Classification

Physics Abstracts

72.15 — 73.60 — 81.15G — 68.55

CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DE FILMS MINCES DE BISMUTH ; APPLICATION A L'ÉTUDE DE L'AUTOÉPITAXIE

C. PARISSET

Institut d'Optique (*), Université de Paris XI, Bât. 503

B.P. n° 43, 91405 Orsay Cedex, France

and V. I. VATAMANYUK

Institut de Physique, Académie des Sciences d'Ukraine, S.S.R., Kiev, U.R.S.S.

(Reçu le 12 mai 1978, révisé le 23 juin 1978, accepté le 30 juin 1978)

Résumé. — Pendant la condensation d'adatoms de bismuth sur la surface libre de films minces de bismuth déposés sur des substrats amorphes, on mesure les variations de résistivité électrique en fonction de l'épaisseur de la couche superficielle. A partir de l'étude de cette quantité mesurée en fonction des conditions de fabrication, de l'épaisseur et de la température, on montre que les surfaces sont largement spéculaires vis-à-vis des électrons de conduction et que le mécanisme de croissance autoépitaxiale est du type Frank-van der Merwe à partir de -196°C .

Abstract. — The electrical conductivity of thin bismuth films condensed on amorphous substrates is measured during epitaxial growth of bismuth overlayers. Studying this quantity as a function of thickness and temperature of the films, we show that the surface reflection of conduction electrons is largely specular and that the growth mechanism is of Frank-van der Merwe type above -196°C . We deduce from this a method for preparing bismuth films of various thicknesses, with nearly identical bulk and surfaces structures.

1. Introduction. — Les propriétés électriques du bismuth en couches minces présentent de nombreuses particularités et un examen de la littérature indique une grande dispersion des résultats expérimentaux, probablement liée à la structure des films, très dépendante des conditions de fabrication. Nous présentons quelques résultats concernant l'autoépitaxie du bismuth sur des films minces recuits en fonction de la structure, de l'épaisseur et de la température.

2. Dispositif expérimental et structure des films. — Afin de pouvoir contrôler l'influence de la qualité du vide sur les propriétés des couches minces de bismuth, les films sont préparés et étudiés sous ultra-vide ($p \simeq 10^{-10}$ torr, avec un écran refroidi à -196°C entourant complètement le porte-échantillon).

Le bismuth est condensé sur un support en verre et l'épaisseur des films est mesurée *in situ* avec une

précision de l'ordre de 1 % à l'aide d'un quartz piézo-électrique étalonné à chaque expérience [1].

La résistance électrique est mesurée par une méthode de 4 points avec inversion de courant et les variations de résistance électrique en fonction du recouvrement de la surface à l'aide d'un pont de Wheatstone dont on mesure le déséquilibre avec un enregistreur $y = f(t)$ après amplification. La vitesse d'évaporation étant stabilisée, on obtient ainsi d'une manière cinétique les courbes $\Delta R = f(\Delta m)$, Δm représentant la masse du bismuth condensé sur la surface du film initial.

Après de nombreux essais pour rechercher les meilleures conditions d'obtention de structures reproductibles nous avons employé la technique suivante : une première couche d'épaisseur de l'ordre de 300 Å est réalisée à la vitesse de 85 Å/min. sur le substrat de verre porté à $+65^{\circ}\text{C}$, puis recuite pendant 1/2 heure à $t = +145^{\circ}\text{C}$, sur laquelle on condense ensuite à cette même température du bismuth pour obtenir des films d'épaisseurs variables (autoépitaxie).

(*) Laboratoire associé au CNRS.

Si la condensation initiale est réalisée à $t > 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, les couches demeurent discontinues jusqu'à des épaisseurs supérieures à $2\,000\text{ }\text{\AA}$ et si le recuit est prolongé au-delà de $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, on observe en microscopie électronique, pour les faibles épaisseurs, une attaque thermique aux niveaux des joints de grains.

L'examen des films par diffraction de rayons X et microscopie électronique permet d'obtenir les informations suivantes. Les films réalisés à la température ambiante et non recuits ne sont pas monocristallins en épaisseur et présentent une double texture caractérisée sur les diagrammes X par deux maxima centraux sur les raies (00.6) et (10.2). La plus intense (00.6) indique qu'une grande partie des cristaux présentent l'empilement des plans compacts sensiblement parallèles au support ; l'origine de la raie (10.2) n'est pas établie mais ce type de diagramme est souvent rencontré pour des couches réalisées même à $t > 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ sur des substrats de nature différente [2, 3].

