

MECANISMES DE FORMATION DES DEFAUTS DANS LE a-Si:H A L'EQUILIBRE ET SOUS L'ILLUMINATION.

DEFECT FORMATION MECHANISMS IN a-Si:H
AT EQUILIBRIUM STATE AND UNDER LIGHT-SOAKING

AF. MEFTAH, AM. MEFTAH, A. MERAZGA.

Faculté des Sciences et des Sciences de l'Ingénieur
Laboratoire des Matériaux Semi-conducteurs et Métalliques,
Université Mohammed Khider, B.P. 145, Biskra 07000, Algeria

RESUME

A l'équilibre thermodynamique, la création des défauts dans la structure du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) est le résultat de la conversion des liaisons faibles en liaisons pendantes provoquée par la diffusion de l'hydrogène. L'application de la loi de l'effet de masse à cette réaction suivant le modèle *defect pool* permet la détermination de la densité d'états des défauts dans le gap d'énergie. Lorsque le matériau est exposé à la lumière, la densité totale des défauts augmente. Nous proposons un nouveau modèle pour simuler la cinétique de création des défauts induits par la lumière selon lequel l'évolution de la densité totale des défauts se trouve en accord avec les mesures expérimentales généralement observées.

ABSTRACT

At thermodynamic equilibrium state, the defect creation process in hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) is the result of dangling bonds weak bonds conversion induced by hydrogen diffusion. The application of the law of mass action to this reaction according to *defect pool* model allows the determination of the defect state density in the gap. When the material is exposed to light, the total defect density increases. We propose a new model to simulate the light induced defect creation kinetic where the total defect density evolution is found to agree with observed experimental measurements.

1. INTRODUCTION

La densité des états dans le gap du silicium amorphe hydrogéné est une caractéristique très importante pour comprendre sa physique et contrôler ses propriétés optoélectroniques. Dans la distribution énergétique des états on distingue les états monovalents des queues de bandes associés aux liaisons faibles; queues de bande de valence (QBV) et de conduction (QBC), et les états divalents associés aux liaisons pendantes résultantes de la brisure des liaisons faibles du silicium où l'hydrogène est un agent médiateur et équilibrant. Plusieurs modèles ont été proposés pour déterminer la forme de la densité des états du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) [1-8]. Le modèle *defect pool* [4,5] est l'un de ces modèles. Il constitue une approche théorique très remarquable du point de vue expérimental. Lorsque le matériau est exposé à la lumière, il n'est plus en équilibre. La cinétique de création est totalement différente de celle de l'équilibre. Elle nous permet d'obtenir la densité totale des défauts et non pas sa distribution. L'accroissement de la densité totale des défauts sous la lumière est appelé l'effet Staebler-Wronski [9]. Il est attribué à la recombinaison non radiative des porteurs libres qui est généralement considérée au niveau des liaisons faibles SiSi [10,12,16,17,18]. Cependant, certains auteurs la considèrent au niveau des configurations SiHHSi [11,13,14,15,18]. Les atomes d'hydrogène libérés par la

lumière vont créer d'autres défauts ou neutraliser ceux qui existent [13,14,16,19]. La compétition entre les deux processus de création et d'élimination conduit à la saturation de la densité totale des défauts créés. L'évolution de la densité totale des défauts obtenue selon le modèle qu'on a développé, se trouve en accord avec celle mesurée par Godet [14] pour un échantillon a-Si:H standard.

2. THÉORIE

2.1 Etat d'équilibre

La densité des états des liaisons pendantes formées est déterminée par l'équilibre chimique entre les liaisons faibles et les liaisons pendantes créées [2-7]. La brisure d'une liaison faible est produite par l'insertion de l'atome mobile de l'hydrogène dans la liaison SiSi en formant une liaison Si-H voisine à la liaison brisée ou tout simplement un défaut SiHD. La réaction chimique qui concrétise ce processus est la suivante [5]:



Le défaut SiHD peut être neutralisé par un deuxième atome d'hydrogène en formant la configuration SiHHSi [5];



L'application de la loi de l'effet de masse à la réaction (1), en considérant des niveaux discrets pour les énergies de formation de SiSi, H_i et SiHD, permet la détermination de la densité des défauts formés au niveau d'énergie E;

$$\frac{[\text{SiHD}]}{[\text{SiSi}]} = \frac{[\text{H}_i]}{[N_{HM}]} \exp\left(\frac{2E_t + E_{Hi} - E - 2E_{SiH}}{K_B T}\right) \quad (3)$$

