

## La Conductivité Thermiquement Stimulée et l'occupation des Etats Localisés dans Le Silicium Amorphe Hydrogène

T. Smail<sup>1</sup>, M. Aoucher<sup>1</sup> et T. Mohammed-Brahim<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Physique des Matériaux, Equipe des Couches Minces et des Semiconducteurs, Faculté de Physique, USTHB, BP 32, 16111 Bab-Ezzouar, Alger (Algérie), Email: smail\_tania@yahoo.fr

<sup>2</sup> GMV, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, Bâtiment 11B, 35042 Rennes cedex (France)

**Résumé** – Une simulation numérique de la conductivité thermiquement stimulée (TSC) en fonction de la température dans le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) est présentée. Le modèle standard de densité d'état du a-Si:H est utilisé en tenant compte de toutes les transitions électroniques. Le spectre de TSC obtenu est interprété en regardant l'évolution du profil d'occupation des états localisés des queues de bande et les quasi niveaux de Fermi des porteurs.

**Abstract** – A numerical simulation of the thermally stimulated conductivity (TSC) versus temperature in hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) is presented. The standard model of the density of states in a-Si:H is used. All the possible electronic transitions between gap and extended states are considered. The calculated TSC spectrum is interpreted by using the localized states occupation and the quasi-Fermi levels positions in the gap.

**Mots clés** : Silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) – Conductivité thermiquement stimulée (TSC) – Densité d'états (DOS).

### 1. INTRODUCTION

Le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) est considéré comme un matériau intéressant pour la conversion photovoltaïque. En effet, ce matériau peut être déposé sur de grandes surfaces et à faible coût.

La conductivité thermiquement stimulée (TSC) est une technique de caractérisation riche en information. Cette méthode s'adapte bien pour les semiconducteurs cristallins [1]. Lorsqu'elle est appliquée au silicium amorphe, son interprétation devient délicate à cause de la nature des défauts présents dans le matériau. Dans ce travail, nous présentons une simulation numérique du TSC dans le a-Si:H pour une interprétation des résultats généralement obtenus.

### 2. PRESENTATION DU TSC

Cette méthode est basée sur le remplissage des niveaux sous lumière à basse température puis leur vidage sous obscurité, après un temps d'attente, sous l'action de la température selon une rampe linéaire. Les courbes typiques de TSC présentent généralement un ou plusieurs pics. Ils sont associés à des centres électroniques de niveaux d'énergie discrets dans le gap des semiconducteurs cristallins. Pour le cas du silicium amorphe, les pics de TSC sont toujours présents mais on ne peut pas les attribuer à des centres d'énergie discrets. Le silicium amorphe est connu pour présenter un continuum de la densité d'états (DOS) dans le gap. Le nombre de pics, leur forme et leur position en température dépendent de l'échantillon étudié. Une des premières études ont été rapportées par Simmons et al. [2] pour des semiconducteurs présentant un continuum d'états d'énergie dans le gap. Cette approche analytique a été déjà utilisée directement [3] ou en utilisant une technique adaptée du TSC aux structures Schottky [4]. Une autre théorie du TSC dans le a-Si:H a été développée en négligeant le repèage des porteurs et en supposant un quasi équilibre entre l'émission thermique et la recombinaison des porteurs pour simplifier les équations. Des mesures combinées de photoconductivité et de TSC ont été utilisées pour déterminer partiellement une partie de la DOS. L'ensemble de tous ces travaux ont été rappelés dans la référence [5]. La difficulté de mettre en œuvre une simulation exhaustive du TSC dans de tels matériaux, cette méthode a été jugée limitée [6]. Plus récemment, une interprétation du TSC dans le a-Si:H basée sur la conduction par sauts (hopping) des porteurs a été rapportée [7].

### 3. DESCRIPTION DE LA SIMULATION

Le modèle standard de DOS dans le a-Si:H (Fig. 1) a été utilisé [8]. Cela consiste en deux queues de bandes de forme exponentielles: la queue de bande de conduction (Conduction-Band Tail: CBT) et la queue de bande de valence (Valence-Band Tail: VBT), et une paire d'états corrélés dus aux liaisons pendantes du silicium (Dangling Bonds: DBs). Un niveau de la CBT est neutre lorsqu'il est vide et chargé négativement lorsqu'il est occupé par un électron. Un niveau de la VBT est neutre lorsqu'il est occupé par un électron et chargé positivement lorsqu'il est

vide. Les DBs présentent trois états de charge:  $D^+$  et  $D^0$  en  $E_{db}$  et  $D^-$  en  $E_{db}+U$ .

