

**COUCHES MINCES D'OXYDE D'INDIUM DOPÉ A L'ÉTAIN  
REALISÉES PAR SPRAY. APPLICATION AUX CELLULES  
SOLAIRES**

par

**M. SAVELLI, L. SZEPESSY, J. C. MANIFACIER, K. WADI,  
J. F. BRESSE**

Centre d'Études d'Électronique des Solides, CNRS  
Université des Sciences et Techniques du Languedoc  
Montpellier, France

## RÉSUMÉ

Nous présentons les premiers résultats concernant les propriétés physiques des couches minces conductrices et transparentes d'oxyde d'indium dopé à l'étain  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$ , élément d'une structure photovoltaïque.

Ces films ont été préparés au moyen d'une méthode très simple de vaporisation.

Pour des films ayant des résistances de couche comprises entre 7 et 12 ohms carrés, on obtient des coefficients de transmission voisins de 90 % dans le visible et le proche infrarouge.

## RESUM

Presentem els primers resultats referents a les propietats físiques de les capes primes conductores i transparents d'òxid d'indi dopat amb estany  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$ , element d'una estructura fotovoltaica.

Aquests films han estat preparats emprant un mètode molt simple de vaporització.

Per a films de resistències superficials compreses entre 7 i 12  $\Omega$ , hom obté coeficients de transmissió al voltant del 90 % en l'espectre visible i en l'infraroig pròxim.

## SUMMARY

First results concerning the physical properties of highly transparent conducting layers of tin doped indium oxide  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$  as a part of a photovoltaic structure are presented. A very simple spraying method has been used to prepare the  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$  films. Layers with sheet resistance values between  $R_{sh} = 7 - 12 \Omega/D$  and optical transmissions near 90 % for the visible and near I.R. spectrum has been obtained.

## A. INTRODUCTION

Préparés par une méthode de transport en phase vapeur (spray), les oxydes d'étain  $\text{SnO}_2$  dopés au fluor ou d'indium  $\text{In}_2\text{O}_3$  dopés à l'étain en films minces sont des semiconducteurs de type n dégénérés ( $n=10^{19}$  à  $10^{21}$   $\text{cm}^{-3}$ ) transparents sur toute l'étendue du spectre visible et du proche I.R. (gap  $E_G \approx 3.7$  eV).

Dans notre étude nous avons été guidés essentiellement par l'optimisation de ces films minces en vue de leur utilisation ultérieure dans l'élaboration des cellules solaires du type hétérojonction (H.T.J.) Si -  $\text{SnO}_2(\text{F})$  ou Si -  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$ . Dans ces structures, l'oxyde joue le rôle d'une électrode transparente, conductrice et protectrice. La génération des porteurs se fait directement dans la zone de déplétion, d'où une amélioration du rendement quantique vers les courtes longueurs d'onde (cellules violettes). De plus, compte tenu de leurs indices de réfraction voisins de 1,9 à 2, l'utilisation de ces oxydes permet d'éviter l'emploi d'une couche antireflet de  $\text{SiO}_2$ . Les résultats obtenus concernant les dépôts de  $\text{SnO}_2(\text{F})$  et les structures  $\text{SnO}_2$  - Si ont déjà été publiés.<sup>1</sup>

Nous présenterons ici les résultats concernant les films minces d' $\text{In}_2\text{O}_3$  déposé sur substrat en verre ainsi que quelques résultats préliminaires concernant les structures Si(n) -  $\text{In}_2\text{O}_3$  (dopé Sn).

## B. PRÉPARATION DES FILMS MINCES DE $\text{In}_2\text{O}_3$

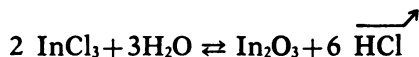
Nous avons utilisé une méthode de vaporisation dont on trouvera les détails dans la référence.<sup>2</sup> Cette technique de préparation

1. Mme. M. PERTOTIN, L. SZEPESSY, J. C. MANIFACIER, P. PAROT, J. P. FILLARD et M. SAVELLI, «Propriétés électriques et optiques de lames minces de  $\text{SnO}_2$  dopés et de l'hétérojonction  $\text{SnO}_2$  - Si (p ou n)». Colloque International sur l'électricité solaire, Toulouse 1-5 Mars 1976, pp. 481-492, Ed. C.N.E.S.

