacités S1 ayant subi un processus technologique standard et pour le lot S2 stressé par injection de porteurs [37]. Ceci les rend caractéristiques des défauts natifs d'interface dans les échantillons non recuits, et donc du centre P_b .

Cependant, nos estimations théoriques restent au moins un ordre de grandeur plus faibles que les déterminations expérimentales pour $P_b(111)$ et $P_{b_0}(100)$. Ceci pourrait être expliqué par un effet de la polarité de l'interface ou du champ électrique local, qui activerait les échanges de charge et qui n'ont pas été pris en compte dans le calcul théorique. De fait, MASSOUD [39] reporte la nature polaire de l'interface Si/SiO_2 , due à la différence d'électronégativité entre le Silicium de volume et le SiO_2 amorphe, induisant des transferts de charge à l'interface. L'autre explication possible de l'écart entre théorie et expérience serait que le phénomène non-radiatif assisté par phonons ne soit pas le processus dominant de capture à

l'interface, mais le fait que notre calcul théorique n'ait pas pris en compte tous les effets précédemment cités nous interdit une conclusion si définitive. On rappelle enfin que notre estimation théorique est basée sur un modèle microscopique très simple permettant un calcul presque entièrement analytique, et qu'il prévoit néanmoins la faible activation thermique de la section de capture observée expérimentalement.

IV.3 Etude comparative des défauts créés par injection de porteurs sous haut champ électrique (HEFS).

Au delà de son aspect fondamental, nous souhaiterions exposer dans cette partie l'apport potentiel de l'étude des sections de capture pour la détermination de la nature des défauts induits lors de la dégradation des structures M.O.S.. En effet, comme les niveaux induits dans la bande interdite (donc la densité d'états) et les sections de capture sont très dépendants de la nature microscopique des défauts, on peut raisonnablement estimer que des défauts de même nature génèreront des valeurs identiques pour ces deux paramètres. Ceci, par comparaison avec les défauts natifs (centres P_b), permet d'étudier la nature des défauts induits par injection de porteurs sous haut champ électrique (HEFS "High Electric Field Stress"). Les propriétés de recuit ou de passivation fourniront une indication supplémentaire quant à leur identité.

Nous avons comparé ces trois points pour les échantillons S2 (HEFS) et S3 (défauts natifs), tous deux sur la face Si(100). Reprenant les résultats des paragraphes précédents, les figures 14, 15 et 16 comparent respectivement leurs densités d'états, leurs sections de capture et leurs cinétiques de recuit (isochrone 15mn, en ambiance inerte de gaz d'Helium à 0.5 bar dans un tube de quartz) pour différentes positions en énergie dans la bande interdite. On note la similarité des densités d'états et des propriétés de recuit, et en particulier que le recuit des états autour de 0.4-0.5 eV est un peu plus "rapide" que celui des états autour de 0.2-0.3 eV dans les deux cas. Les températures de recuit sont respectivement de $475 \pm 5^\circ\text{K}$ et $495 \pm 5^\circ\text{K}$ pour ces deux localisations énergétiques [36]. Ces propriétés de recuit sont par ailleurs très proches de celles obtenues par JOHNSON par R.P.E et D.L.T.S. [19] et par nous-mêmes dans ce travail (voir paragraphe 3) pour le centre P_b sur la face Si(111). Ces éléments suggèrent que des liaisons pendantes, initialement présentes dans la structure et passivées lors des étapes de recuit haute température, sont régénérées par injection de porteurs.

Cependant, l'examen des sections de capture révèle des comportements distincts. Sur l'échantillon stressé (S2), la section de capture augmente fortement en fonction de l'énergie

