

TRANSMISSION OPTIQUE ET RÉSISTANCE ÉLECTRIQUE DE COUCHES MINCES DE SnO_2 PRÉPARÉES PAR PULVÉRISATION CATHODIQUE RÉACTIVE

Par J. BAILLOU, P. BUGNET, J. DEFORGES, S. DURAND, G. BATAILLER,
Laboratoire de Luminescence, Faculté des Sciences, 86-Poitiers.

(Reçu le 18 juillet 1967.)

Résumé. — Nous avons préparé par pulvérisation cathodique réactive des couches minces de SnO_2 , conductrices et transparentes. Ces couches très adhérentes présentent un coefficient de transmission moyen de 90 % dans le spectre visible, et ont une résistance constante entre $-180\text{ }^\circ\text{C}$ et $+200\text{ }^\circ\text{C}$.

Abstract. — Conductor and transparent thin films of SnO_2 have been prepared by reactive sputtering. These highly adhesive films have an average transmission factor of 90 % in the visible spectrum, and a constant resistance between $-180\text{ }^\circ\text{C}$ and $+200\text{ }^\circ\text{C}$.

Le dioxyde d'étain permet de réaliser des couches minces conductrices et transparentes pouvant être utilisées dans certains dispositifs de physique du solide. Nous avons préparé de telles couches par pulvérisation cathodique réactive [1], [4], méthode donnant des dépôts uniformes, adhérents et reproductibles. Nous nous sommes attachés à la détermination des conditions optimales de pulvérisation et à l'étude des propriétés optiques et électriques des dépôts.

I. Préparation des couches minces. — **I.1. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL.** — Dans une enceinte préalablement vidée, un mélange d'argon et d'oxygène est introduit. Une décharge électrique est établie entre une cathode en étain et une anode en acier inoxydable supportant le substrat.

La pression du mélange gazeux qui balaie l'enceinte est mesurée au moyen d'une jauge de Pirani, étalonnée au laboratoire à l'aide d'une jauge de MacLeod. Cet étalonnage est effectué pour différents mélanges, dosés dans des réservoirs à partir de la pression respective des gaz constituants lue sur un manomètre à membrane.

I.2. CONDITIONS DE PULVÉRISATION. — Les conditions optimales de pulvérisation ont été déterminées pour satisfaire au compromis entre les valeurs du coefficient de transmission optique et de la résistance électrique du dépôt. C'est ainsi que nous nous sommes fixé les paramètres suivants :

- La composition du mélange (Ar, O_2) : 95 % Ar, 5 % O_2 ;
- La distance interélectrodes : $d = 40\text{ mm}$;

- La pression lors de la pulvérisation : $P = 7 \times 10^{-2}\text{ torr}$;
- La d.d.p. entre anode et cathode : $V = 2\,500\text{ V}$;
- Le temps de pulvérisation : $t = 5\text{ mn}$.

I.3. NATURE DU SUBSTRAT ET DU DÉPÔT. — Deux matériaux ont été utilisés comme support : la silice fondue transparente sous forme de disque poli optiquement et calibré ($D = 10\text{ mm}$, $e = 1\text{ mm}$), et le pyrex sous forme de disques ($D = 10\text{ mm}$, $e = 1,5\text{ mm}$) et de parallélépipèdes rectangles ($14 \times 10 \times 2\text{ mm}$); ces derniers ont été choisis pour effectuer les mesures électriques.

Le dépôt condensé sur le substrat pendant la pulvérisation n'est ni conducteur, ni transparent; l'étude en diffraction électronique le montre amorphe. Selon Holland et Siddall [1], il est constitué d'un mélange de métal et d'oxyde non conducteur. L'aspect de la couche examinée par transmission est jaune paille.

À la sortie du pulvérisateur, le dépôt est chauffé pendant 5 minutes, en présence d'air à la pression atmosphérique à une température dont la valeur optimale est $425\text{ }^\circ\text{C}$. Durant ce traitement thermique, la conductivité augmente dans de fortes proportions, et on note une amélioration très nette du coefficient de transmission optique. Le dépôt est alors constitué d'oxyde stannique SnO_2 , dont la conductivité est probablement due à une composition non stœchiométrique [2], [3], [8].

