

- /8/ Czanderna, A.W., B.W. Brennan, E.G. Clark jr. : Effect of Water Vapor Exposure on the Epitaxy of Copper Films on Sodium Chloride, phys. stat. sol. (a) 8(1971)K75-K79
- /9/ Möllenstedt, G., P. Gentsch: Einige Elektronen-Interferenz-Erscheinungen im JSEM 200, in: Seminarbericht 200 kV Elektronenmikroskopie im Rasterverfahren, S. 180-192, Hrsg. Firma Kontron GmbH, D-8057 Eching, 1974
- /10/ Möllenstedt, G. : Messungen an den Interferenzerscheinungen im konvergenten Elektronenbündel, Ann. Physik (5) 40(1941)39-65
- /11/ Chambers, A., M. Prutton: Improved epitaxy of nickel on rocksalt substrates due to electron bombardment, Thin Solid Films 1(1967)235-239
- /12/ Baltz, A.: Influence of Vacuum Conditions on Epitaxially Grown Permalloy Films, J. Appl. Phys. 34(1963)1575-1580
- /13/ Brunner, M., H.J. Kohl, H. Niedrig: Großwinkel-Elektronen-Channeling-Diagramme und ihr Temperaturverhalten, BEDO 8(1975)221-230
Brunner, M., H.J. Kohl, H. Niedrig: Großwinkel-Elektronen-Channeling-Diagramme zur Untersuchung epitaktisch hergestellter Schichten, Optik 49(1978)477-485
- /14/ Harsdorff, M.: Meßverfahren zur Bestimmung der Kristallit-Verkippung in dünnen Aufdampfschichten, Z. Naturf. 22a(1967)901-904
- /15/ Ackermann, I.: Beobachtungen an dynamischen Interferenzerscheinungen im konvergenten Elektronenbündel I, Ann. Physik (6) 2(1948)19-40
- /16/ Harsdorff, M.: Einfluß der Gasadsorption auf die Epitaxie dünner Metallschichten, Z. Naturf. 23a(1968)1059-1067
- /17/ Fritz, U., R. Schwarzer: Erhöhung des Kontrastes und der Bildhelligkeit im Photoemissions-Elektronenmikroskop durch Gasbelegungen auf Kupfer, BEDO 10(1977)745-764

Beitr. elektronenmikroskop. Direktabb. Oberfl. 10 (1977)

Robert Schwarzer

Transmissions-Kikuchi-Diagramme und Aufnahmen im konvergenten Elektronenbündel an epitaktisch aufgedampften Kupferschichten

Vorgetragen auf dem 10. Kolloquium des Arbeitskreises für Elektronenmikroskopische Direktabbildung und Analyse von Oberflächen (EDO) (4. bis 9. September 1977 in Münster)

Abstract: TRANSMISSION KIKUCHI DIAGRAMS AND CONVERGENT BEAM DIFFRACTION PATTERNS OF EPITAXIALLY EVAPORATED COPPER LAYERS

High-grade single crystal layers are produced by evaporating high purity (> 99,999%) copper on freshly cleaved (100) NaCl faces in vacuum of 10^{-3} Pa at a deposition rate of 1 nm/sec. The electron diffraction patterns of self-supporting films 90-250 nm in thickness show sharp Kikuchi lines for specimen areas more than 2 μm in diameter if during evaporation the substrates are maintained at temperatures between 300 and 380 °C for rocksalt cleaved in air, or between 220 and 250 °C for rocksalt cleaved under high vacuum. Kossel-Möllenstedt patterns were taken at 200 kV acceleration voltage, a probe diameter of 130 nm, and an aperture of $1.5 \cdot 10^{-2}$ rad. Values for foil thickness obtained from Kossel-Möllenstedt patterns and Michelson interference measurements are in good agreement.