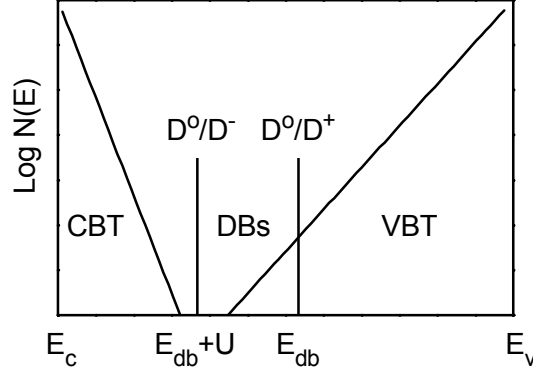


Fig. 1: Modèle standard de densité d'états du a-Si:H.

Nous tenons compte dans ce calcul de toutes les transitions électroniques entre les états localisés cités ci-dessus et les états étendus des bandes permises. La statistique de Hall-Schockley-Read est utilisée pour décrire les transitions des électrons et des trous. Les transitions entre les états localisés sont négligées. La conductivité TSC est calculée à partir de:

$$\sigma_{TSC}(t) = [e \mu_n n(t) + e \mu_p p(t)] - \sigma_d(t), \quad (1)$$

où  $n(t)$  et  $p(t)$  sont les densités des électrons et des trous libres,  $\mu_n$  et  $\mu_p$  sont leurs mobilités respectives dans les états étendus,  $e$  est la charge électronique et  $t$  est la variable de temps.  $\sigma_d(t)$  est la conductivité à l'équilibre sous obscurité et elle est simplement calculée à partir de l'équation de neutralité [8]. Pendant le processus de TSC, la température est élevée avec une vitesse de chauffage constante  $\beta$  suivant:  $T(t) = \beta t + T_0$ .  $T_0$  est la température de l'échantillon lorsqu'on coupe l'éclairage et que l'on débute le chauffage. Dans de telles conditions hors équilibre, les concentrations  $n(t)$  et  $p(t)$  doivent être calculées à partir de la résolution numérique de deux équations cinétiques couplées. Elle sont obtenues en faisant le bilan détaillé des transitions de charges tel que reporté ci-dessus. Ces équations s'écrivent comme suit:

$$\begin{aligned} \frac{dn(t)}{dt} = & \sum_i e_n^{ct}(E_i, t) Q_{ct}(E_i, t) - n(t) \sum_i C_n^{ct} [N_{ct}(E_i) - Q_{ct}(E_i, t)] + \\ & + \sum_i e_n^{vt}(E_i, t) [N_{vt}(E_i) - Q_{vt}(E_i, t)] - n(t) \sum_i C_n^{vt} Q_{vt}(E_i, t) + \\ & + e_n^-(t) Q_{db}^-(t) + e_n^0(t) Q_{db}^0(t) - n(t) C_n^0 Q_{db}^0(t) - n(t) C_n^+ Q_{db}^+(t), \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \frac{dp(t)}{dt} = & \sum_i e_p^{ct}(E_i, t) [N_{ct}(E_i) - Q_{ct}(E_i, t)] - p(t) \sum_i C_p^{ct} Q_{ct}(E_i, t) + \\ & + \sum_i e_p^{vt}(E_i, t) Q_{vt}(E_i, t) - p(t) \sum_i C_p^{vt} [N_{vt}(E_i) - Q_{vt}(E_i, t)] + \\ & + e_p^+(t) Q_{db}^+(t) + e_p^0(t) Q_{db}^0(t) - p(t) C_p^0 Q_{db}^0(t) - p(t) C_p^+ Q_{db}^+(t). \end{aligned} \quad (3)$$