N_{HM} est une densité de normalisation pour la concentration $[H_i]$ de l'hydrogène mobile. E_t , E_{Hi} , E et E_{SiH} sont, respectivement, les énergies électroniques de la liaison faible, de l'hydrogène mobile, du défaut formé et de la liaison SiH. Dans cette réaction, l'état de charge du défaut formé n'est pas considéré. Pour tenir compte des états de charge ainsi que l'entropie associée à chaque état, l'énergie de formation E est remplacée par le potentiel chimique μ_d donné par [4]:

$$\begin{aligned} \mu_d(E) &= E_F + K_B T \ln f^+(E) \\ &= E + K_B T \ln(f^o(E)/2) \\ &= 2E - E_F + U + K_B T \ln f^-(E) \end{aligned} \quad (4)$$

f^+ , f^o et f^- sont, respectivement, les fonctions d'occupation des trois états de charge; positive, neutre et négative définies par les relations suivantes [4]:

$$f^+(E) = 1/[1 + 2 \exp((E_F - E)/K_B T) + \exp((2E_F - 2E - U)/K_B T)] \quad (5.a)$$

$$f^o(E) = 2 \exp((E_F - E)/K_B T) \cdot f^+(E) \quad (5.b)$$

$$f^-(E) = \exp((2E_F - 2E - U)/K_B T) \cdot f^+(E) \quad (5.c)$$

En considérant le modèle *defect pool* [4,5], $[SiSi]$ est remplacée par $[P(E)g_t(E_t) - D(E, E_t)]$, où $g_t(E_t)$ est la densité des états pour la QBV, $P(E)$ est la probabilité de création des défauts qui a une forme gaussienne et $D(E, E_t)$, la densité des défauts aux sites SiHD. Par conséquent, la loi de l'effet de masse aura la forme différentielle suivante:

$$\begin{aligned} \frac{D(E, E_t)}{[P(E)g_t(E_t) - D(E)]} &= \\ &= \exp\left\{\left[\mu_d(E) + E_v - 2E_t + \left(\frac{K_B T}{2}\right) \ln\left(\frac{N_{SiSi}}{H}\right)\right] / K_B T\right\} \end{aligned} \quad (6)$$

avec;

$$\begin{aligned} g_t(E_t) &= G_v \exp\left(\frac{E_v - E_t}{E_{vo}}\right) \text{ et} \\ P(E) &= \left(1/\sigma\sqrt{2\pi}\right) \exp\left[-(E - E_p)^2 / 2\sigma^2\right] \end{aligned}$$

après intégration sur les énergies E_t , nous obtenons la densité des états des défauts SiHD

$$D(E) = \gamma \left[\frac{2}{f^o(E)}\right]^{K_B T / 2E_{vo}} P\left[E + \frac{\sigma^2}{2E_{vo}}\right],$$

avec

$$\gamma = \left[\frac{G_v 2E_{vo}^2}{[2E_{vo} - K_B T]}\right] \cdot \left[\frac{H}{N_{SiSi}}\right]^{K_B T / 4E_{vo}} \exp\left[\frac{-1}{2E_{vo}}\left[E_p - E_v - \frac{\sigma^2}{4E_{vo}}\right]\right], \quad (7)$$

où E_{vo} est la pente caractéristique de la QBV, G_v la densité d'états au niveau d'énergie E_v , H et N_{SiSi} sont, respectivement, les concentrations d'hydrogène et des atomes de silicium.

Tableau 1: Paramètres de la densité des états

$G_v = G_c \text{ (cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}\text{)}$	2×10^{21}
$\sigma \text{ (eV)}$	0.165
$E_{vo} \text{ (eV)}$	0.0432
$E_p \text{ (eV)}$	1.27
$E_F \text{ (eV)}$	1
$H \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	5×10^{21}
$N_{SiSi} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	2×10^{23}

La Figure.1 présente la densité des états dans le gap calculée suivant le modèle *defect pool* y compris les états de queues.