2. J. C. MANIFACIER, M. DE MURCIA et J. P. FILLARD, «Optimisation de la préparation de films minces d'oxyde d'étain par transport en phase gazeuse». *Mat. Res. Bull.*, Vol. 10, 1975, pp. 1215-1220.

est d'une mise en oeuvre expérimentale extrêmement simple et peu coûteuse par comparaison avec les autres méthodes couramment utilisées: évaporation,<sup>3</sup> sputtering<sup>4, 5, 6</sup> ou C.V.D.<sup>7</sup> Elle est de plus rapide, permettant d'obtenir un dépôt en quelques minutes.

La réaction de synthèse est:



Cette réaction se produit à des températures supérieures à 350°C.

Dans le cas de notre appareillage et pour les substrats en verre borosilicate utilisés<sup>8</sup> les températures choisies ont été respectivement de T<sub>1</sub>=565°C pour la température du four de préchauffage<sup>2</sup> et de T<sub>2</sub>=500°C pour la température du substrat (pyrex ou silicium).

Les films minces d'oxyde d'indium ne sont pas suffisamment conducteurs, d'où la nécessité d'ajouter à la solution à vaporiser une certaine quantité de dopant. Nous avons choisi l'étain qui semble être le dopant le plus efficace, la solution à vaporiser étant de composition pondérale:

14 g eau distillée

14 g alcool éthylique (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)

2.5 g acide chlorhydrique

x g trichlorure d'indium (InCl<sub>3</sub>)

y g tétrachlorure d'étain hydraté (SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O)

avec x+y=2.8 grammes.

La quantité d'eau et d'alcool utilisée permet d'obtenir une bonne fluidité du mélange, et la quantité d'HCl a été optimisée afin d'obtenir les meilleurs résultats.

Le débit du gaz porteur (azote) a été pris égal à 3 litres/min, et

3. F. VAN DER MAESEN and C. H. M. WITMER, «Hall and resistivity measurements on thin films of SnO<sub>2</sub> and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>». Compte rendu du 7.ème Congrès International: physique des semi-conducteurs, Paris: Dunod, 1964, pp. 1211-1215.

4. J. L. VOSSEN, «R. F. sputtered transparent conductors, the system In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SnO<sub>2</sub>». R.C.A. Rev., Vol. 32, 1971, pp. 289-296.

5. D. B. FRASER and H. D. COOK, «Highly conductive, Transparent films of sputtered In<sub>2-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>3-y</sub>». J. Electrochem. Soc.: Solid State Science and Technology, Vol. 119, n.º 10, 1972, pp. 1368-1374.

6. F. BUIGUEZ, G. BOMCHILL, S. GALZIN et A. MONFRÉY, «Mise en évidence des mécanismes de formation des couches minces d'oxyde d'indium». Colloque: «Matériaux et technologies pour la microélectronique», Montpellier 1976, p. 146-149.

7. J. KANE, H. P. SCHWEIZER and W. KERN, «Chemical vapor deposition of transparent electrically conducting layers of indium oxide doped with tin». Thin Sol. Films, Vol. 29, n.º 1, 1975, pp. 155-163.