L'épaisseur des couches est mesurée à l'aide d'un interféromètre; pour les conditions expérimentales citées au § I.2, elle est de $2\,200\text{ \AA}$.

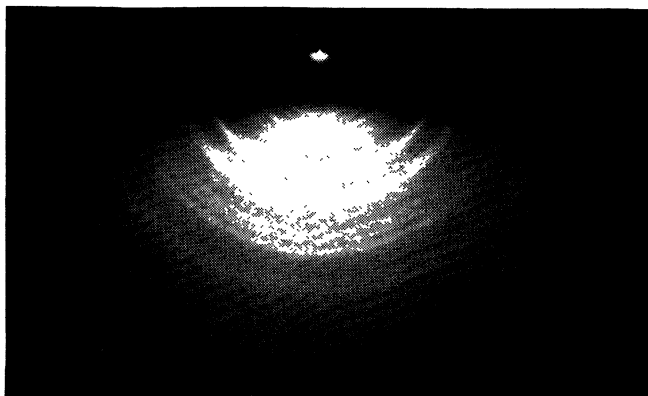


FIG. 1. — Cliché de diffraction électronique d'une couche mince de SnO₂. Microscope OPL, 100 kV.

PLANS RÉTICULAIRES	110	101	200	111	210	211	220	002
d_{hkl} théorique (Å) .	3,35	2,64	2,37	2,31	2,12	1,77	1,67	1,57
d_{hkl} mesuré (Å) . . .	3,49	2,70	2,45	2,31	2,17	1,80	1,65	1,53

Le 1^{er} et le 3^e anneau du cliché de diffraction ne figurent pas dans ce tableau. Ils ne proviennent donc pas de réflexion sur des plans réticulaires de SnO₂. Les distances inter-réticulaires expérimentales correspondant à ces anneaux sont :

$$d_{hkl} = 3,98 \text{ \AA} \text{ pour le 1}^{\text{er}} \text{ anneau.}$$

$$d_{hkl} = 3,11 \text{ \AA} \text{ pour le 3}^{\text{e}} \text{ anneau.}$$

Nous constatons que ces anneaux sont proches des anneaux théoriques dus à des réflexions respectivement sur les plans 100 du monoxyde d'étain ($d_{hkl} = 3,80 \text{ \AA}$) et 200 de l'étain ($d_{hkl} = 2,92 \text{ \AA}$), ce qui est en accord avec les résultats de R. O. Jenkins [6].

III. Étude de la transmission optique. — Le coefficient de transmission optique des couches minces de SnO₂ est défini comme étant le rapport du flux monochromatique traversant l'ensemble couche-substrat au flux traversant le substrat vierge, pour un même faisceau incident. Ce coefficient est déterminé à l'aide d'un monochromateur à réseau et d'un tube photomultiplicateur, les sources étant une lampe au deutérium et une lampe à ruban de tungstène. Seuls les produits préparés sur substrat de silice ont fait l'objet d'une étude, le pyrex ayant un coefficient d'absorption élevé dans la région de l'ultraviolet.

III.1. INFLUENCE DES PRINCIPAUX PARAMÈTRES. — Nous avons effectué des mesures de transmission sur des couches de SnO₂ préparées en faisant varier le pourcentage du mélange (Ar, O₂), le temps de pulvérisation, la température de traitement lors de l'oxyda-

II. Étude cristallographique. — L'oxyde stannique SnO₂ fait partie des composés RX possédant une structure tétragonale particulière, à savoir les atomes dans les positions suivantes :

$$R : 000, 1/2 \ 1/2 \ 1/2;$$

$$X : \pm (u \ u \ 0; u + 1/2, 1/2 - u, 1/2).$$

Selon Wyckoff [5], pour le SnO₂, le paramètre u a pour valeur $u = 0,307$.