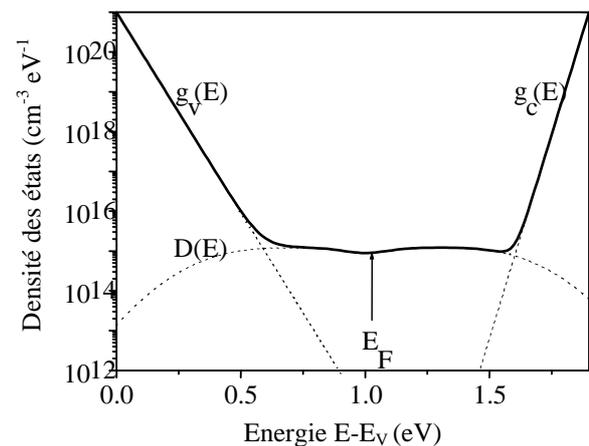


Figure 1: Densité des états dans le gap du a-Si:H calculée suivant le modèle defect pool

2.2 Etat d'illumination

Quand l'illumination est appliquée, nous proposons le modèle suivant pour la formation des défauts induits par la lumière: le processus de création des défauts est motivé par

la recombinaison des porteurs libres. Lorsqu'elle est au niveau de la configuration SiHHSi, elle permet la libération des deux atomes métastables de l'hydrogène et la reconstitution d'une liaison faible, suivant la réaction [13,14]:



C'est l'unique réaction qui permet la reconstitution de la liaison SiSi [13, 14,18]. Les deux atomes dissociés de l'hydrogène, 2H^* , peuvent se déplacer comme molécule. La recombinaison s'effectue aussi au niveau d'une liaison faible voisine à une liaison SiH qui est plus faible qu'une liaison faible isolée. Ceci permet la formation simultanée des deux défauts D, qui est une liaison pendante isolée, et SiHD [17]. L'hydrogène métastable (HM) est capturé :

Par une liaison faible en créant un défaut SiHD.

Par le défaut SiHD en formant la configuration SiHHSi.

Par le défaut D en le transformant en une liaison SiH

La compétition entre les processus de création et d'élimination des défauts conduit à la saturation de la densité totale des défauts à une valeur fixe après une durée de temps assez longue. Les réactions précédentes sont exprimées par les équations suivantes:

$$\frac{dN_{H^*}}{dt} = \alpha_h np - \alpha_{wb}^c N_{H^*} N_{wb} - \alpha_{HD}^c N_{H^*} N_{SiHD} - \alpha_D^c N_{H^*} N_D \quad (9)$$

$$\frac{dN_{SiHD}}{dt} = \alpha_d np + \alpha_{wb}^c N_{H^*} N_{wb} - \alpha_{HD}^c N_{H^*} N_{SiHD} \quad (10)$$

$$\frac{dN_D}{dt} = \alpha_d np - \alpha_D^c N_{H^*} N_D \quad (11)$$

$$\frac{dN_{wb}}{dt} = (\alpha_h/2) np - \alpha_{wb}^c N_{H^*} N_{wb} - \alpha_d np \quad (12)$$

$$\text{avec } np = \frac{G^2}{C_n C_p (N_{db})^2} \text{ et } N_{db} = N_{SiHD} + N_D$$

Eq (9)-Eq (12) représentent, respectivement, le taux de variation de HM, SiHD, D et des liaisons faibles. α_h est le taux de production de HM à partir des configurations SiHHSi, qui dépend de la qualité du matériau et des conditions de déposition [14], α_d est le taux de création des défauts D et SiHD. α_{wb}^c , α_{HD}^c et α_D^c , sont respectivement, les coefficients de capture de HM par les liaisons faibles, SiHD et D. n , p , C_n et C_p sont, respectivement, les densités des électrons et des trous libres et les coefficients de capture ; N_{db} est la densité totale des liaisons pendantes. Le facteur (1/2) dans l'Eq (6) est dû au fait que la libération des deux atomes de l'hydrogène à partir de la configuration SiHHSi permet la reconstitution d'une seule liaison SiSi.

Les valeurs initiales des variables sont celles de l'équilibre obtenues selon le modèle *defect pool* [4] : $N_{SiHD}(t=0) \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $N_{wb}(t=0) \approx 4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $N_D(t=0) = 0$ et $N_{H^*}(t=0) = 0$

Tableau 2 : Taux de création et coefficients de capture

$\alpha_h (\text{cm}^3 \text{s}^{-1})$	2×10^{-14}
$\alpha_d (\text{cm}^3 \text{s}^{-1})$	3.05×10^{-15}
$\alpha_{HD}^c = \alpha_D^c (\text{cm}^3 \text{s}^{-1})$	2×10^{-18}
$\alpha_{wb}^c (\text{cm}^3 \text{s}^{-1})$	1×10^{-21}
$C_n = C_p (\text{cm}^3 \text{s}^{-1})$	1×10^{-8}

3. VALIDATION PAR LES MESURES EXPÉRIMENTALES

3.1 Etat d'équilibre

Pour s'assurer du modèle *defect pool* du point de vue expérimental, nous introduisons la densité des états obtenue dans la simulation de la photoconductivité transitoire (PCT) et nous la comparons ensuite avec celle mesurée. La technique PCT consiste à produire une excitation optique très rapide de l'échantillon en configuration coplanaire. Suite à l'éclairage, des paires électrons-trous sont créées puis séparées sous l'effet du champ électrique appliqué en induisant un photocourant qu'on peut détecter et mesurer.