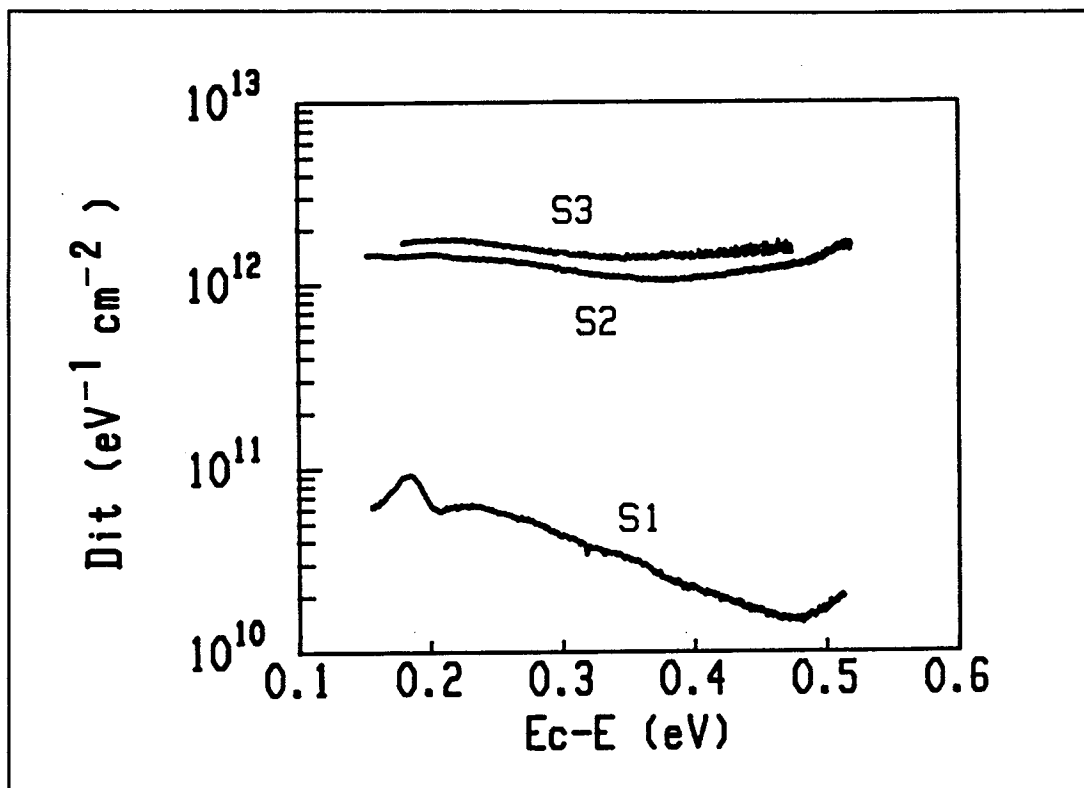


Figure 14: Comparaison des densités d'états sur les échantillons S1, S2 et S3.

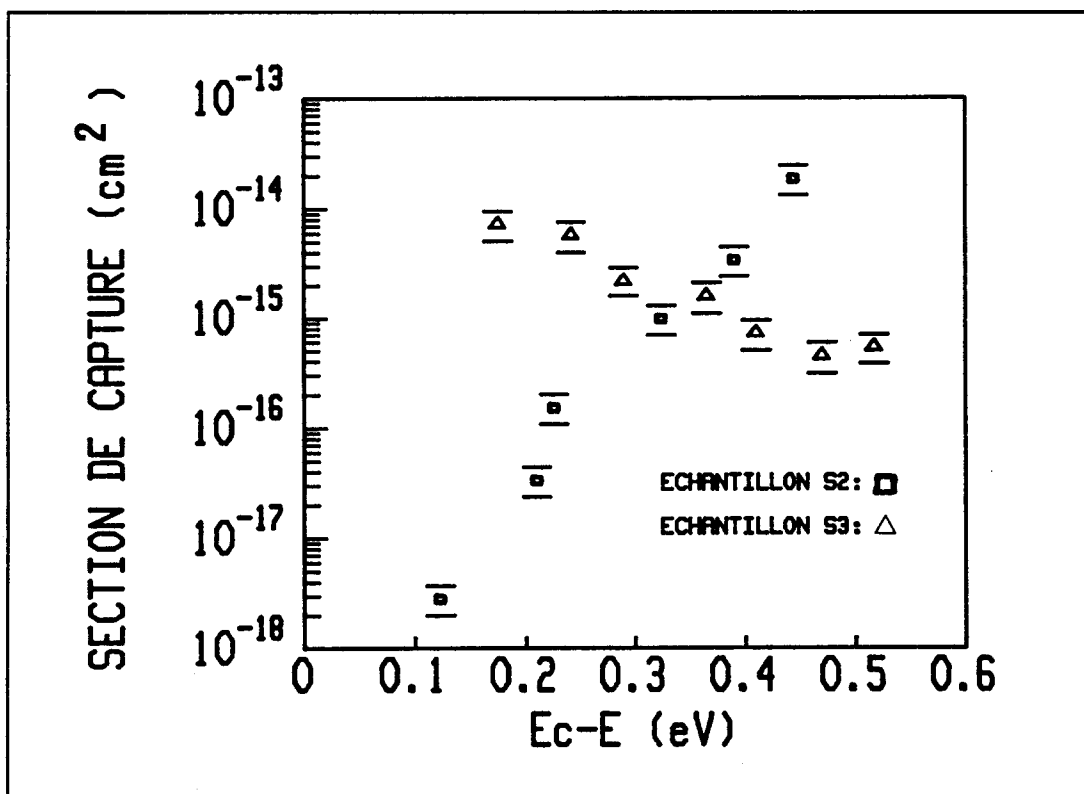


Figure 15: Comparaison des sections de capture obtenues sur les échantillons S1, S2 et S3.