Les dimensions de la maille élémentaire sont $a : 4,737 \text{ \AA}$ et $c = 3,186 \text{ \AA}$. L'étude cristallographique est faite par diffraction électronique en incidence rasante (fig. 1); les distances inter-réticulaires, théoriques et mesurées sur les clichés de diffraction sont indiquées dans le tableau suivant :

tion au four et la durée de ce traitement. Ces mesures nous ont amenés à constater les points suivants :

— Pour un temps de pulvérisation donné, le coefficient de transmission s'améliore quand la proportion d'oxygène dans le mélange augmente.

— Le traitement au four durant plus de 5 minutes, à une température supérieure à 400 °C, ne provoque pas de modification sensible sur la courbe spectrale de transmission.

La figure 2 montre les variations du coefficient de transmission d'une couche de SnO₂, sur substrat de silice, préparée dans les conditions optimales déter-

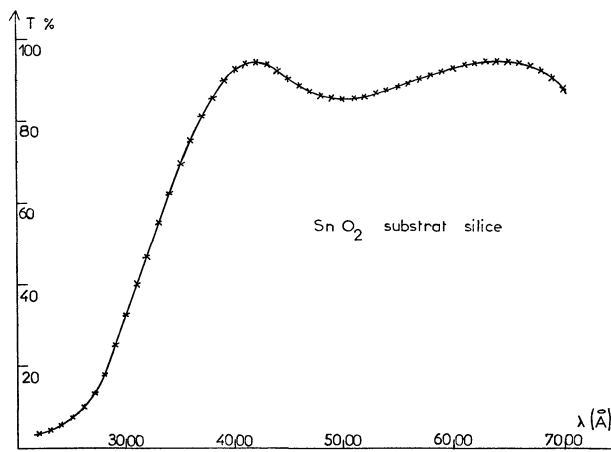


FIG. 2. — Courbe de transmission optique d'une couche mince de SnO₂ sur substrat en silice à la température ambiante.

minées au § I.2. Les dépôts correspondant à ces conditions présentent dans le visible un coefficient de transmission intéressant de l'ordre de 90 %.

III.2. SEUIL D'ABSORPTION OPTIQUE. — SnO_2 présente une bande d'absorption dans l'ultraviolet. Nous avons défini la limite d'absorption par l'intersection du prolongement de la partie linéaire de la courbe d'absorption optique avec l'axe des abscisses (fig. 3).

Le seuil d'absorption est situé à 3,10 eV. Ce résultat est plus faible que celui de Arai [7] qui, en étudiant des couches de SnO_2 conducteur préparées par voie chimique, a trouvé 3,82 eV.

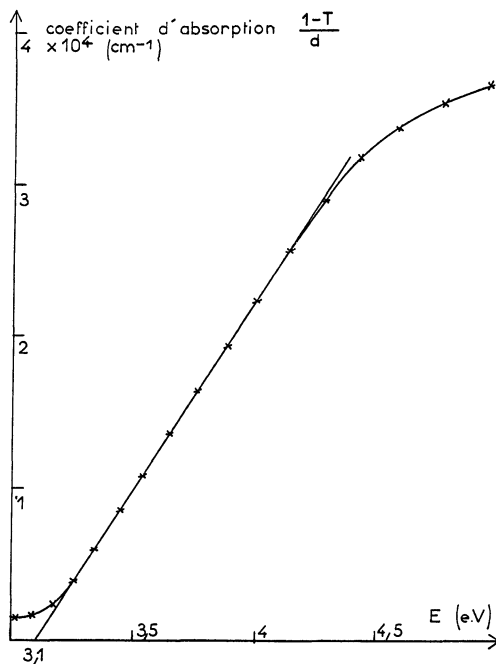


FIG. 3. — Courbe du coefficient d'absorption de SnO_2 en couche mince, à la température ambiante (T : coefficient de transmission, d : épaisseur de la couche).

IV. Étude de la résistance électrique. — La résistance d'un dépôt de SnO_2 est définie de la façon suivante : une couche de SnO_2 est déposée sur un substrat rectangulaire (14×10 mm); la surface utile est réduite à un carré de 10 mm de côté par dépôt de deux électrodes métalliques (10×2 mm). La résistance est mesurée entre ces deux électrodes. Nous avons étudié son évolution en fonction des paramètres cités au § III.1. Les résultats de cette étude montrent que les plus faibles résistances sont obtenues pour un mélange (95 % Ar , 5 % O_2), les couches étant ensuite chauffées à l'air à 425 °C durant 5 minutes. Dans ces conditions, la résistance est de l'ordre de 1 000 Ω .