8. Verre N.º code 732.01 Sovirel, 90-92 rue Baudin, 92 Levallois-Perret, France.

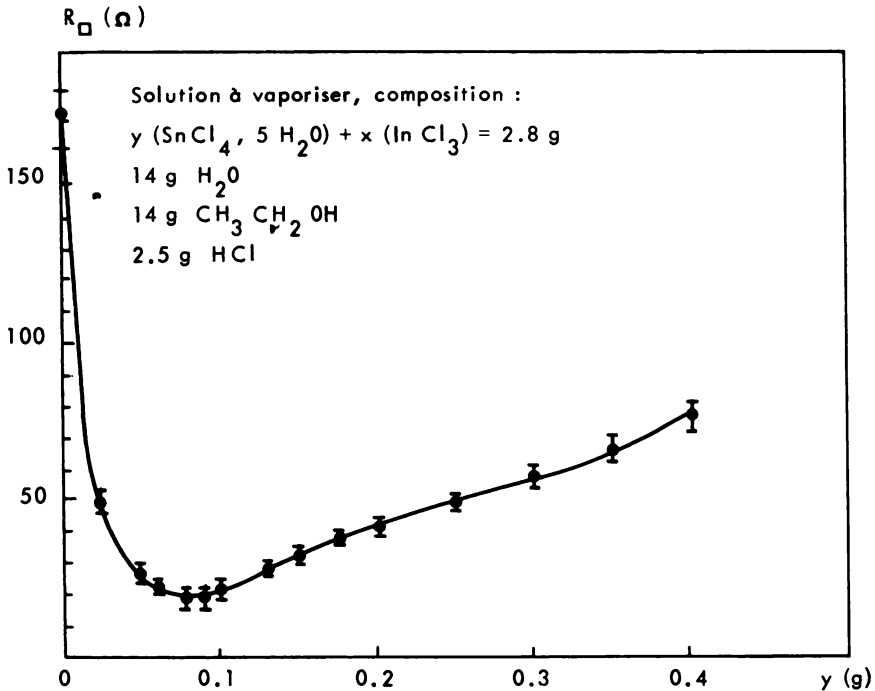


FIGURE 1. Variation de la résistance surfacique  $R_{\square}$  en fonction de la concentration en étain. Débit du gaz porteur=3 l/min,  $T_1=576^{\circ}\text{C}$ ,  $T_2=500^{\circ}\text{C}$  (Cf. Ref. [2]).

la durée de la vaporisation est prise égale à  $t=3$  min (sauf indication contraire).

La figure 1 représente la variation de la résistance surfacique  $R_{\square}$  des dépôts en fonction de la quantité de  $\text{SnCl}_4 (5\text{H}_2\text{O})$  dans la solution.

On obtient un minimum de  $R_{\square}$  pour  $x=2,72$  g  $\text{InCl}_3$  et  $y=0,08$  g  $\text{SnCl}_4 (5\text{H}_2\text{O})$ . Ces valeurs conduisent à un rapport atomique  $\text{Sn}/\text{In} \approx 2\%$  (nous avons supposé que la composition de la solution à vaporiser en Sn et In se retrouve dans le dépôt). Cette valeur est inférieure à celles trouvées par d'autres auteurs pour différentes méthodes de préparation: VOSSEN<sup>4</sup> par sputtering trouve  $\text{Sn}/\text{In} \approx 10\%$ , KANE et al.<sup>7</sup> par C.V.D. trouvent  $\text{Sn}/\text{In} \approx 4,5\%$ . Notons enfin que la vitesse de croissance est rapide (figure 2) voisine de  $1.000 \text{ \AA}/\text{min}$ , cependant à l'inverse des dépôts de  $\text{SnO}_2$  cette vitesse

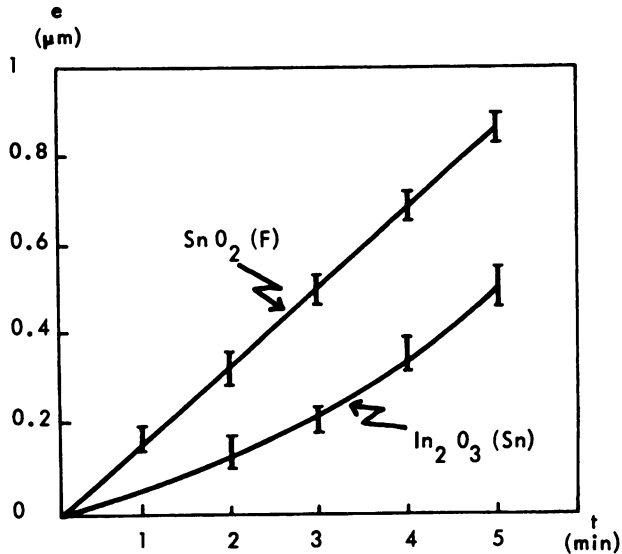


FIGURE 2. Variation de l'épaisseur des dépôts en fonction du temps de vaporisation  $T_1=576^\circ\text{C}$ ,  $T_2=500^\circ\text{C}$ , débit du gaz porteur: 3 l/m. Cf. Ref. (2).