Par contre, si les films sont recuits à $+145\text{ }^{\circ}\text{C}$, la monocristallinité en épaisseur est obtenue et il ne subsiste que la texture principale ; on peut dans ces conditions mesurer l'épaisseur, si celle-ci est inférieure à $500\text{ }\text{\AA}$, à partir des franges apparaissant autour de la raie (00.6). Cette méthode a été précédemment utilisée pour des films d'or recuits et permet de conclure à une bonne homogénéité d'épaisseur des cristaux et à l'existence de surfaces vicinales de plans (00.1) qui, suivant le modèle T. L. K., seraient constituées de terrasses compactes séparées par des marches monoatomiques formées de segments de rangées denses avec des crans [4].

En raison de cette structure on peut prévoir que les surfaces doivent être largement spéculaires vis-à-vis des électrons de conduction ; cette propriété sera mise à profit pour l'étude de l'autoépitaxie.

Outre la favorisation d'une seule orientation cristalline, le recuit permet d'augmenter d'un facteur de l'ordre de 5 la taille latérale des cristaux, mais nous

constatons comme d'autres auteurs [5, 6] un accroissement de la taille lorsque l'épaisseur des films réalisés en une évaporation continue augmente ; par contre la méthode d'autoépitaxie permet de conserver une taille de grains assez reproductible de l'ordre de $10\,000\text{ }\text{\AA}$ lorsque l'épaisseur du film est supérieure à $800\text{ }\text{\AA}$; ce résultat est important en particulier pour l'étude de l'effet de taille en fonction de l'épaisseur qui nécessite une structure constante.

Parallèlement, pendant le recuit des films, on enregistre une diminution importante de la résistivité électrique probablement liée au phénomène de recristallisation (voir les valeurs de ρ_0 , tableau I). Les courbes $\rho = f(t)$ pour tous les films étudiés ($e \leq 2\,000\text{ }\text{\AA}$) présentent un minimum (t_m) qui se décale vers les basses températures lorsque l'épaisseur croît ($e = 500\text{ }\text{\AA}$: $t_m = +80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $e = 2\,050\text{ }\text{\AA}$: $t_m = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$). Ce comportement semi-conducteur du bismuth en couches minces est toujours observé et interprété comme étant lié aux interactions des électrons de conduction avec les joints de grains [7, 8, 9]. Une étude détaillée de ce phénomène, en liaison avec la taille cristalline est en cours.

3. Autoépitaxie. — **3.1 INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE.** — La figure 1 présente des courbes de variation de résistivité en fonction de l'épaisseur moyenne de bismuth condensée sur la surface de films minces recuits de bismuth. A $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ (courbe II), après un maximum ($\Delta\rho_{\max} \simeq 30\text{ }\% \rho_i$) pour un recouvrement voisin d'une demi-couche atomique, on enregistre des oscillations de faible amplitude de la résistivité avec un intervalle entre minima successifs de l'ordre de $4\text{ }\text{\AA}$; le premier minimum quant à lui correspond à une épaisseur plus grande : $4.5\text{ }\text{\AA}$. Des oscillations du même type ont été obtenues lors de l'épitaxie d'indium ou d'étain à basse température sur des films minces d'or [10].

TABLEAU I

Influence de l'épaisseur sur l'intensité de l'effet dimensionnel.
(ρ_0 : résistivité initiale à $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$; incertitude sur $e.\Delta\rho_{\max} = \pm 7 \times 10^{-13}\text{ }\Omega\text{cm}^2$).
[Effect of thickness on the magnitude of the size factor.
(ρ_0 : initial resistivity at $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$; uncertainty of $e.\Delta\rho_{\max} = \pm 7 \times 10^{-13}\text{ }\Omega\text{cm}^2$)]