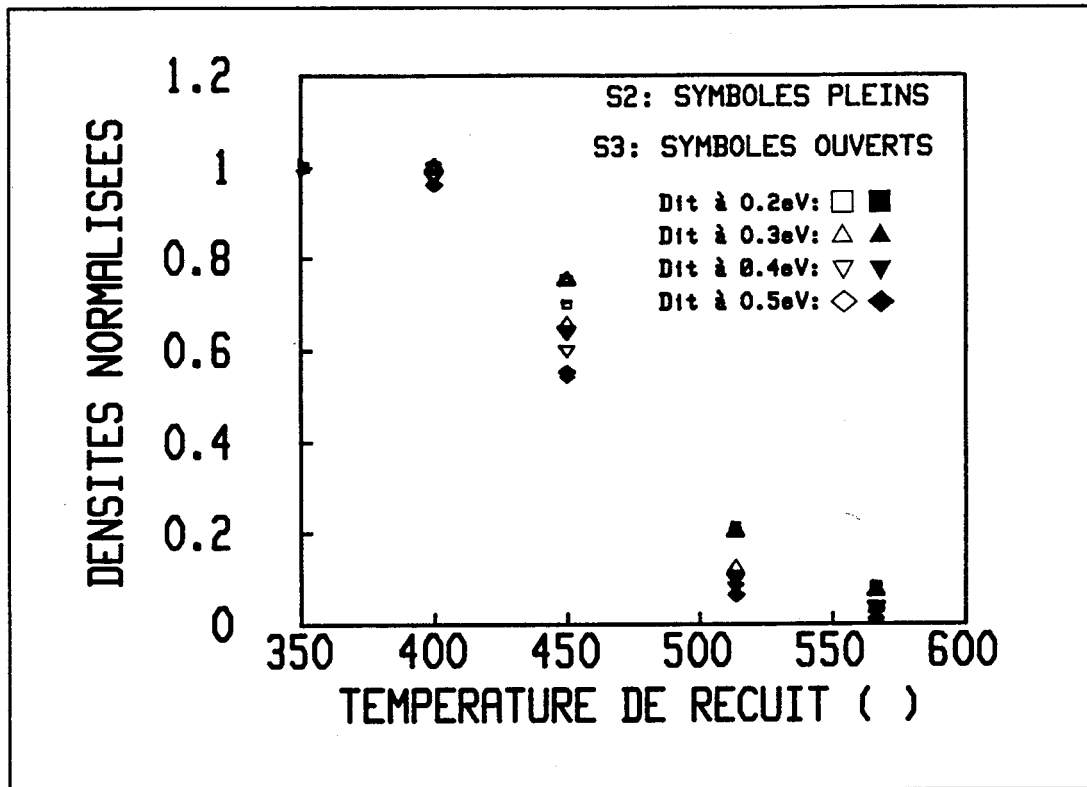


Figure 16: Comparaison des cinétiques de recuit des échantillons S2 et S3 pour différentes localisations énergétiques.