n'est pas constante (figure 2). Il semble que l'on puisse rattacher cela à une différence de réactivité entre le substrat en verre et les oxydes  $\text{In}_2\text{O}_3$  et  $\text{SnO}_2$ , nous avons en effet remarqué que le nettoyage des substrats est extrêmement critique dans le cas des dépôts d'oxyde d'indium, un nettoyage insuffisant conduisant à un aspect blanchâtre du film.

### C. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

#### 1. Spectre de transmission

Nous avons porté figure 3 les spectres de transmission pour des longueurs d'onde comprises entre  $\lambda=0,2$  et  $2,1 \mu\text{m}$  pour deux lames  $\text{In}_2\text{O}_3$  (Sn) de résistance carrée 14 et  $22\Omega_{\square}$ .

On remarque qu'entre  $0,6$  et  $1,2 \mu\text{m}$  la transmission est supérieure à 90 % ; de plus l'absorption par les porteurs libres est importante vers les grandes longueurs d'onde, ce qui peut présenter

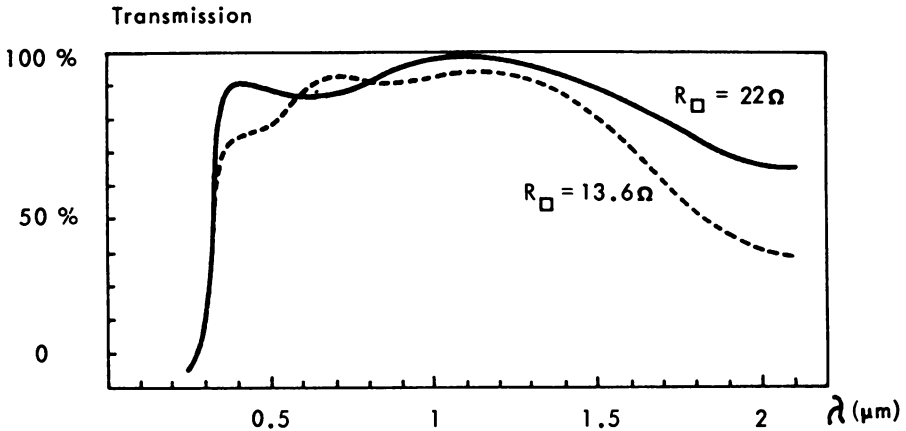


FIGURE 3. Spectre de transmission-films d' $\text{In}_2\text{O}_3$  (Sn) sur substrat pyrex.

une limitation importante (pour des lames trop dopées) au rendement quantique dans le cas des structures  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})\text{-Si}$ .

Il est possible d'obtenir par cette méthode des lames plus épaisses  $e \approx 0,8 \mu\text{m}$ ,  $R \approx 6\Omega_{\square}$  qui après recuit sous argon à  $400^\circ\text{C}$  pendant 1 heure (cf. paragraphe suivant) conduisent à  $R_{\square} \approx 4,5\Omega$ ,  $\rho \approx 3,6 \cdot 10^{-4}\Omega \cdot \text{cm}$ , mais dans ce cas la transmission à  $\lambda = 1,1 \mu\text{m}$  passe de 90 % à 75 %.

## 2. Mesures d'effet Hall

Ces mesures ont été faites pour des températures comprises entre 7 K et 350 K et pour différentes valeurs du dopage en étain (cf. figure 4). Nous avons remarqué que les valeurs de la mobilité des électrons  $\mu_H$  et de la concentration électronique ne varient pas sensiblement dans cette gamme de températures (nous avons supposé pour les calculs que le facteur de Hall était égal à 1 pour ces films très conducteurs).