IV.1. ÉTUDE EN TEMPÉRATURE. — IV.1.1. *Traitement sous vide.* — Le substrat est logé dans une

enceinte permettant de faire varier sa température de -180 °C à $+150$ °C sous vide primaire. La température est mesurée au moyen d'un thermocouple dont la soudure est serrée contre le substrat.

— Pour des cycles entre $+20$ °C et -180 °C (fig. 4), la résistance de la couche reste inchangée; ceci tend à montrer que le dépôt se comporte comme un semi-conducteur extrinsèque, dont les impuretés

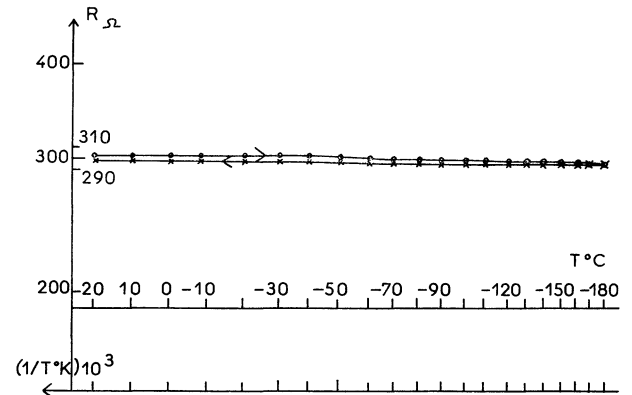


FIG. 4. — Évolution de la résistance d'une couche mince de SnO_2 en basse température (traitement préalable à la température critique = 230 °C).

sont déjà entièrement ionisées à la température de l'azote liquide. Selon Arai [7], ces impuretés pourraient être des lacunes d'oxygène.

— En effectuant des cycles entre $+20$ °C et $+150$ °C, on constate que la résistance reste constante jusqu'à 60 °C, puis diminue jusqu'à 150 °C; au refroidissement, elle diminue à nouveau jusqu'à 120 °C, et reste ensuite constante (variations analogues à celles du traitement à l'air) (fig. 6).

L'absence de gaz dans l'enceinte laisse penser que la diminution de la résistivité n'est pas due à une absorption d'oxygène, comme pendant le premier traitement au four en présence d'air, mais sans doute à un arrangement dans la structure même du dépôt.

IV.1.2. *Traitement à l'air.* — Nous avons refait les mêmes manipulations en présence d'air dans une étuve pouvant monter jusqu'à 300 °C. Comme le montre la figure 5, $\text{Log } R$ décroît linéairement lorsque la température varie de 70 °C à 170 °C. La courbe présente alors un point d'inflexion, $\text{Log } R$ décroît encore linéairement avec une pente plus élevée que précédemment pour atteindre un minimum à 230 °C. La résistance croît ensuite jusqu'à 300 °C; lors du retour à la température ambiante, elle reste pratiquement constante.

Le minimum de la résistance à 230 °C est net; nous l'avons vérifié sur toutes les couches étudiées. Il correspond à une composition et un arrangement structural optimums du dépôt de SnO_2 . Il nous a paru alors intéressant de stopper le chauffage pour cette