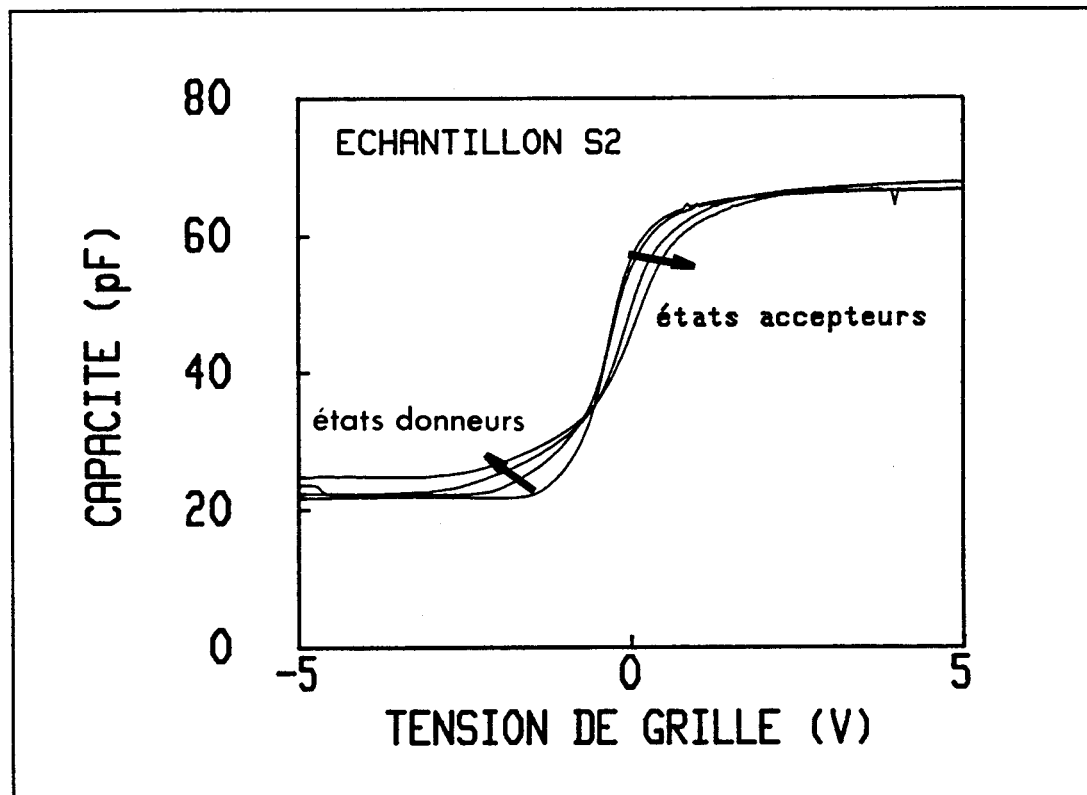


Figure 17: Evolution de la caractéristique C-V en fonction de la dose injectée sur les échantillons de type S2.

dans la bande interdite, de 3×10^{-18} à $2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ entre 0.1 et 0.4 eV, en accord avec des résultats obtenus précédemment sur le même type d'échantillon [38]. A l'inverse, les sections de capture des centres natifs de la face Si(100) varient beaucoup moins (de 5×10^{-16} à $4 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$) et de façon opposée sur la même gamme d'énergie. Cette comparaison des sections de capture mène à penser que les défauts d'interface induits par HEFS (polarisation positive de la grille) au travers d'oxydes secs sur la face Si(100) ne sont probablement pas dus à des centres P_b isolés caractéristiques de la même face non-recuite et non-stressée. Cependant, la section de capture dépendant fortement de l'environnement local du défaut, et de la relaxation du réseau cristallin résultant des échanges de charges, nous pensons que ces défauts pourraient être des complexes liés au centre P_b , sur la base des similitudes constatées entre les densités d'états et les propriétés de recuit. De plus, la nature amphotérique des défauts induits par injection FOWLER-NORDHEIM est établie par l'étude des caractéristiques C-V à 1 MHz (voir figure 17). Proche de l'accumulation, le décalage vers les tensions positives indique la présence de défauts accepteurs sur le demi-gap supérieur et donneurs sur le demi-gap inférieur, ce qui est également le cas du centre P_b .

La différence observée entre les sections de capture peut s'interpréter par une forte (respectivement faible) relaxation du réseau dans le cas du centre P_b et dans celui des défauts induits par HEFS. Généralement, une forte relaxation correspond à une activation thermique plus faible de la section de capture. De ces considérations, nous suggérons qu'un complexe lié au centre P_b est généré lors de l'injection de porteurs par HEFS. Il s'agirait d'un défaut P_b -X constitué d'un centre P_b (liaison pendante) interagissant dans son entourage immédiat avec une espèce inconnue X, dont l'influence serait de minimiser la relaxation du réseau atomique lors des échanges de charges, et donc de générer une activation thermique plus importante que dans le cas de la simple liaison pendante, expliquant ainsi les différences de comportement observées pour ce paramètre. Ce modèle P_b -X est par ailleurs cohérent avec l'identité des densités d'états pour les échantillons "as-oxidized" et stressés, puisque le nombre de sites sur la face Si(100) est identique dans les deux cas. Si l'interaction entre P_b et X n'est pas trop forte, il est également logique de retrouver des propriétés de recuit identiques pour les deux défauts.

Ainsi, en conclusion, l'analyse détaillée des propriétés électriques nous a permis de proposer pour les défauts induits par injection FOWLER-NORDHEIM dans les oxydes secs sur la face Si(100), un modèle microscopique P_b -X, où une liaison pendante isolée (centre P_b) interagit avec une espèce inconnue X [36].