Nous avons reporté dans le Tableau I ci-après, à titre de comparaison les caractéristiques électriques et optiques de couches minces de  $\text{In}_2\text{O}_3$  dopées Sn préparées par différents auteurs (la méthode de préparation est indiquée).

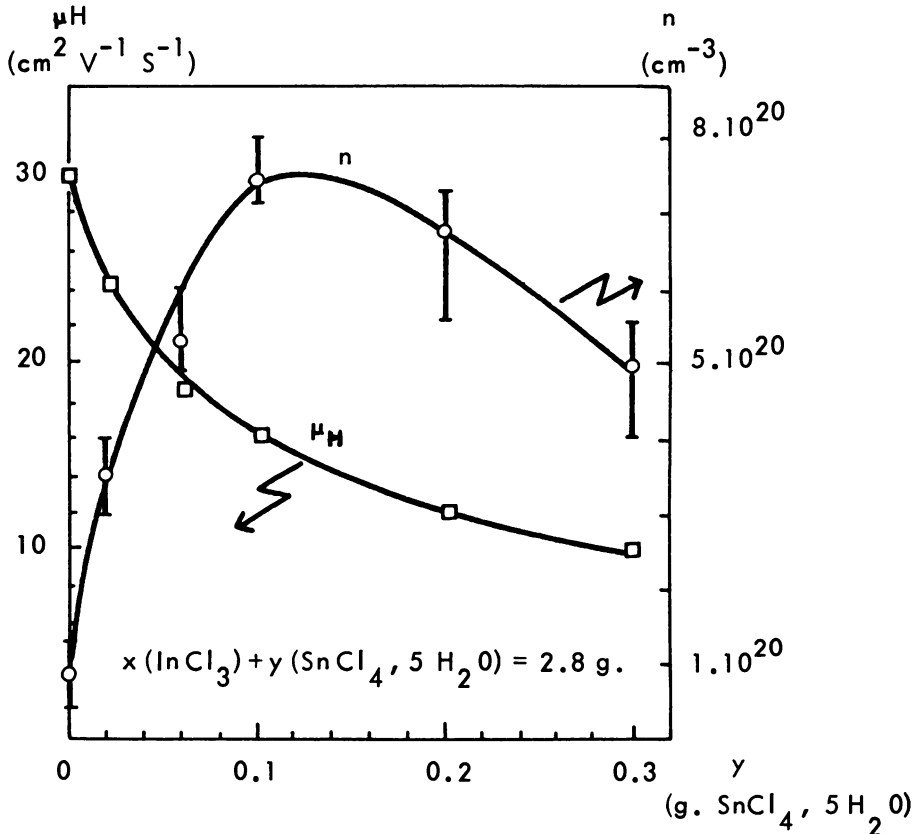


FIGURE 4. Densité électronique et mobilité de Hall pour les dépôts de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sn) en fonction de la concentration en étain — T=300 K.

TABLEAU I

COMPARAISON DES CARACTÉRISTIQUES ÉLECTRIQUES ET OPTIQUES  
POUR DIFFÉRENTS FILMS TRANSPARENTS ET CONDUCTEURS

Films In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Sn)	$R_{\square}$	$\rho$ cm	$n$ cm <sup>-3</sup>	$\mu_H$ cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> S <sup>-1</sup>	Transmis- sion à $\lambda=0,60 \mu\text{m}$
Nos travaux (spray)	9	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{20}$	16	90 %
Kane et al. <sup>7</sup> C.V.D.	10	$4,9 \cdot 10^{-4}$			89 %
Fraser et al. <sup>5</sup> sputtering	3	$3 \cdot 10^{-4}$			80 %
Vossen <sup>4</sup> sputtering	15	$6 \cdot 10^{-4}$			90 %



### 3. Influence des traitements thermiques

La conductivité des oxydes  $\text{SnO}_2$  et  $\text{In}_2\text{O}_3$  non dopés est due à la non stoechiométrie (défaut d'oxygène). Le caractère métastable de ces films se traduit par une augmentation importante de la résistivité après un recuit de quelques heures à l'air libre et pour des températures supérieures à  $300^\circ\text{C}$ .