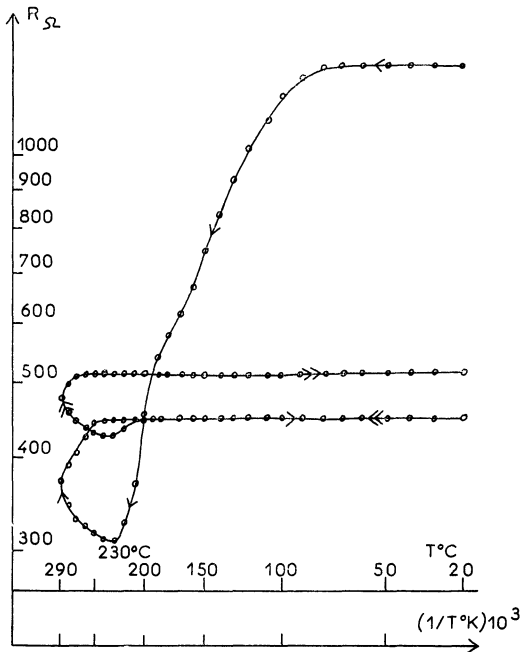


FIG. 5. — Variation de la résistance d'une couche mince de SnO_2 pour des cycles successifs de chauffage entre + 20 $^{\circ}\text{C}$ et + 290 $^{\circ}\text{C}$.

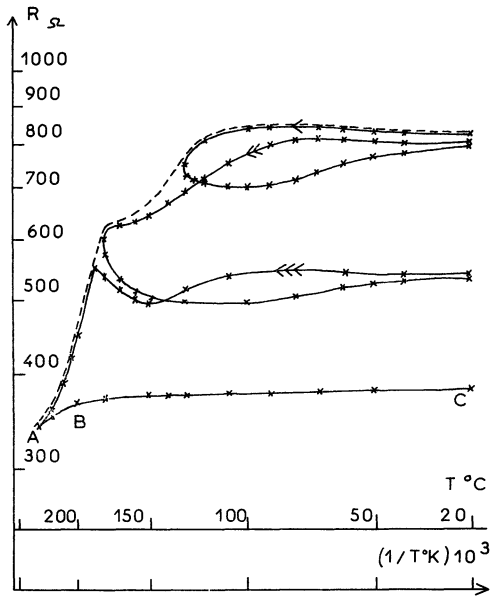


FIG. 6. — Variation de la résistance d'une couche mince de SnO_2 pour des cycles successifs de chauffage à température maximum croissante.

température et d'étudier la partie retour du cycle (fig. 6). Dans la partie ABC, la résistance remonte légèrement (de 20 à 30 ohms) jusqu'à 180 $^{\circ}\text{C}$ pour rester ensuite pratiquement constante en revenant à la température ambiante.

D'autre part, il nous a paru également intéressant

de chercher pour quel cycle de température nous pouvions considérer la résistance comme invariante. La figure 6 montre la variation de la résistance d'une couche chauffée à 230 $^{\circ}\text{C}$ par cycles successifs :

- 1^{er} cycle : 20 $^{\circ}\text{C}$ \rightarrow 130 $^{\circ}\text{C}$ \rightarrow 20 $^{\circ}\text{C}$;
- 2^e — : 20 $^{\circ}\text{C}$ \rightarrow 180 $^{\circ}\text{C}$ \rightarrow 20 $^{\circ}\text{C}$;
- 3^e — : 20 $^{\circ}\text{C}$ \rightarrow 230 $^{\circ}\text{C}$ \rightarrow 20 $^{\circ}\text{C}$.

Le premier et le deuxième cycle ne sont pas réversibles, sans doute parce que nous ne sommes pas encore arrivés au minimum de résistivité de la couche. Le troisième cycle est également irréversible, mais de 230 $^{\circ}\text{C}$ à la température ambiante la résistance reste pratiquement constante. On remarque également que la courbe qui enveloppe ces trois cycles, en pointillés sur la figure 6, a la même allure que la courbe de départ de la figure 5.

La couche d'oxyde d'étain étant passée par son minimum de résistance à 230 $^{\circ}\text{C}$, nous avons effectué une série de cycles de température à partir de cet état. Ces cycles sont représentés (fig. 7). Lors du cycle ABCD et pendant le chauffage, la résistance