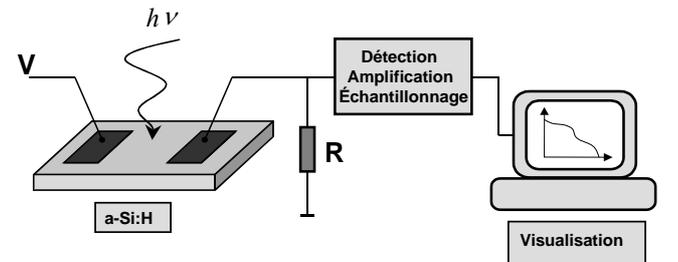


Figure 2 : Technique de la PCT

Le modèle utilisé pour expliquer le phénomène de la relaxation des porteurs juste après une impulsion optique très rapide à travers les états du gap est appelé le modèle de TROK [20,21]. La génération est supposée inter-bande et la conduction s'effectue à travers les états étendus avec un piégeage multiple par les états du gap. Après la discrétisation du gap d'énergie, les équations de continuité et les équations de multi-piégeage à résoudre sont les suivantes :

$$\frac{dn(t)}{dt} = -n(t) \sum_2^{N-1} C_n (N_{ii} - n_{ii}(t)) + \sum_2^{N-1} n_{ii}(t) e_{ni} \quad (13)$$

$$\frac{dp(t)}{dt} = -p(t) \sum_2^{N-1} C_p (N_{ii} - p_{ii}(t)) + \sum_2^{N-1} p_{ii}(t) e_{pi} \quad (14)$$

$$\frac{dp_{ii}(t)}{dt} = p(t) C_p (N_{ii} - p_{ii}(t)) - p_{ii}(t) e_{pi} \quad (15)$$

$$\frac{dn_{ii}(t)}{dt} = n(t) C_n (N_{ii} - n_{ii}(t)) - n_{ii}(t) e_{ni} \quad (16)$$

où n et p sont les électrons et les trous libres, n_i et p_i les électrons et les trous capturés par les états du gap, N_i la densité des états calculée suivant le modèle *defect pool*, e_{ni} , et e_{pi} les fréquences d'émission des électrons et des trous du $i^{\text{ème}}$ niveau d'énergie

La photoconductivité transitoire est calculée après la résolution numérique du système par la relation bien connue:

$$\sigma = q(\mu_n n + \mu_p p) \quad (17)$$

où q est la charge des porteurs libres, μ_n et μ_p les mobilités des électrons et des trous libres.

La Figure.3 présente la PCT simulée comparée à celle mesurée pour une température de 150 °K et une excitation optique de 10^{16} cm^{-3} . Il est bien clair que le modèle *defect pool* a reproduit fidèlement la PCT mesurée.

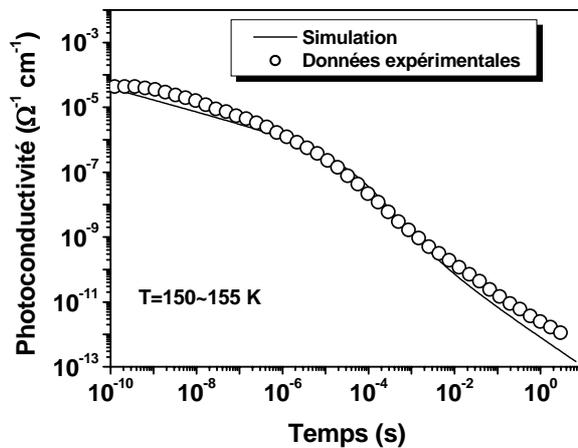


Figure 3 : PCT simulée (—) et mesurée (O) pour le a-Si:H intrinsèque à 150 °K.

3.2 Etat d'illumination

La cinétique de création des défauts est simulée pour un taux de génération $G \approx 10^{22} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, en utilisant les paramètres groupés dans le Tab.2 (Fig.4).

La densité totale des défauts atteint une valeur de saturation $N_{dbs} = 3.75 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ à $t = 10^4 \text{ sec}$. La région de saturation observée confirme l'existence de la compétition entre le processus de création et d'élimination des défauts induits par la lumière. La légère différence entre les mesures de Godet [14] et la simulation, nous permet de

constater que notre modèle constitue une bonne approche théorique des phénomènes responsables de la création des défauts induits par la lumière dans le matériau.