V. CONCLUSION ET PERSPECTIVES D'ETUDES

Les expériences réalisées visaient principalement à déterminer la section de capture du centre P_b par mesures électriques. Pour s'assurer de la présence de ce centre dans nos capacités M.O.S., nous avons utilisé des échantillons non recuits, et possédant donc de très fortes densités d'états d'interface. Ceci a induit de nombreuses difficultés expérimentales, telles que la détermination précise des potentiels de surface à l'équilibre ainsi que la position énergétique des états responsables de la réponse D.L.T.S., ou encore l'instabilité des échantillons (dans le temps pour S5_N1 et en fonction de la tension appliquée pour S4). Ceci nous contraint à une grande prudence dans l'énoncé des résultats. Cependant, nous disposons d'un faisceau de résultats tendant à confirmer pour les centres $P_b(111)$ et $P_{b_0}(100)$ des valeurs élevées de section de capture entre 1×10^{-15} et $1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$, et donnant une valeur plus faible pour $P_{b_1}(100)$ à $5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$. Les valeurs obtenues sur Si(100) le furent en déconvoluant le spectre total, ce qui a mené à une détermination du niveau accepteur de $P_{b_0}(100)$ et $P_{b_1}(100)$ à $E_c - 0.22$ et $E_c - 0.42$ eV respectivement. Nos estimations théoriques de σ restent au moins un ordre de grandeur plus faibles que les valeurs mesurées. Ceci nous amène à penser que des effets non pris en compte dans le calcul théorique, tels que la polarité de l'interface ou le champ électrique local, doivent jouer un rôle important et accélérer les échanges de charges. Enfin, l'étude comparative des défauts induits par injection de porteurs en régime FOWLER-NORDHEIM (sous haut champ électrique) a permis de proposer pour ces derniers un modèle P_b-X , où la liaison pendante de silicium serait en interaction avec à une espèce inconnue X, générant une section de capture beaucoup plus activée thermiquement que dans le cas de centres P_b natifs.

Pour ce qui est de la controverse sur la nature du centre P_b sur la face Si(100) par rapport à Si(111), les deux modèles actuellement en concurrence prédisent une identité soit entre $P_{b_0}(100)$ et $P_b(111)$ (modèle de POINDEXTER), soit entre $P_{b_1}(100)$ et $P_b(111)$ (hypothèse de STATHIS). Or, si l'on considère le couple de paramètres constitué de l'énergie d'ionisation et de la section de capture (E_0, σ) pour la transition (0/-), aucun de ces trois défauts n'est identique à un autre: (0.33 eV, $1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$) pour $P_b(111)$, (0.22 eV, $8 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$) pour $P_{b_0}(100)$, (0.42 eV, $5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$) pour $P_{b_1}(100)$. De plus, nos études sur les défauts induits par injection de porteurs suggèrent une forte influence du contexte atomique et des interactions avec les espèces proches dans l'oxyde. Aussi est-il envisageable d'imaginer une troisième

voie, où aucun de ces trois défauts ne serait microscopiquement identique à l'autre, mais pour lesquels à chaque fois un atome trivalent de silicium porteur d'une liaison pendante subirait l'influence d'un environnement atomique différent, tant au niveau des premiers que des seconds voisins.

Dans les perspectives d'études sur le centre P_b , on notera principalement l'étude de ses propriétés optiques et du rôle qu'il joue dans le vieillissement des circuits M.O.S.. Concernant les travaux antérieurs sur les propriétés optiques, on peut citer une interprétation théorique due à PETIT et al.[40,41] de résultats expérimentaux de section de photoionisation dus à JOHNSON et al.[42], et un travail expérimental de GRIMMEISS et al.[43]. Ces deux études mènent à des valeurs assez différentes du décalage de FRANCK-CONDON (0.3 eV pour [40] et 0.05-0.1 eV pour [43]). Une étude par D.L.O.S. (Deep Level Optical Spectroscopy [44]) de la dépendance en énergie de la section de photoionisation ($\sigma_{opt}(h\nu)$) du centre P_b apporterait des éléments de compréhension sur la nature microscopique de ce défaut (extension de la fonction d'onde) et sur la relaxation atomique lors des transitions de charge (décalage de FRANCK-CONDON). Ceci permettrait en outre de corrélérer des résultats de résonance magnétique (R.P.E.), et de caractérisation électrique et optique (D.L.T.S. et D.L.O.S.).