Les différents termes apparaissant dans les équations (2) et (3) sont explicités dans ce qui suit. Les distributions continues d'états localisés des CBT et VBT ont été remplacées par deux séries d'états discrets très rapprochés  $N_{ct}(E_i)$  et  $N_{vt}(E_i)$ .  $Q_{ct}(E_i, t)$  est la densité d'électrons piégés sur le niveau  $i$  de la CBT et  $Q_{vt}(E_i, t)$  est la densité de trous sur le niveau  $i$  de VBT,  $C_n^{ct}$  and  $C_p^{ct}$  ( $C_n^{vt}$  and  $C_p^{vt}$ ) sont les coefficients de capture d'électrons et de trous par les états de CBT (VBT) pris indépendants de l'énergie.  $e_n^{ct}(E_i, t)$ ,  $e_p^{ct}(E_i, t)$ ,  $e_n^{vt}(E_i, t)$  et  $e_p^{vt}(E_i, t)$  sont les coefficients d'émission respectifs à partir d'un niveau d'énergie  $E_i$  des queues de bande.  $Q_{db}^+(t)$ ,  $Q_{db}^0(t)$  et  $Q_{db}^-(t)$  sont les densités des liaisons pendantes dans les états de charge  $D^+$ ,  $D^0$  et  $D^-$  respectivement.  $C_n^+$ ,  $C_n^0$ ,  $C_p^0$  et  $C_p^-$  sont les coefficients de capture des électrons et des trous par les liaisons pendantes.  $e_n^-(t)$ ,  $e_n^0(t)$ ,  $e_p^0(t)$  et  $e_p^+(t)$  sont les coefficients d'émission respectifs à partir des liaisons

pendantes.

Les densités de charges sur tous les états localisés  $E_i$  des queues de bandes et les états  $E_{db}$  et  $E_{db}+U$  des liaisons pendantes dépendent du temps. Il est donc nécessaire d'ajouter aux équations (2) et (3) toutes les équations différentielles cinétiques régissant ces différentes densités. Il faut alors résoudre un système d'équation différentielles non linéaires couplées et mal conditionné. Pour sa résolution nous utilisons une méthode implicite recommandée pour de tels "stiff" systèmes.

Le TSC est alors calculé en fonction de la température à partir de  $n$  et  $p$ . Les densités de départ à la température  $T_0$  sont calculés en régime stationnaire en utilisant l'équation de neutralité et l'équation de recombinaison [8]. Pendant le temps d'attente, la décroissance de la photoconductivité est calculée à partir du même système d'équations différentielles que pour le TSC.

#### 4. RESULTATS DE LA SIMULATION ET DISCUSSION

La procédure de TSC que nous avons adoptée dans la simulation est celle habituellement utilisée dans l'expérience. Elle peut être décrite comme suit.

Le matériau est porté à basse température, ici  $T_0 = 80$  K, subit un éclairage lumineux correspondant à un taux de génération de  $10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  jusqu'à saturation. L'illumination est alors interrompue. Nous attendons alors la relaxation pendant une durée de 60 s à 80 K. Ensuite nous entamons l'élévation de la température avec une vitesse de chauffage de  $\beta=0.25$  K/s pour relever le TSC.

L'ensemble des paramètres microscopiques du a-Si:H utilisés sont donnés dans le Tableau 1.

La courbe de TSC en fonction de la température ainsi calculée est donnée sur la Figure 2.

**Tableau 1** : Liste de paramètres typiques du a-Si:H utilisés dans la simulation numérique

Le paramètre	Valeur (unité)
$E_g$ (gap)	1.8 eV
$E_{ct}$ (énergie caractéristique de CBT)	30 meV
$C_n^{ct} = C_p^{ct}$ (voir texte)	$10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$E_{vt}$ (énergie caractéristique de CBT)	70 meV
$C_n^{vt} = C_p^{vt}$ (voir texte)	$10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$N_{db}$ (densité totale de DBs)	$5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
$E_{db}$ (niveau de $D^{0/+}$ au dessus de $E_v$ )	0.85 eV
$U$ (énergie de corrélation des DBs)	0.4 eV
$C_n^0 = C_p^0$ (voir texte)	$3 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$C_n^+ = C_p^-$ (voir texte)	$1.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\mu_n$ (mobilité des électrons)	$10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\mu_p$ (mobilité des trous)	$1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$

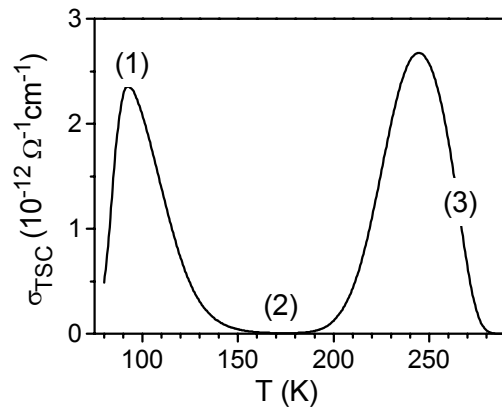


Fig. 2: Evolution de la conductivité TSC calculée en fonction de la température.