Dans le cas des films de  $\text{SnO}_2$  dopés Sb ou F, la stabilité de ces couches en fonction du traitement thermique est bonne, la résistivité est stable pour des températures de recuit:  $T=450^\circ\text{C}$  pendant plusieurs heures,<sup>1</sup> et ce, quel que soit le milieu ambiant.

Dans le cas des films de  $\text{In}_2\text{O}_3$  dopés Sn, un recuit sous argon pendant 1 heure à  $T=400^\circ\text{C}$  diminue la valeur de  $R_{\square}$  (cf. Tableau II). Un recuit sous atmosphère ambiante pendant 1 heure à  $T=400^\circ\text{C}$  augmente la valeur de  $R_{\square}$  (cf. Tableau II).

Dans les deux cas le spectre de transmission n'évolue pas sur le visible et le proche I.R., et se trouve même parfois amélioré.

L'augmentation de la conductivité (qui correspond surtout à une augmentation de la densité d'électrons libres) en cours de recuit sous argon peut s'expliquer<sup>6</sup> par la dissociation du  $\text{SnO}$  et l'intégration de l'étain dans le réseau du  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

La diminution de la conductivité après un traitement thermique à l'air libre est observée par de nombreux auteurs.<sup>4,5</sup> Elle est attribuée par VOSSEN<sup>4</sup> à l'oxydation en surface qui élimine les va-

TABLEAU II

INFLUENCE DU TRAITEMENT THERMIQUE SUR LES LAMES  $\text{In}_2\text{O}_3$  (Sn)

	$R_{\square}(\Omega)$ initial	$R_{\square}(\Omega)$ recuit 1 h. sous argon $T=400^\circ\text{C}$	$R_{\square}(\Omega)$ recuit 1 h. à l'air libre $T=400^\circ\text{C}$
$\text{In}_2\text{O}_3$ (non dopé) temps: 3 min.	200	150	400
$\text{In}_2\text{O}_3$ (Sn): rapport atomique Sn/In=0,04 temps: 3 min.	35	15	38
$\text{In}_2\text{O}_3$ (Sn): rapport atomique Sn/In=0,02 temps: 5 min.	10	7	13

cances d'anions; cet auteur observe de plus un phénomène de passivation de la surface en cours de recuit par l'oxyde formé et une stabilisation de la résistance surfacique en fonction de la durée du recuit.

Notons pour terminer que des traitements thermiques prolongés pour des températures supérieures à 500°C provoquent une augmentation importante de la  $R_{\square}$ , de plus les dépôts prennent un aspect blanchâtre; ces phénomènes peuvent être attribués à une réaction avec le substrat et à la diffusion des alcalins au verre dans l'oxyde d'indium<sup>9</sup> (les alcalins jouant le rôle d'accepteur).

#### D. APPLICATION AUX CELLULES SOLAIRES Si(n)-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (dopé Sn)

L'électrode transparente d'oxyde d'indium doit obéir à deux exigences contradictoires: être transparente donc mince, être conductrice donc épaisse.

HACKE<sup>10</sup> a défini un facteur de mérite pour les électrodes transparentes:

$$\varnothing_{TC} = \frac{T^{10}}{R_{\square}}$$

où T est le facteur de transmission, et  $R_{\square}$  est la résistance surfacique. Nous avons reporté dans le tableau 3 les valeurs de  $\varnothing_{TC}$  pour différents dépôts conducteurs et transparents. Il est intéressant de noter que  $\varnothing_{TC}$  dans le cas des films spray est supérieur aux autres méthodes de préparation pour  $\lambda > 0,9 \mu\text{m}$ , d'où l'intérêt de ne pas utiliser des dépôts trop conducteurs, qui peuvent limiter par suite de l'absorption par les porteurs libres la réponse d'une structure Si-SnO<sub>2</sub>(Sn) vers les grandes longueurs d'onde. Un deuxième paramètre important est la hauteur de barrière  $\varnothing_B$  de la diode Schottky;  $\varnothing_B$  dépend des affinités électroniques du semi-conducteur et de l'électrode transparente, ainsi que des états d'interface. Plus cette hauteur de barrière  $\varnothing_B$  est grande, plus importante sera la tension en circuit ouvert  $V_{CO}$  de la cellule solaire.