Kurzfassung: Schichten hoher Einkristallgüte wurden durch Aufdampfen von 99,999% reinem Kupfer auf frisch gespaltene (100)-NaCl-Flächen bei einem Vakuum von 10^{-3} Pa und einer Aufdampftrate von 1 nm/s hergestellt. Die Elektronen-Beugungsdiagramme freitragender, 90 bis 250 nm dicker Filme zeigen scharfe Kikuchi-Linien für Objektbereiche von über 2 μm Durchmesser, wenn während der Bedampfung die Substrate auf Temperaturen zwischen 300 und 380 °C für an Luft gespaltenes Steinsalz, oder zwischen 220 und 250 °C für im Vakuum gespaltenes Steinsalz gehalten werden. Kossel-Möllenstedt-Diagramme wurden bei 200 kV Beschleunigungsspannung, 130 nm SONDENDURCHMESSER und einer Apertur von $1,5 \cdot 10^{-2}$ rad aufgenommen. Die aus Kossel-Möllenstedt-Diagrammen berechneten Dicken der Schichten stimmen gut mit Meßwerten im Michelson-Interferenzmikroskop überein.

Anschrift des Verfassers:

Dr. Robert Schwarzer, Institut für Angewandte Physik der Universität, Auf der Morgenstelle 12, D-7400 Tübingen

1. Einleitung: Seit der Arbeit von L. Brück /1/ erschienen zahlreiche Veröffentlichungen zur Epitaxie von Metallaufdampfschichten auf Alkalihalogenid-Substraten. Die Ergebnisse sind nicht frei von Widersprüchen. Eine Klärung der Vorgänge beim epitaktischen Kristallwachstum dürften erst Untersuchungen unter UHV-Bedingungen bringen. Es sei auf die zusammenfassenden Artikel von Pashley /2, 3/, Matthews /4/ und Grünbaum /5/ verwiesen. Durch Aufdampfen hergestellte Einkristallfilme sind für Untersuchungen im Elektronenmikroskop besonders geeignet. Es entstehen großflächige Einkristalle konstanter Dicke, die sich in weiten Grenzen frei wählen läßt. Der präparative Aufwand ist gering. Dagegen kommen in der Natur nur wenige Einkristalle bereits in Form durchstrahlbarer Filme vor oder lassen sich durch Spalten hinreichend dünn präparieren. Von massiven Einkristallen abgetrennte und anschließend mechanisch, elektrolytisch oder durch Ionenbeschuß gedünnte Objekte zeigen häufig einen keilförmigen Dickenverlauf an den durchstrahlbaren Rändern der "Fenster". Sie sind daher z.B. für Untersuchungen im konvergen-ten Elektronenbündel nur schwer zu verwenden.

2. Versuchsaufbau und Präparation der Filme: Die Epitaxieschichten wurden in einer konventionellen Hochvakuum-Aufdampfanlage hergestellt. Mit einer Öldiffusionspumpe von 500 l/s Saugvermögen wurde ein Enddruck von 10^{-3} Pa erreicht. Als Substrate dienten quaderförmige NaCl-Einkristalle. Die Steinsalzsubstrate wurden in Petrischalen gelagert. Zur Erhöhung der Luftfeuchtigkeit wurden die Deckel mit einigen Tropfen Wasser benetzt. Die Spaltflächen hatten eine Größe von etwa 1 cm^2 und befanden sich 12 cm über dem Aufdampfschiffchen. Mit einer Widerstandsheizung und einem Thermolement konnte die Substrattemperatur auf $\pm 5^\circ\text{C}$ eingestellt werden. Unterhalb der Substratoberfläche befand sich in 3 mm Entfernung eine Düse zum Einlassen feuchter Luft. Als Aufdampfputz diente 99,999% reines Kupfer, das aus einem Wolframschiffchen verdampft wurde. Die Aufdampftrate wurde mit einem Schwingquarz-Schichtdickenmeßgerät auf 1 nm/s eingestellt. Die Dicken der abgelösten Schichten wurden zusätzlich mit einem Interferenzmikroskop nach Michelson gemessen. Sie lagen zwischen 90 und 250 nm. Nach der Bedampfung wurden die Substrate zur Vermeidung einer Oxidation der Kupferschicht noch im Vakuum auf Zimmertemperatur abgekühlt. Der Kupferfilm wurde in Quadrate von 2 mm Kantenlänge geritzt, und das Substrat in eine Petrischale gesetzt. Dann wurde destilliertes Wasser bis an die Oberkante des Steinsalzes eingelassen. Beim Auflösen des Salzsubstrats schiebt sich das Wasser unter die Epitaxieschicht und hebt diese ohne erkennbare Verformung ab. Die auf der Wasseroberfläche schwimmenden Kupferquadrate wurden mittels einer Öse von 3 mm Durchmesser auf dem eingefangenen Wassertropfen abgehoben und auf geätzte Objektträgernetze von 30 μm Maschenweite gesetzt. Die Trägernetze lagen auf Filterpapier, das zur Senkung der Oberflächenspannung mit Wasser und Alkohol angefeuchtet war. Die Filme spannten sich ohne Rißbildung über die Netze. Die freitragend präparierten Filme wurden nicht getempert und in einem Zeiss Elektronenmikroskop EM 9 bei 60 kV Beschleunigungsspannung untersucht. Der zum Beugungsbild beitragende Objektbereich wurde mittels einer Feinbereichsblende auf 2 μm im Durchmesser beschränkt.