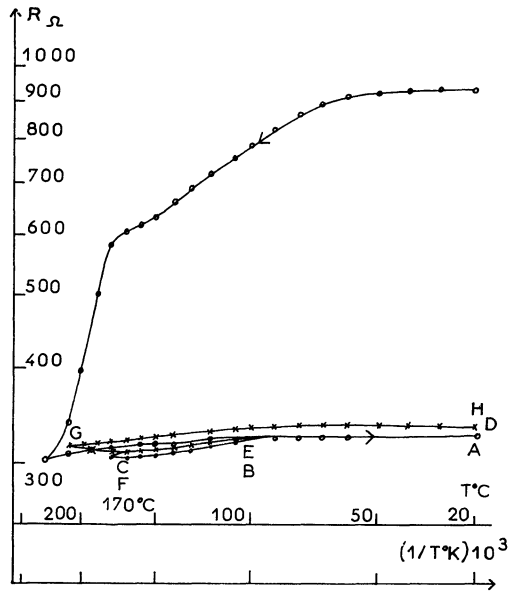


FIG. 7. — Variation de résistance par cycle réversible de température sur une couche mince de SnO_2 :

- o : Cycle préalable.
- : Cycle ABCD.
- x : Cycle DEFGH.

reprend la valeur qu'elle avait précédemment, ceci jusqu'au point B. Puis elle décroît légèrement pour passer par un minimum au point C correspondant à une température de 170 $^{\circ}\text{C}$. En ce point, nous avons arrêté le chauffage et laissé refroidir; la partie retour du cycle est alors sensiblement la même que la partie aller; revenue à 20 $^{\circ}\text{C}$, la couche a la même résistance qu'au départ.

Pour un autre cycle DEFGH, la partie DEF est

la même que la partie ABC du cycle précédent, F étant le minimum à 170 °C. La résistance augmente ensuite légèrement jusqu'au point G (210 °C). Durant le refroidissement, le retour GH est au-dessus de la partie aller, mais la différence de résistance n'est que de 8 à 10 ohms. Si nous recommençons un autre cycle en chauffant à 230 °C, la partie retour sera également au-dessus de la partie aller, la différence de résistance étant cette fois de l'ordre de 40 ohms.

IV.1.3. *Conclusion.* — L'étude précédente a été effectuée avec des dépôts préparés sur des substrats en pyrex. Une étude identique avec des substrats en silice donne les résultats suivants :

— Les cycles obtenus ont la même allure que ceux décrits précédemment.

— La résistance, par contre, est toujours plus élevée (6 000 Ω dans la partie constante). Ceci montre que les propriétés électriques de SnO_2 sont influencées par la nature des substrats; il pourrait y avoir dif-

fusion d'impuretés depuis le substrat de pyrex vers la couche lors du traitement thermique de formation, car le pyrex, en plus de la silice, contient divers éléments, en particulier de l'anhydride borique.

Conclusion. — Nous avons donc obtenu des couches minces de dioxyde d'étain présentant de bonnes caractéristiques du point de vue de la transmission optique et de la conductibilité électrique, ainsi qu'une excellente adhérence sur les substrats.

Cependant, les propriétés optiques et électriques sont influencées par la nature du substrat, le pyrex permettant d'obtenir des résistances très faibles. Nous étudions actuellement le dopage de couches obtenues sur substrats de silice de manière à diminuer la résistance électrique. Nous avons également entrepris, entre autres, des mesures d'effet Hall et des mesures optiques en réflexion, afin de mieux connaître le mécanisme de conduction.

BIBLIOGRAPHIE

- | | |
|--|--|
| [1] HOLLAND (L.) et SIDDALL (G.), <i>Vacuum deposition of thin films</i> , 1953, 3 , n° 4, 375. | [5] WYCKOFF (R.), <i>Crystal structures</i> , vol. 1, New York, 1963. |
| [2] HOLLAND (L.), <i>Vacuum deposition of thin films</i> , Chapman et Hall, Ltd, 1956. | [6] JENKINS (R. O.), <i>Proc. Phys. Society</i> , 1935, 47 , 121. |
| [3] AITCHISON (R. E.), <i>Austr. J. Appl. Sci.</i> , 1954, 5 , 10. | [7] ARAI (T.), <i>Journal of the Physical Society of Japan</i> , 1960, 15 , n° 5. |
| [4] PERNY (G.), <i>J. Physique</i> , 1964, 25 , 5. | [8] PLATTEEUW (J.) et MEYER (G.), <i>Trans. Far. Society</i> , 1956, 52 , part 5. |