9. J. KANE, H. P. SCHWEIZER and W. KERN, «Chemical vapor deposition of antimony-doped tin oxide films formed from dibutyl tin diacetate». *J. Electro. Soc.: Solid State Science and Technology*, Vol. 123, n.° 2, 1976, pp. 270-277.

10. G. HAACKE, «New figure of merit for transparent conductors». *J.A.P.*, Vol. 47, n.° 9, 1976, pp. 4086-4089.

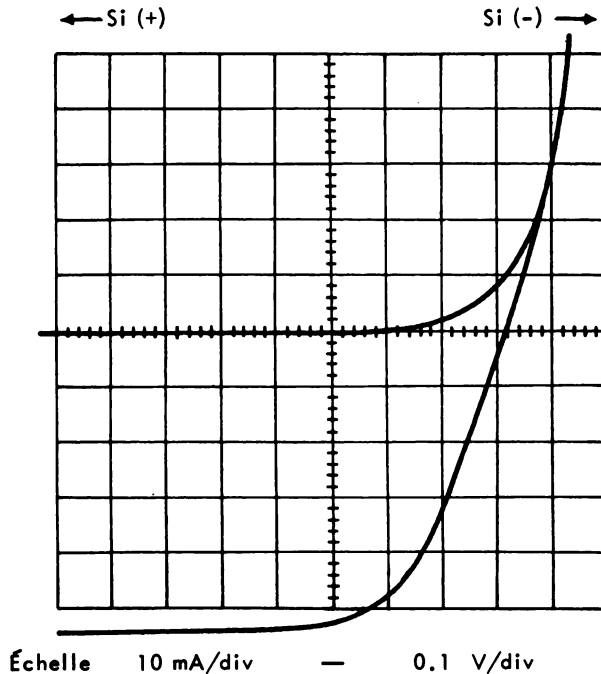


FIGURE 5a. Caractéristique I-V dans l'obscurité et sous éclaircment solaire simulé A.M.1. Si (n,  $\rho=2\Omega\cdot\text{cm}$ )— $\text{SnO}_2$ — $T=292\text{ K}$ .— $S=2\text{ cm}^2$ .

Nous avons constaté expérimentalement que pour la méthode spray,  $V_{\text{co}}$  pour la structure  $\text{Si}(n)-\text{SnO}_2(\text{F})$  était de l'ordre de 300-350 mV sous A.M.1.<sup>11</sup> Cf.: figure 5a, le rendement de conversion étant dans ce cas voisin de 3,5 %. Pour la structure  $\text{Si}(n)-\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$ ,  $V_{\text{co}}$  est voisin de 420-450 mV conduisant à des rendements de conversion  $\eta=6$  à 7 % (cf. figure 5b).

Les meilleurs résultats obtenus à présent pour des structures identiques sont ceux de DUBOW et al.<sup>12</sup> Par sputtering ils obtiennent  $\eta\approx 12\%$  pour une structure  $\text{Si}(p)-\text{In}_2\text{O}_3(10\%\text{ SnO}_2)$ . Il faut cependant noter le caractère critique de la méthode de préparation

11. G. НАСКВ, «Transparent electrode properties of cadmium stannate». *Appl. Phys. Lett.* Vol. 28, 1976, pp. 622-623.

12. J. B. DUBOW, D. E. BURK and J. R. STES, «Efficient photovoltaic heterojunctions of indium tin oxides on silicon». *Appl. Phys. Lett.* Vol. 29, n.º 8, 1976, pp. 494-496.