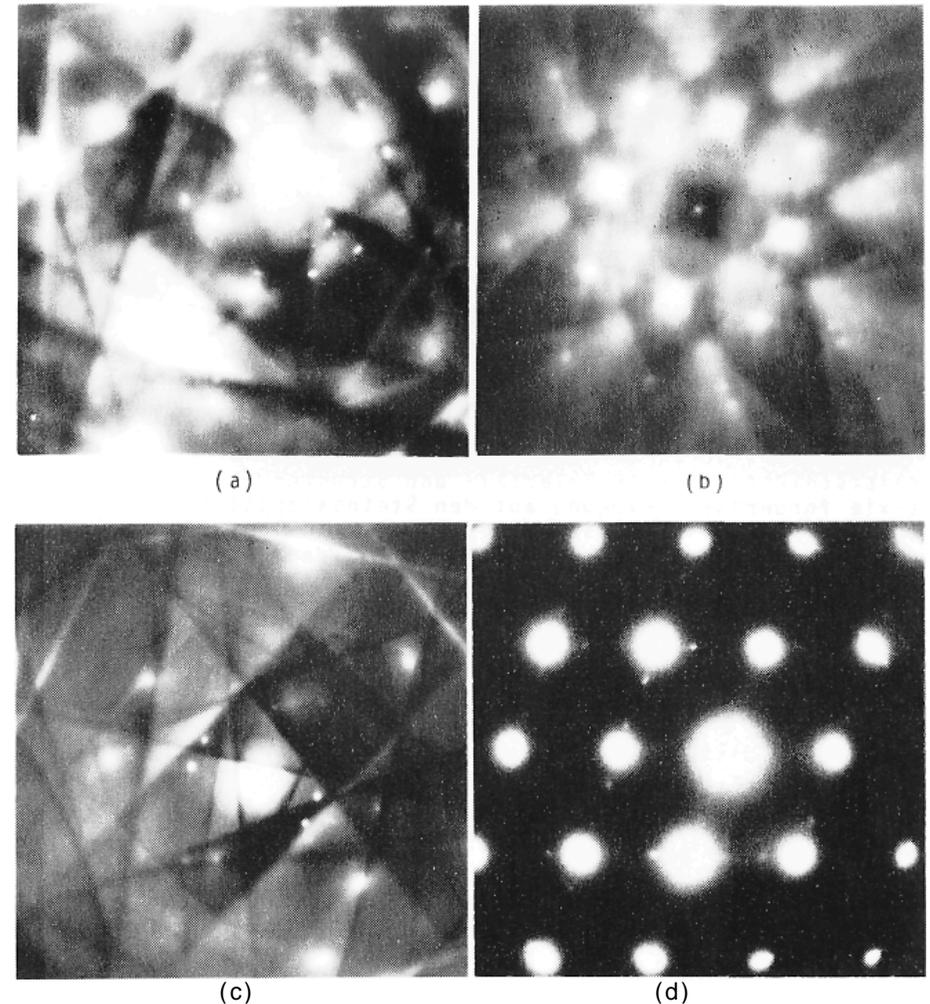
3. Transmissions-Kikuchi-Diagramme an Kupfer-Epitaxieschichten: In einer ersten Versuchsreihe wurden die Substrate unmittelbar vor dem Bedampfen an Luft gespalten, bereits während des Evakuierens auf die jeweilige Temperatur gebracht und dann bedampft. Bei einer Substrattemperatur von 240°C treten punktförmige Braggreflexe auf. Sie sind von stern- und kreuzförmig angeordneten Satelliten begleitet. Diese weisen auf eine ausgeprägte Zwillingstruktur hin /3, 6/. Bei 290°C erscheinen Kikuchi-Bänder, die sich bei 350°C (Fig. 1a) in voller Schärfe entfalten und auf einen Einkristall hoher Güte hinweisen. Wird die Substrattemperatur während des Bedampfens höher gewählt, so treten die Kikuchi-Systeme immer mehr zurück, bis man bei 450°C nur noch ein scharfes Punktdiagramm erhält. Wird das Steinsalz im Hochvakuum gespalten, so stellt sich die Epitaxie bereits bei tieferen Temperaturen ein /6, 7/. Eine niedrige Substrattemperatur ist wünschenswert, da dann die Aufdampfschicht, beim Abkühlen infolge unterschiedlicher Wärmeausdehnung von Film und Substrat weniger stark belastet wird. In einer zweiten Versuchsreihe wurde das Steinsalz nach Erreichen der gewünschten Temperatur im Vakuum bei $5 \cdot 10^{-3}$ Pa gespalten und nach einer Wartezeit von 3 min bedampft. Für 130°C Substrattemperatur ergibt sich ein ausgeprägtes Texturdiagramm, das bis 200°C in ein scharfes Punktdiagramm zur $\langle 100 \rangle$ -Orientierung übergeht. Für 230°C (Fig. 1b) treten Kikuchisysteme auf. Ab 280°C stellt man neben verbreiterten Punktreflexen mit kreuzförmigen Begleitern eine zunehmende Textur fest. Sehr gute Epitaxieschichten erhält man auf vakuumgespaltenen Steinsalzsubstraten nur in dem schmalen Temperaturbereich