Le spectre de TSC résultant provient principalement des électrons car la concentration des trous reste négligeable dans le a-Si:H. Toutefois, ces trous jouent un rôle important dans les différents échanges et ne peuvent être négligés dans les équations de la simulation.

On distingue clairement deux pic intenses: l'un est situé à basse température ( $T=92$  K) et l'autre est situé à une température plus élevée ( $T=245$  K). Cela est expérimentalement observé dans le silicium amorphe avec une position des pics plus ou moins décalés [3,9-11]. Quant à la forme, le premier pic ressemble beaucoup au pic expérimental. Cependant, pour le deuxième pic à haute température, la forme expérimentale reste fortement dépendante de la qualité des échantillons. En effet, dans les études, la conductivité à l'obscurité est du même ordre de grandeur que le TSC. La comparaison entre l'expérience et la forme calculée reste tributaire de la précision du traitement expérimental.

Pour expliquer en partie l'évolution du TSC, nous avons exploré les concentrations totales des charges sur les états localisés (QCT, QVT et DBs) et leur variation en fonction de la température ainsi que l'évolution des quasi niveaux de Fermi des électrons et des trous [12]. Le premier pic à basse température est attribué à la CBT de manière inéluctable et le deuxième pic, quant à lui, est associé aux liaisons pendantes.

Pour mieux comprendre ces observations, nous donnons ici une description basée sur la répartition des charges sur les deux queues de bandes dans le gap. Pour cela, nous avons repéré trois points remarquables sur le

spectre de TSC.

Ces points considérés sont indiqués par les numéros (1), (2) et (3) sur la Figure 2. La Figure 3 donne l'état d'occupation des deux queues de bande en ces trois points de température.

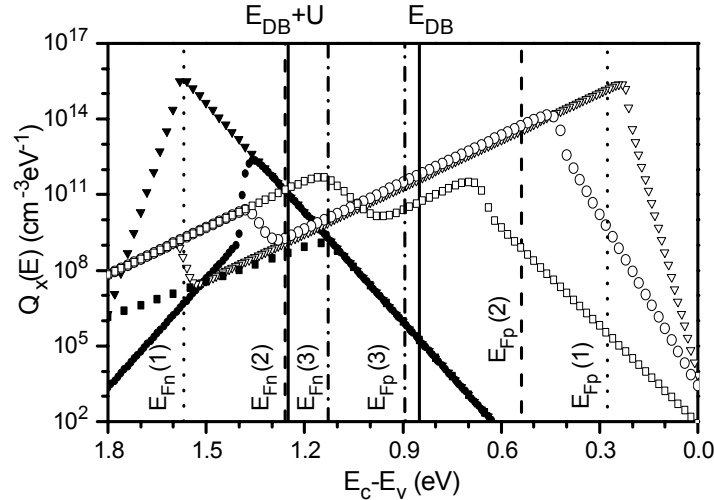


Fig. 3: Tracé des profils d'occupation des états localisés

(  $\blacktriangledown$  )  $Q_{ct}(1)$ , (  $\bullet$  )  $Q_{ct}(2)$ , (  $\blacksquare$  )  $Q_{ct}(3)$ ,

(  $\triangledown$  )  $Q_{vt}(1)$ , (  $\circ$  )  $Q_{vt}(2)$ , (  $\square$  )  $Q_{vt}(3)$ .

Les quasi niveaux de Fermi respectifs ont été également représentés.