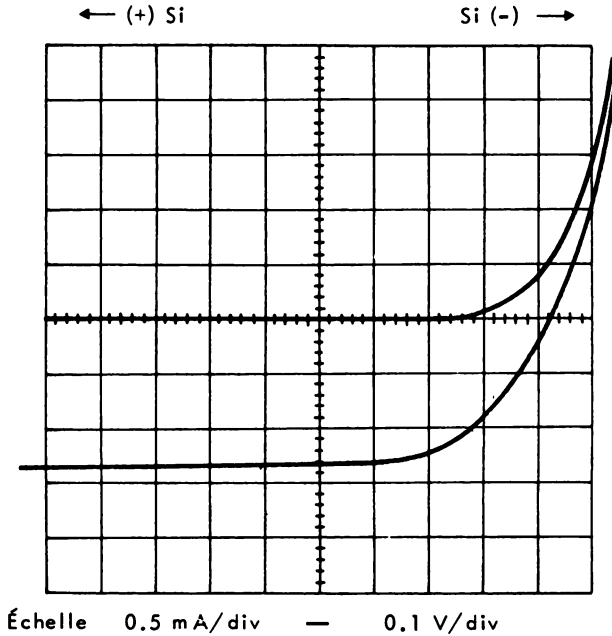


FIGURE 5b. Caractéristique I-V dans l'obscurité et sous éclairciment solaire simulé A.M.1. Si (n,  $\rho=2 \Omega \cdot \text{cm}$ )— $\text{In}_2\text{O}_3$  (Sn),  $T=292 \text{ K}$ ,  $S=4 \text{ mm}^2$ .

utilisée en ce qui concerne la structure de bande à l'interface. En effet, différents auteurs<sup>13, 14</sup> ont trouvé des rendements voisins de 6 % à 7 % par des méthodes de sputtering ou d'évaporation, mais toujours dans le cas d'un dépôt de  $\text{In}_2\text{O}_3$  sur du silicium de type p.

Dans le cas de la méthode spray nous n'obtenons de bons résultats pour  $\eta$  que pour du silicium de type n. Notons enfin que la stabilité dans le temps (sur 3 mois) de ces structures Si -  $\text{In}_2\text{O}_3$  est excellente.

13. S. W. LAI, S. L. FRANZ, G. KENT, R. L. ANDERSON, J. K. CLIFTON and J. V. MASIL, « $\text{In}_2\text{O}_3$  - Si heterojunction solar cells». Eleventh I.E.E.E. photovoltaic specialists conference, I.E.E.E. New York, 1975.

14. E. FABRE et R. TIJBURG, «Heterostructures pour cellules solaires au silicium». Colloque international «Électricité solaire», Toulouse, France, 1-5 Mars 1976.

**TABLEAU III**

**COMPARAISON DES FACTEURS DE MÉRITE  $\varnothing_{TC}$  POUR DIFFÉRENTES ÉLECTRODES TRANSPARENTES**

Auteurs	Dépôts	$R_{\square}$ ( $\Omega$ )	Transmission			$\varnothing_{TC}$ ( $10^{-3} \cdot \Omega^{-1}$ )		
			$\lambda=0.55 \mu\text{m}$	$\lambda=0.9 \mu\text{m}$	$\lambda=1.1 \mu\text{m}$	$\lambda=0.55 \mu\text{m}$	$\lambda=0.9 \mu\text{m}$	$\lambda=1.1 \mu\text{m}$
Fraser et al. <sup>5</sup>	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SnO <sub>2</sub> (sputtering)	3.1	0.83	0.77	0.64	50	24	3.7
Haacke <sup>11</sup>	Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> (sputtering)	2.4	0.84	0.82	0.7	73	57	11.8
Nos travaux	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Sn) (spray)	9	0.85	0.92	0.92	22	48	48

## E. CONCLUSION

Nous avons préparé des électrodes transparentes d'oxyde d'indium dopé étain ainsi que des structures Si (type n) -  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$  en utilisant une technique de vaporisation simple et rapide conduisant à des rendements de conversion voisins de  $\eta=7\%$ .

Une des caractéristiques essentielles des dépôts est leur excellente transparence supérieure à 85 % sur toute la fenêtre utile du substrat de silicium.

Le facteur de mérite à  $\lambda=0,9\ \mu\text{m}$  (cf. Tableau III) est parmi les meilleurs pour les électrodes transparentes couramment réalisées.