Le rôle joué par le centre P_b dans le vieillissement des circuits est abordable directement sur des dispositifs évolués tels que les transistors M.O.S. par le biais d'une technique de résonance paramagnétique dérivée de la R.P.E. classique, technique dite de Recombinaison Dépendante du Spin (R.D.S.) [45,46,47,48,49,50]. Cette technique étudie l'influence de la résonance magnétique sur un courant de génération-recombinaison passant dans une jonction, et offre un gain substantiel de sensibilité par rapport à la R.P.E.. Ceci permet son utilisation sur des dispositifs technologiques de taille courante, et ne nécessite pas d'échantillons particuliers. La R.D.S. offre donc des perspectives d'étude fort intéressantes sur le centre P_b "in situ", au sein même des dispositifs utilisés dans les circuits actuels, dont le vieillissement peut alors être simulé et caractérisé par diverses techniques de dégradation.

Références du Chapitre 5

- [1] Y.NISHI
Jpn.J.Appl.Phys. 10, 52 (1971)
- [2] Y.NISHI, K.TANAKA, A.OHWADA
Jpn.J.Appl.Phys. 11, 85 (1972)
- [3] P.J.CAPLAN, E.H.POINDEXTER, B.E.DEAL, R.R.RAZOUK
J.Appl.Phys. 50, 5847 (1979)
- [4] E.H.POINDEXTER, P.J.CAPLAN
Prog.Surf.Sci. 14, 201 (1983)
- [5] E.H.POINDEXTER, P.J.CAPLAN, B.E.DEAL, R.R.RAZOUK
J.Appl.Phys. 52, 879 (1981)
- [6] A.STESMANS, J.BRAET, J.WITTERS, R.F.DEKEERSMAECKER
Surf.Sci. 14, 255 (1984)
- [7] K.L.BROWER
Appl.Phys.Lett. 43, 1111 (1983)
- [8] K.L.BROWER
Phys.Rev. 33, 4471 (1986)
- [9] K.L.BROWER, T.J.HEADLEY
Phys.Rev. B34, 3610 (1986)
- [10] M.COOK, C.T.WHITE
Phys.Rev.Lett. 59, 1741 (1987)
- [11] A.H.EDWARDS
Phys.Rev. B36, 9638 (1987)
- [12] S.T.PANTELIDES
Phys.Rev.Lett. 57, 2979 (1986)
- [13] K.L.BROWER,
Z.Phys.Chem.Neue Folge (ALLEMAGNE) 151, 177 (1987)
- [14] G.J.GERARDI, E.H.POINDEXTER, P.J.CAPLAN, N.M.JOHNSON
Appl.Phys.Lett. 49, 348 (1986)
- [15] A.EDWARDS
dans "The Physics and Chemistry of SiO₂ and the SiO₂
interface", édité par C.R.HELMs et B.E.DEAL (Plenum,

New-York, 1988) p.271

- [16] J.H.STATHIS, L.DORI
Appl.Phys.Lett. 58, 1641 (1991)
- [17] E.H.POINDEXTER, G.J.GERARDI, M.E.RUECKEL, P.J.CAPLAN,
N.M.JOHNSON, D.K.BIEGELSEN
J.Appl.Phys. 56, 2844 (1984)
- [18] N.M.JOHNSON, D.K.BIEGELSEN, M.D.MOYER
in "The Physics of MOS Insulators"
edited by G.LUCOVSKY, S.T.PANTELIDES and F.L.GALEENER
(Pergamon, New_York, 1980) p.311-315
- [19] N.M.JOHNSON, D.K.BIEGELSEN, M.D.MOYER, S.T.CHANG,
E.H.POINDEXTER, P.J.CAPLAN
Appl.Phys.Lett. 43, 563 (1983)
- [20] D.VUILLAUME, D.GOGUENHEIM, G.VINCENT
Appl.Phys.Lett. 57, 1206 (1990)
- [21] W.L.WARREN, P.M.LENAHAN
Appl.Phys.Lett. 49, 1296 (1986)
- [22] H.MIKI, M.NOGUCHI, K.YOKOGAWA, B.KIM, K.ASADA, T.SUGANO
IEEE Trans.Electron Dev. 35, 2245 (1988)
- [23] G.J.GERARDI, E.H.POINDEXTER, P.J.CAPLAN, M.HARMATZ,
W.R.BUCHWALD
J.Electrochem.Soc. 136, 2609 (1989)
- [24] S.T.CHANG et.al.
Appl.Phys.Lett. 48, 663 (1986)
- [25] Y.Y.KIM, P.M.LENAHAN
J.Appl.Phys. 64, 3551 (1988)
- [26] K.L.BROWER, W.K.SCHUBERT, C.H.SEAGER
J.Appl.Phys. 68, 366 (1990)
- [27] R.E.MIKAWA, P.M.LENAHAN
Appl.Phys.Lett. 46, 550 (1985)
- [28] P.M.LENAHAN, P.V.DRESSENDORFER
J.Appl.Phys. 54, 1457 (1983)
- [29] P.M.LENAHAN, P.V.DRESSENDORFER
Appl.Phys.Lett. 44, 96 (1984)