von 220 bis 250°C . Für an Luft gespalte Substrate reicht der Bereich von 300 bis 380°C . Bei im Vakuum hergestellten Spaltflächen reagiert die Epitaxie empfindlich auf die Wartezeit zwischen Spalten und Bedampfen. Setzt die Bedampfung bereits vor dem Spalten ein, so daß die frische Spaltfläche bereits unmittelbar nach der Spaltung belegt wird, entstehen polykristalline Filme. Offenbar muß nach dem Spalten erst eine für die Epitaxie förderliche Adsorptionsschicht aufwachsen. Sie bildet sich möglicherweise aus Wasser, das aus Inklusionen im Kristall stammen könnte. Damit würde auch erklärt, warum gute Epitaxieschichten erst nach einer längeren Lagerung der Steinsalzsubstrate an feuchter Atmosphäre erhalten wurden, falls dieselben Substrate bereits während einer vorangegangenen Bedampfung im Vakuum aufgeheizt worden waren. Werden die Substrate gespalten, auf Temperatur gehalten und z.B. erst nach 60 min bedampft, so fehlen die Kikuchisysteme im Beugungsbild. An Luft gespalte Substrate sollten möglichst umgehend abgepumpt und bedampft werden. Der günstige Einfluß von Wasser auf die Epitaxie auf Steinsalz ist aus der Literatur /8/ bekannt. Es liegt nahe, bis zur Bedampfung den Partialdruck von Wasser im Raum vor der Spaltfläche künstlich zu erhöhen. Dazu wurde durch eine Düse am Kristallspalter wasserdampfgesättigte Luft aus einer Spülflasche über die frisch hergestellte Spaltfläche geleitet. Mit einem Dosierventil wurde der Gesamtdruck in der Aufdampfanlage auf $5 \cdot 10^{-2}$ Pa eingestellt. Unmittelbar vor der Bedampfung wurde das Dosierventil geschlossen, da andernfalls die Kupfer-Aufdampfschicht zu oxidieren beginnt. In dieser Versuchsreihe wurden die Substrate bei der vorher gefundenen optimalen Temperatur von 230°C