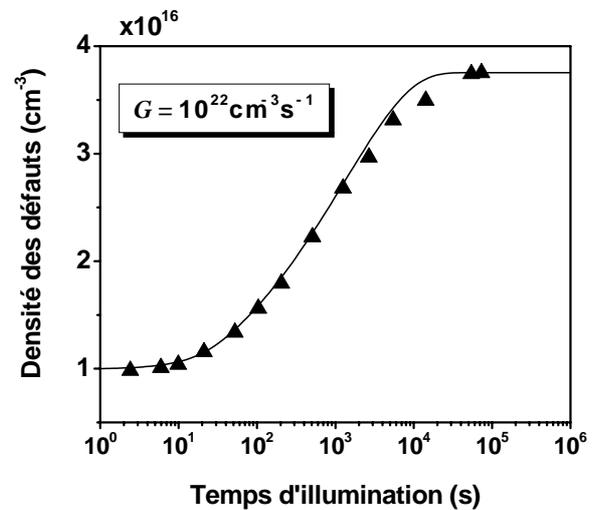


Figure 4: Variation de la densité totale des liaisons pendantes dans le a-Si:H standard:

(—) Simulation par le modèle, (▲) Données expérimentales de Godet[6].

CONCLUSION

A l'état d'équilibre, la densité des états des liaisons pendantes dans le silicium amorphe hydrogéné est déterminée par un processus d'équilibre chimique. Sur la base du modèle *defect pool*, il est possible de calculer analytiquement la distribution de la densité des états. La technique de la PCT nous a permis de s'assurer de la validité du modèle et ceci en introduisant la densité des états obtenue dans la simulation numérique de la PCT et comparer ensuite le résultat avec les mesures. Pour le régime d'illumination, nous avons proposé un nouveau modèle microscopique qui décrit les phénomènes possibles responsables de la dégradation du matériau a-Si:H exposé à la lumière. La recombinaison non radiative est supposée être au niveau des deux sites; les liaisons faibles SiSi et les configurations SiHHSi. L'hydrogène libéré par cette recombinaison va à la fois créer et éliminer les défauts ce qui induit un état de saturation pour la densité des défauts en évolution. La densité et le temps de saturation obtenus sont en bon accord avec les mesures expérimentales.

REFERENCES

- [1] Stutzmann, M. Philos Mag B56 1 (1987).
- [2] Smith, Z.E. and Wagner, S. Phys Rev Lett 59 688 (1987).
- [3] Winer, K. Phys Rev B41 12150 (1990).
- [4] Powell, M.J. and Deane, S.C. Phys Rev B48 10815 (1993).
- [5] Powell, M.J. and Deane, S.C. Phys Rev B53 10121

- (1996).
- [6] Schumm, G. and Bauer, G.H. *Philos Mag* B64 515 (1991).
- [7] Schumm, G. *Phys Rev* B49 2427 (1994).
- [8] Nickel, N.H. and Jackson, W.B. *Phys Rev* B51 4872 (1995).
- [9] D.L. Staebler, C.R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.* 31 (1977) 292.
- [10] M. Stutzmann, W.B. Jackson, C.C. Tsai, *Phys. Rev. B* 32 (1985) 23.
- [11] W.B. Jackson, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 10257.
- [12] Z.Y. Wu, J.M. Siefert, B. Equer, *J. Non-Cryst. Solids* 137-138 (1991) 227.
- [13] C. Godet, P. Roca i Cabarrocas, *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 97.
- [14] C. Godet, *Philos. Mag. B* 77 (1998) 765.
- [15] H.M. Branz, *J. Non-Cryst. Solids.* 266-269 (2000) 391.
- [16] R. Biswas, Y.-P. Li, B.C. Pan, *MRS Symp. Proc.* 609 (2000) A3.5.
- [17] K. Morigaki, H. Hikita, *J. Non-Cryst. Solids.* 266-269 (2000) 410.
- [18] M.J. Powell, R.B. Wehrspohn, S.C. Deane, *J. Non-Cryst. Solids.* In press.
- [19] M. S. Aida, F. Youla, N. Touefek, D. Nebti, A. Benzagoutta, *Mate. Chem. Phys.* 74 (2002) 251.
- [20] Tiedje, T. and Rose, A. *Sol State Com* 37 49 (1980).
- [21] Orenstein, J. and Kastner, M. *Sol State Com* 40 85 (1981).