- [30] P.M.LENAHAN, P.V.DRESSENDORFER
J.Appl.Phys. 55, 3495 (1984)
- [31] S.T.CHANG, J.K.WU, S.A.LYON
Appl.Phys.Lett. 48, 662 (1986)
- [32] Y.WANG, T.P.MA, R.C.BARKER
Appl.Phys.Lett. 54, 2339 (1989)
- [33] L.P.TROMBETTA, G.J.GERARDI, D.J.DIMARIA, E.TIERNEY
J.Appl.Phys. 64, 2434 (1988)
- [34] N.M.JOHNSON
Appl.Phys.Lett. 34, 802 (1979)
- [35] N.M.JOHNSON, D.J.BARTELINK, J.P.McVITTIE
J.Vac.Sci.Technol. 16, 1407 (1979)
- [36] D.VUILLAUME, D.GOGUENHEIM, J.C.BOURGOIN
Appl.Phys.Lett. 58, 490 (1991)
- [37] D.GOGUENHEIM, D.VUILLAUME, G.VINCENT, N.M.JOHNSON
J.Appl.Phys. 68, 1104 (1990)
- [38] D.VUILLAUME, R.BOUCHEKOUR, M.JOURDAIN, J.C.BOURGOIN
Appl.Phys.Lett. 55, 153 (1989)
- [39] H.Z.MASSOUD
J.Appl.Phys. 63, 2000 (1988)
- [40] J.PETIT, M.LANNOO, G.ALLAN
Solid.State.Comm. 60, 861 (1986)
- [41] J.PETIT, G.ALLAN, M.LANNOO
Phys.Rev. B33, 8595 (1986)
- [42] N.M.JOHNSON, W.B.JACKSON, M.D.MOYER
Phys.Rev. B31, 1194 (1985)
- [43] H.G.GRIMMEISS, W.R.BUCHWALD, E.H.POINDEXTER, P.J.CAPLAN,
M.HARMATZ, G.J.GERARDI, D.J.KEEBLE, N.M.JOHNSON
Phys.Rev. B39, 5175 (1989)
- [44] A.CHANTRE, G.VINCENT, D.BOIS
Phys.Rev. B23, 5335 (1981)
- [45] D.J.LEPINE

Phys.Rev. B6, 436 (1972)

- [46] I.SOLOMON
Solid State Commun. 20, 215 (1976)
- [47] R.L.VRANCH, B.HENDERSON, M.PEPPER
Appl.Phys.Lett. 52, 1161 (1988)
- [48] R.L.VRANCH, B.HENDERSON, M.PEPPER
Appl.Phys.Lett. 53, 1299 (1988)
- [49] M.A.JUPINA, P.M.LENAHAN
IEEE Trans.Nucl.Sci. 36, 1800 (1989)
- [50] F.RONG, E.H.POINDEXTER, M.HARMATZ, W.R.BUCHWALD, G.J.GERARDI
Solid State Commun. 76, 1083 (1990)

CONCLUSION GENERALE

Ce travail avait pour ambition de réaliser une étude complète (théorique et expérimentale) de l'un des paramètres caractéristiques des défauts dans les semi-conducteurs: leur section de capture. Nous avons dans un premier temps rappelé les fondements théoriques du concept de section de capture dans le cadre d'échanges non-radiatifs de porteurs entre le défaut et le système électronique. Ceci a mis en évidence qu'à défaut d'être le paramètre physique le plus fondamental et caractéristique (qui est le coefficient de capture), la section de capture était le plus pratique pour classer les défauts en fonction de leur propension à réaliser ces échanges, car homogène à une surface.

Le formalisme général du calcul de la section de capture a été développé dans une approche originale (l'approximation "statique" par opposition à "adiabatique") qui nous a permis d'obtenir plus simplement une formule analytique compacte. Nous avons par ailleurs montré que cette approche restait cohérente avec le modèle adiabatique au 1^{er} ordre en perturbation. Notre formulation inclut en outre les résultats des précédents modèles simplifiés (franchissement thermique d'une unique barrière énergétique) en précisant leur domaine de validité (haute température). L'application de ce formalisme général au cas particulier de la liaison pendante de silicium a permis d'obtenir un encadrement théorique de la section de capture de ce défaut à l'interface Si(111)/SiO₂ (centre P_b) entre 5x10⁻¹⁶ cm² et 4x10⁻¹⁷ cm² et de prédire une faible activation thermique de cette section de capture. Au delà des simples valeurs numériques, nous avons décrit une méthode, fondée sur l'utilisation d'un modèle microscopique simple du défaut, permettant le calcul complet des éléments de matrice de l'interaction électron-phonon.