im Vakuum gespalten und bedampft. Schon nach einer Spüldauer von 3 min zwischen Spalten und Aufdampfen sind die Kikuchilinen wesentlich schärfer (Fig. 1c) als in den Versuchen ohne Spülung. Selbst nach einer Spüldauer von 60 min erhält man noch ein Kikuchisystem von bemerkenswerter Schärfe. Ohne Spülung hingegen tritt nur ein Punktdiagramm auf. Damit wird deutlich, daß Wasser eine große Rolle für die Epitaxie auf Steinsalzspaltflächen spielt.

4. Andere Orientierungen der Epitaxieschicht: Gelegentlich wuchs auf den (100)-Substraten die Epitaxieschicht nicht in der $\langle 100 \rangle$ -sondern in der $\langle 110 \rangle$ -Orientierung auf, wie Figur 1 d zeigt. Diese Orientierung stellt sich bei den optimalen Substrattemperaturen ein, wenn mit hohen Raten von über 10 nm/s aufgedampft wird. Die Ergebnisse sind jedoch nicht reproduzierbar.

5. Beugung im konvergenten Elektronenbündel: Die Kristallgüte der unter optimalen Bedingungen hergestellten Epitaxieschichten reicht für Kossel-Möllenstedt-Aufnahmen aus, wie Figur 2 demonstriert. Das Diagramm zeigt einen (220)-Reflex an einer Kupfer-Epitaxieschicht von 100 nm Dicke. Die Aufnahme wurde in Durchstrahlung bei 200 kV in einem JEOL SEM 200 hergestellt. Die Sonde im Objekt hatte einen Durchmesser von 130 nm und einen Öffnungswinkel von $1,5 \cdot 10^{-2}$ rad. Noch feinere Sonden ermöglichen Kossel-Möllenstedt-Diagramme auch an weniger gut ausgebildeten Einkristallen /9/. Der hier gewählte relativ große Sondendurchmesser demonstriert jedoch erneut die Güte der einkristallinen Epitaxieschichten über einen größeren Objektbereich. Ferner wächst die Kontamination bei Verwendung eines größeren Sondendurchmessers weniger schnell auf, was eine längere Beobachtungszeit des Diagramms bei voller Schärfe ermöglicht. Aus den Abständen der Nebenstreifen der Kikuchilinen im konvergenten Bündel wurden nach einem früher beschriebenen Verfahren /10/ die Schichtdicken berechnet. Sie stimmen gut mit den im Interferenzmikroskop nach Michelson gemessenen Werten überein.

6. Diskussion: In der Literatur finden sich nur wenige Hinweise auf Kikuchi-Diagramme an freitragend präparierten Epitaxieschichten /7, 11, 12/, während das Auftreten von Kikuchidiagrammen /2/ und Elektronen-Channeling-Diagrammen /13/ auf eine sehr hohe Güte nicht abgelöster Epitaxieschichten schließen läßt. Möglicherweise erleiden ursprünglich perfekte Schichten bei einer unsachgemäßen Präparation zu freitragenden Filmen eine starke Schädigung der Einkristallstruktur. Werden beispielsweise die Schichten wie meist üblich durch schräges Eintauchen des Steinsalzsubstrats in Wasser abgeschwemmt und mit Trägernetzchen aufgefischt, so neigen die Filme zur Faltenbildung, wie Figur 3a an den Scheinstrukturen erkennen läßt. Wegen des gewellten Objektbereichs können keine scharfen Kikuchi-Diagramme erwartet werden. Das hier beschriebene Präparationsverfahren hingegen führt zu großflächig planen Filmen, wie die Übersichtsaufnahme im Hellfeld (Fig. 3b) zeigt. Die diagonal über das Bild verlaufenden dünnen Linien stellen Spaltstufen des NaCl-Substrats dar, die durch das Bedampfen dekoriert wurden. Die Güte der Epitaxieschichten wird nach /7/ häufig nach dem sogenannten Orientierungsgrad R beurteilt ($R = 100\%$ für Punktdiagramm, $R = 0\%$ für Debye-Scherrer-Diagramm, Zwischenwerte durch