En effet, ces points ont été choisis pour leur particularité. En effet ces températures illustrent et retracent bien les différents épisodes du spectre de TSC du point de vue du profil d'occupation des états. Les quasi niveaux de Fermi des électrons  $E_{Fn}$  et des trous  $E_{Fp}$  respectifs sont également représentés. Au départ, à  $T=T_0$ , les deux quasi niveaux de Fermi sont très proches de  $E_c$  et de  $E_v$ . Lorsque la température augmente, on observe un vidage progressif des deux queues de bandes de leurs porteurs respectifs: les électrons de la CCT et les trous de la VBT. Cela est illustré à la température du point (1). Les deux quasi niveaux de Fermi s'éloignent quant à eux des deux bords bandes d'états étendus. Au point (2) on voit que la CCT s'est quasiment vidée et a donné le premier pic du TSC. Après le point (2) on voit que  $E_{Fn}$  traverse le niveau de l'état  $D^-$  des DBs d'où l'apparition du deuxième pic. En effet, à cette température, les électrons de  $D^-$  se libèrent et contribuent au TSC. Nous rappelons que dans cette simulation nous avons tenu compte pour les DBs de niveaux discrets corrélés en énergie et de la conservation de leur densité totale. Afin de mieux comprendre le vidage expérimental, l'exploitation de cet étape pourrait être mieux discutée si on introduisait un élargissement des niveaux des DBs.

Au point (3), où la conductivité totale obtenue atteint la conductivité d'obscurité, les quasi niveaux de Fermi se rapprochent pour finalement rejoindre le niveau de Fermi à l'obscurité à plus haute température.

## 5. CONCLUSION

La simulation numérique complète de la conductivité thermiquement stimulée est présentée. Elle nous a permis de procéder à une comparaison avec le spectre expérimental usuellement rencontré dans le silicium amorphe. Il apparaît deux résultats importants sur la nature des pics observés: leur attribution d'une part et leur forme d'autre part.

L'exploitation du premier pic permet d'obtenir des informations précises sur la queue de bande de conduction. Par contre le second pic, attribué aux liaisons pendantes, reste encore peu connu et son exploitation controversée.

## REFERENCES

- [1] R. R. Haering and E. N. Adams, "Theory and application of thermally stimulated currents in photoconductors", Phys. Rev. 117 (1960), pp. 451-454.
- [2] J. G. Simmons, G. W. Taylor and M. C. Tam, "Thermally stimulated currents in semiconductors and insulators having arbitrary trap distributions", Phys. Rev. B 7 (1973), pp. 3714-3719.
- [3] J. Dijon, "Study of gap states density in a-Si:H using thermally stimulated current in a space charge zone", Solid State Commun. 48 (1983), pp. 79-83.
- [4] C. Longeaud, J. P. Kleider, D. Mencaraglia, T. Mohammed-Brahim and A. Rahal, "Study of band-tails in a-Si-Ge:H alloys from time of flight and thermally stimulated currents", Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 192 (1990), pp.311-314.
- [5] M. Zhu, Appl. Phys. A52 (1991) 285.

- [6] J-H. Zhou and S. R. Elliott, "Limitations of the thermally stimulated conductivity as a technique for studying the density of states of a-Si:H", *Phys. Rev. B* 46 (1992), pp. 9792-9795.
- [7] S. D. Baranovskii, M. Zhu, T. Faber, F. Hensel, P. Thomas, M. B. von der Linden and W. F. van der Weg, "Thermally stimulated conductivity in disordered semiconductors at low temperatures", *Phys. Rev. B* 55 (1997), pp. 16226-16232.
- [8] T. Smaïl and T. Mohammed-Brahim, "Temperature dependence of steady state photoconductivity in hydrogenated amorphous silicon", *Philos. Mag. B* 64 (1991), pp. 675-688.
- [9] L. Vieux-Rochas and A. Chenevas-Paule, "Deep hole traps in high efficiency shottky barrier solar cells on sputtered amorphous silicon as evidenced by spectral response and thermally stimulated current measurements", *J. Non-Cryst. Solids* 35-36 (1980), pp. 737-742.
- [10] D. S. Misra, V. A. Singh and S. C. Agarwal, "Analysis of thermally stimulated currents in amorphous silicon", *Phys. Rev. B* 32 (1985), pp. 4052-4059.
- [11] M. Aoucher, T. Mohammed-Brahim and B. Fortin, "Evidence for acceptor and donor centers introduced by oxygen ionosorption at the silicium surface", *J. Appl. Phys.* 79 (1996), pp. 7041-7050.
- [12] T. Smaïl, M. Aoucher and T. Mohammed-Brahim, "Numerical simulation of low-field thermally stimulated conductivity in a-Si:H", *J. Non Cryst. Sol.* 266-269 (2000), pp. 376-379.