Films non recuits				Films recuits + autoépitaxie			
e $\text{\AA}$	ρ_0 $10^{-4}\text{ }\Omega\text{cm}$	$\Delta\rho_{\max}$ $10^{-4}\text{ }\Omega\text{cm}$	$e.\Delta\rho_{\max}$ $10^{-11}\text{ }\Omega\text{cm}^2$	e $\text{\AA}$	ρ_0 $10^{-4}\text{ }\Omega\text{cm}$	$\Delta\rho_{\max}$ $10^{-4}\text{ }\Omega\text{cm}$	$e.\Delta\rho_{\max}$ $10^{-11}\text{ }\Omega\text{cm}^2$
445	9.8	2.6	1.16	502	5.12	2.7	1.36
815	10.5	2.0	1.63	815	4.8	1.7	1.39
1 230	11.2	1.2	1.48	1 230	4.5	1.1	1.36
1 650	9.6	0.8	1.32	1 695	4.1	0.8	1.36
2 005	10.6	0.6	1.21	2 070	4.0	0.7	1.45

FIG. 1. — Variations de résistivité de couches minces de bismuth en fonction de l'épaisseur de la couche superficielle de bismuth.

$$e = 815 \pm 5 \text{ \AA} \begin{cases} \text{I} & t = -260^\circ\text{C} & \rho_0 = 5,7 \times 10^{-4} \Omega\text{cm} \\ \text{II} & t = -195^\circ\text{C} & \rho_0 = 4,7 \times 10^{-4} \Omega\text{cm} \\ \text{IV} & t = +145^\circ\text{C} & \rho_0 = 2,1 \times 10^{-4} \Omega\text{cm} \end{cases}$$

$$e = 860 \pm 5 \text{ \AA} \begin{cases} \text{III} & t = -195^\circ\text{C} & \rho_0 = 8,3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm} \end{cases}$$

vide $p \approx 10^{-6}$ torr.

[Resistivity variation of thin bismuth films versus thickness of the bismuth overlayer.]

En raison de l'écart moyen entre minima successifs voisin de la distance entre plans compacts de bismuth ($d = 3,96 \text{ \AA}$), nous interprétons ces oscillations par l'épitaxie par plans atomiques successifs suivant un mécanisme de Frank-van der Merwe.

En effet, la résistivité électrique est très sensible aux interactions des électrons de conduction avec les surfaces lorsque l'épaisseur est de l'ordre de grandeur de leur libre parcours moyen. Dans ces conditions, l'accroissement important de résistivité en fonction du recouvrement est dû à la diffusion des électrons par les défauts créés sur la surface. Les minima successifs de résistivité peuvent être dus à l'existence d'un minimum de défauts lors de la réalisation de chaque monocouche bidimensionnelle compacte sur toute la surface.

Cette interprétation qualitative indique donc une mobilité importante des adatoms sur la surface à -196°C . En abaissant la température ($t = -260^\circ\text{C}$, courbe I) les oscillations disparaissent; la mobilité superficielle devient donc trop faible pour permettre une épitaxie bidimensionnelle.

La même expérience réalisée à -196°C en vide moins poussé, $p = 10^{-6}$ torr (courbe III) montre que l'effet dimensionnel subsiste (création de défauts diffusants) mais qu'en raison probablement d'impuretés gazeuses piégées sur la surface, la mobilité superficielle des adatoms est diminuée et l'autoépitaxie bidimensionnelle bloquée.

Dans le vide habituel, les oscillations subsistent jusqu'à -40°C mais l'amplitude de la variation de résistivité diminue, du fait de la création en surface de défauts moins diffusants tels que des adatoms

piégés le long des marches. En augmentant encore la température, la résistivité décroît dès l'origine; on peut donc considérer qu'à $+145^\circ\text{C}$ (courbe IV) les adatoms migrent le long des marches en restituant, quel que soit le taux de recouvrement, une surface identique à la surface initiale. Dans ces conditions, la diminution de résistivité électrique est simplement due à l'augmentation progressive de l'épaisseur du film. C'est à la suite de ces observations que nous avons choisi le mode de fabrication par autoépitaxie décrit au paragraphe 1.

3.2 INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR. — Nous avons réalisé de nombreuses expériences d'autoépitaxie à -196°C sur des couches, recuites ou non, d'épaisseurs croissantes. On constate une évolution non monotone des résistivités initiales à cette température et une dispersion de l'intensité $\Delta\rho_{\text{max}}$ et du produit $e \cdot \Delta\rho_{\text{max}}$ (Tableau I). Ceci est probablement corrélé à l'évolution de la structure des films avec l'épaisseur. Cependant, la position des minima d'autoépitaxie est invariable, montrant que le mécanisme de diffusion superficielle reste inchangé bien que la taille latérale des terrasses soit probablement modifiée par le recuit.