La mesure des sections de capture a constitué le second objectif de ce travail. Nous avons axé l'étude expérimentale sur la mesure de la section de capture des défauts caractéristiques de l'interface Si/SiO₂ (centre P_b). Nous avons utilisé les techniques de D.L.T.S. résolue en énergie et de cinétique de remplissage. Afin d'interpréter les cinétiques de remplissage obtenues, nous avons dû modéliser précisément le remplissage et le vidage de la densité d'états d'interface sur une structure M.O.S.. Ceci a mis en évidence des effets inattendus, dus à l'influence de la charge d'interface sur le potentiel de surface, particulièrement sensible

dans le cas de fortes densités de défauts. Les difficultés expérimentales ne nous ont pas permis de donner une conclusion définitive quant à la section de capture du centre P_b sur la face Si(111). Un faisceau de résultats semble néanmoins converger vers des valeurs plus élevées (10^{-14} - 10^{-15} cm²) que la détermination théorique. Les résultats plus précis obtenus pour la surface Si(100) ont été utilisés pour étudier les propriétés électriques du centre P_b sur cette face et les défauts induits par injection de porteurs au travers l'oxyde. Ceci a abouti à préciser les niveaux d'énergie et les sections de capture caractéristiques des deux centres P_b identifiés sur la face Si(100) (centres P_{b_0} et P_{b_1}) et à proposer un modèle microscopique P_b -X pour les défauts induits par injection de porteurs, dans lequel une liaison pendante de silicium interagirait faiblement avec une espèce inconnue X.

Ceci illustre le grand intérêt de l'étude des sections de capture. Ce paramètre, du fait qu'il est une caractéristique intrinsèque du défaut considéré, peut être utilisé pour l'analyse de la nature des défauts induits par différents mécanismes, par comparaison avec les valeurs obtenues sur les défauts connus ou natifs. De même, la comparaison entre valeurs théoriques et expérimentales devrait permettre de valider, soit le modèle microscopique employé pour le défaut, soit le mécanisme impliqué dans la capture des porteurs. Enfin, la variation en température de ce paramètre nous renseigne sur la relaxation du réseau cristallin et donc sur l'environnement atomique du défaut, point qui là encore peut aider à son identification microscopique. Nous n'avons pu mener toutes ces comparaisons aussi loin que souhaité dans le cas du centre P_b (111) du fait de la grande incertitude induite sur nos résultats expérimentaux par les très fortes densités d'états d'interface. Cependant, nous restons convaincus du caractère à la fois fondamental et utile de l'étude des sections de capture et espérons que l'aspect théorique comme les développements expérimentaux menés durant cette thèse serviront à améliorer notre connaissance, non seulement du centre P_b mais également de nombreux autres défauts.



RESUME

L'objectif de ce travail était de réaliser une étude à la fois théorique et expérimentale de l'un des paramètres physiques les plus caractéristiques des défauts dans les semi-conducteurs: leur section de capture. L'approche fondamentale du phénomène de capture non-radiative des porteurs libres par les défauts est menée dans une optique originale (formalisme statique) permettant un calcul analytique complet et aboutissant à une formule compacte de la probabilité de transition. Ce calcul plus complet précise les limites de validité des modèles simplifiés (barrière énergétique unique) et explique la dépendance en température de la section de capture observée expérimentalement. Appliqué au cas de la liaison pendante à l'interface Si/SiO₂ (Centre P_b) à l'aide d'un modèle microscopique moléculaire, il a permis d'obtenir des valeurs théoriques pour la section de capture de ce défaut. L'étude expérimentale a porté sur les défauts d'interface dans les structures MOS (Métal-Oxyde-Semiconducteur). L'interprétation des techniques électriques utilisées (caractéristique Capacité-Tension C(V), Spectroscopie de Transitoire de Niveau Profond DLTS, cinétique de remplissage) fut améliorée par une modélisation précise de la dynamique d'échange de charges à l'interface, afin de remonter à des valeurs correctes de sections de capture. Les résultats obtenus concernent la section de capture du centre P_b, les propriétés spécifiques des différents centres P_b présents sur la face Si(100), et par comparaison des propriétés électriques la nature des défauts induits par injection de porteurs dans l'oxyde sous haut champ électrique.

MOTS-CLES

- Défaut ponctuel
- Capture non radiative (phonons)
- Probabilité de transition
- Section de capture
- Etats d'interface
- Liaison pendante (centre P_b)
- Capacité MOS
- Cinétique de remplissage