Figur 1

Kupfer-Epitaxieschicht in der Transmissions-Elektronenbeugung bei 60 kV, Durchmesser des beugenden Objektbereichs $2 \mu\text{m}$
 (a) Steinsalz an Luft gespalten, Substrattemperatur $350 \text{ }^\circ\text{C}$
 (b) Steinsalz im Hochvakuum gespalten, Substrattemperatur $230 \text{ }^\circ\text{C}$
 (c) wie (b), jedoch 3 min mit Wasserdampf gespült
 (d) $\langle 110 \rangle$ -Orientierung der Epitaxieschicht

Epitaxial copper layers in transmission electron diffraction at 60 kV, diameter of selected area $2 \mu\text{m}$
 (a) rocksalt cleaved in air, substrate temperature $350 \text{ }^\circ\text{C}$
 (b) rocksalt cleaved under high vacuum at $230 \text{ }^\circ\text{C}$
 (c) same as (b) after exposure to water vapour for 3 min
 (d) $\langle 110 \rangle$ oriented epitaxial layer.

Abschätzen der Intensitätsverhältnisse von Punkt- und Ringsystem im auftretenden Beugungsbild). Diese Angabe kann nur als Hinweis für das Einsetzen der Epitaxie dienen, da selbst Schichten, deren Kristallite um mehrere Grad verkippt sind, scharfe Punktdiagramme liefern können /14/. Die Angabe des zur Beugung beitragenden Bereichs ist unerlässlich.

Ein erheblich schärferes Kriterium für die Güte und ebene Beschaffenheit des Einkristalls stellt das Auftreten von Kikuchi- und Kossel-Möllenstedt-Diagrammen dar /15/. Geringe Verkippungen der Kristallite oder eine Verbeulung der Schicht in dem zur Beugung beitragenden Objektbereich führt zu einer entsprechenden Verbreiterung der Kikuchi-Linien. Eine Abschätzung nach /2/ für die Kupfer-Epitaxieschichten, die unter den als optimal gefundenen Bedingungen hergestellt wurden (Fig. 1c), ergibt eine maximale Fehlorientierung der Kristallite $<3^\circ$ über einen beugenden Bereich von $2\ \mu\text{m}$ im Durchmesser. Im Vergleich dazu wiesen unter ähnlichen Bedingungen hergestellte Kupfer-Epitaxieschichten /16/ eine Kristallitverkipfung von 4° bis 10° auf.

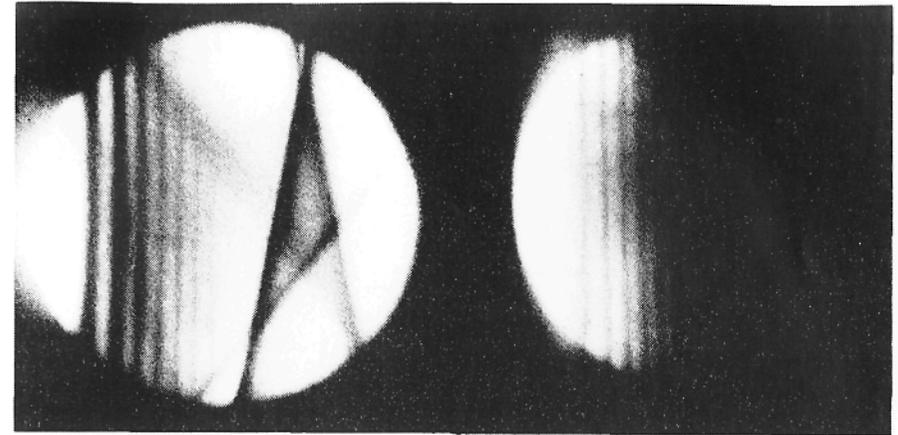
Zur Klärung der Vorgänge beim einkristallinen Aufwachsen der Aufdampfschicht ist eine Material- und Strukturanalyse der die Epitaxie fördernden Belegung auf den Steinsalzspaltflächen von besonderem Interesse. Diese Untersuchungen sollen unter reinen Ausgangsbedingungen im UHV durchgeführt werden. Nach dem hier beschriebenen Verfahren in einem Emissions-Elektronenmikroskop mit einem Enddruck $p \leq 10^{-5}$ Pa hergestellte Kupfer-Epitaxieschichten /17/ zeigten ebenfalls scharfe Kikuchi-Diagramme in der Transmissions-Elektronenbeugung.