Par contre, pour les films réalisés en autoépitaxie à $+145^\circ\text{C}$, les résultats en fonction de l'épaisseur deviennent interprétables dans le cadre de la théorie de l'effet dimensionnel classique ($e \cdot \Delta\rho_{\text{max}} = \text{Cte}$, Tableau I).

En effet, suivant la théorie de Fuchs-Sondheimer [11], on peut exprimer la résistivité électrique d'un film mince d'épaisseur e suivant une formule approchée :

$$\rho = \rho_m \left(1 + \frac{3}{8} (1 - p) \frac{l_m}{e} \right) \quad (1)$$

l_m est le libre parcours moyen des électrons de conduction et ρ_m la résistivité du métal massif de même structure que la couche; les effets de surface sont pris en compte par le paramètre p : $p = 1$, les électrons sont réfléchis spéculairement, $p = 0$, ils sont diffusés au hasard lors des collisions avec les surfaces.

Suivant cette expression, la variation de résistivité enregistrée $\Delta\rho_{\text{max}}$ est directement liée à la variation du coefficient p ; pour une même surface initiale (p identique) et une même densité de défauts superficiels ($\Delta\rho$ constant), l'influence de l'épaisseur sera bien traduite par une loi $e \cdot \Delta\rho = \text{Cte}$ si le produit $\rho_m l_m$ est constant.

Comme pour les films d'or précédemment étudiés [4], il apparaît donc que, quelles que soient les conditions de fabrication sous bon vide, les surfaces des films de bismuth sont largement spéculaires vis-à-vis des porteurs ($\Delta\rho_{\text{max}}$ est toujours grand). De plus pour les films réalisés en autoépitaxie il sera possible, par simulation des courbes de résistivité en fonction de

l'épaisseur tout en maintenant la structure constante, d'obtenir les paramètres ρ_m , l_m et p de l'équation (1).

4. Conclusion. — Les expériences décrites ici montrent la nécessité d'un contrôle de la structure des films de bismuth en fonction des conditions de fabrication afin de pouvoir interpréter des résultats expérimentaux dépendant de l'épaisseur. En particulier, elles posent le problème des résultats très divergents concernant l'effet de taille quantique, problème que nous nous

proposons d'étudier en relation avec la structure des films. Nous avons montré qu'indépendamment de la structure des films, les surfaces étaient initialement largement spéculaires vis-à-vis des électrons de conduction et qu'à partir des oscillations de la résistivité électrique en fonction de l'épaisseur du film superficiel on pouvait suivre le mécanisme de croissance autoépitaxiale que nous nous proposons de simuler en prenant en compte la condensation d'adatoms et la diffusion superficielle.

Bibliographie

- [1] NEVOT, L. et CROCE, P., *J. Appl. Crystallogr.* (1975) 8-304.
- [2] LE TRAON, J. Y. et COMBET, H. A., *J. Physique* **30** (1969) 419.
- [3] BARNA, A. et coll., *Thin Solid Films* **36** (1976) 75.
- [4] CHAUVINEAU, J. P. et PARISET, C., *Surf. Sci.* **36** (1973) 155.
- [5] NEUMAN, M. R. et KO, W. H., *J. Appl. Phys.* **37** (1966) 3327.
- [6] BORZYAK, P. G., VATAMANYUK, V. I., KULYUPIN, Yu. A. et CHUMAK, A. A., *Phys. Status Solidi, a* **20** (1973) 359.
- [7] HOFFMANN, R. A. et FRANCKL, D. R., *Phys. Rev. B* **3** (1971) 1825.
- [8] MICHON, P., *Thin Solid Films* **16** (1973) 335.
- [9] KOMNIK, Yu. F. et ANDRIEVSKY, V. V., *Thin Solid Films* **42** (1977) 1.
- [10] CHAUVINEAU, J. P. et PARISET, C., *J. Physique* **37** (1976) 1325.
- [11] SONDHEIMER, E. H., *Adv. Phys.* **1** (1952) 1.