Danksagung

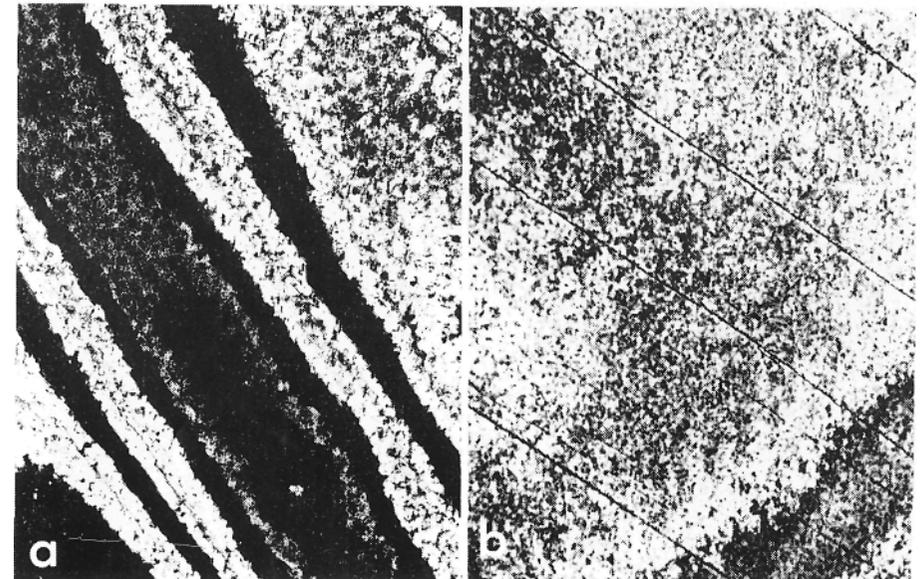
Herrn Prof. Dr. G. Möllenstedt danke ich für die Förderung und für wertvolle Diskussionen. Besonders gedankt sei der Firma Kontron GmbH für die Bereitstellung des in ihren Gastlabor in D-8057 Eching stehenden JEOL SEM 200. Dadurch wurde die Untersuchung der Epitaxieschichten im konvergenten Elektronenbündel ermöglicht.

Literatur

- /1/ Brück, L.: Die Struktur dünner auf Steinsalz aufgedampfter Metallschichten, Ann. Physik (5) **26**(1936) 233-257
- /2/ Pashley, D.W.: The Study of Epitaxy in Thin Surface Films, Adv. Physics **5**(1956)173-210
- /3/ Pashley, D.W.: The Nucleation, Growth, Structure and Epitaxy of Thin Surface Films, Adv. Physics **14**(1965)327-416
- /4/ Matthews, J.V.: in: Physics of Thin Films, Vol. 4, p. 137 Eds. Hass, G. und R.E. Thun, Academic Press, New York 1967
- /5/ Grünbaum, K.: Epitaxial growth of metal single-crystal films, Vacuum **24**(1974)153-164
- /6/ Jaunet, J. C. Sella: Epitaxie des métaux cubiques sur halogénures alcalins clivés sous vide, Bull. Soc. franç. Minér. Crist. **87**(1964)393-411
- /7/ Ino, Sh., D. Watanabe, Sh. Ogawa: Epitaxial Growth of Metals on Rocksalt Faces Cleaved in Vacuum. I, J. Phys. Soc. Japan **19**(1964)881-891



Figur 2
Kossel-Möllenstedt-Diagramm an einer Kupfer-Epitaxieschicht
Kossel-Möllenstedt pattern of an epitaxial copper layer



Figur 3
Hellfeldabbildung einer Kupfer-Epitaxieschicht
(a) gewellte Schicht nach üblichem Abschwemmverfahren
(b) plane Schicht nach spezieller Präparation

Bright-field image of an epitaxial copper layer
(a) corrugated layer after usual stripping procedure
(b) flat layer after special preparation