

Kapitel 3

Experimentelle Durchführung

Nachfolgend soll eine kurze Beschreibung des apparativen Aufbaus der verwendeten Präparationseinheiten zur Schichtabscheidung sowie der integrierten Analyseeinheiten gegeben werden. Des Weiteren werden anfangs die Präparationsmethoden der einzelnen verwendeten Substrate beschrieben.

3.1 Substratpräparation

3.1.1 Schichtgittersubstrate

Die verwendeten Schichtgitterkristalle GaSe und InSe wurden von A. Chevy am *Laboratoire de Physique des Milieux Condensés, Univ. P.M. Curie, Paris* über chemischen Gasphasentransport (CVT, chemical vapor transport) gezüchtet. HOPG-Kristalle sind kommerziell in Form ca. 2cm^2 großer und ca. 0.5cm dicker Kristalle erhältlich.

Aufgrund der nur geringen van der Waals-artigen Bindungskräfte zwischen den einzelnen Schichtgitterlagen lassen sich die Kristalle sehr leicht entlang der (0001)-Ebenen spalten. Die Präparation sauberer Oberflächen erfolgt dabei oft im UHV durch Abscheren von aufgeklebten Spaltblechen (s.u.). Hierbei stellt die geringe Temperaturbeständigkeit des Silber-Epoxy-Klebers, mit dessen Hilfe die Substrate auf den Probenhalter geklebt werden müssen, ein Problem dar. Der Kleber ist nur bedingt temperaturbeständig, so dass die Substrate nicht auf die für epitaktisches Wachstum nötige Temperatur geheizt werden können. Es hat sich im Verlauf dieser Arbeit jedoch gezeigt, dass die Spaltung der Kristalle an Luft, gefolgt von einem Temperschnitt im UHV zu vergleichbaren Ergebnissen hinsichtlich der Oberflächengüte führt. Dabei erfolgt der Spaltvorgang nach der in Abbildung 3.1 dargestellten Methode.

Mit Hilfe einer Rasierklinge werden am Rand des Schichtgitterkristalls einige Schichtgitterlagen angehoben. Der so abstehende Teil des Substrates wird vorsichtig mit einer Pinzette gefasst. Unter gleichzeitiger Fixierung des Schichtgitterkristalls wird das Substrat dann vom restlichen Kristall abgehoben. Die innere, frisch gespaltene Oberfläche des abgehob-

benen Schichtgitterstücks ist die zu verwendende Substratoberfläche und kann mit der Rasierklinge auf die gewünschte Größe zurechtgeschnitten werden. Wichtig ist, während des Spaltvorgangs die frisch abgehobene Oberfläche nicht zu berühren und so unnötige Kontaminationen aufzubringen. Das Substrat sollte nach der Luftspaltung unmittelbar in die UHV-Kammer transferiert werden, um die Menge an physisorbierten Kontaminationen gering zu halten.

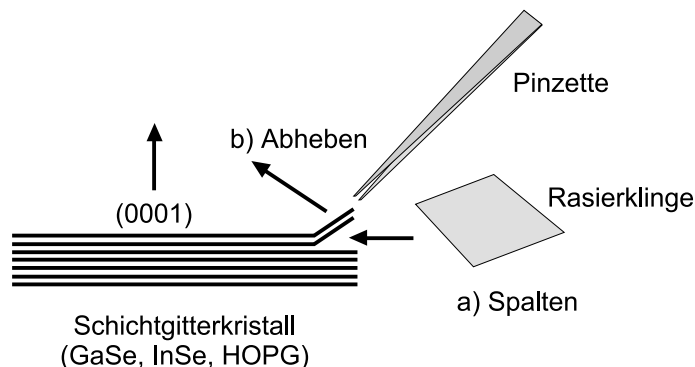


Abbildung 3.1: Schema der Substratpräparation. Mittels einer Rasierklinge werden mehrere Schichtgitterlagen am Rand des Substratkristalls angehoben. Der so abstehende Teil des Substrates wird mit einer Pinzette gefasst und das Substrat vom Kristall abgehoben.

Die Fixierung der Substrate auf den Probenhaltern erfolgt nach der in Abbildung 3.2(a) abgebildeten Methode. Dabei wird das Substrat mit Hilfe einer aufgeschraubten Maske aus dünnem Tantal-Blech ($d \approx 0,5 \text{ mm}$) auf den Probenhalter gedrückt. Die Herstellung der Maskenöffnung erfolgt mit Hilfe eines gewöhnlichen Bürolochers. Zu beachten ist, dass alle Teile des Probenhalters vor dem Transfer in die UHV-Kammer bzw. der Montage des Substrates mittels organischer Lösungsmittel im Ultraschallbad sorgfältig entfettet und gereinigt werden. Die frisch eingeschleusten Substrate zeigen bereits eine scharfe 1×1 -Struktur im LEED und keine mit XPS messbare Oberflächenkontamination. Jedoch wird durch einen Tempersschritt im UHV ($T_S \approx 300^\circ \text{C}$ für $t \approx 30 \text{ min}$) eine geringe Bindungsenergieverschiebung im XPS bzw. UPS beobachtet. Dies ist darauf zurückzuführen, dass geringe, physisorbierte Mengen an Kontaminationen auf der Substratoberfläche nach der Luftspaltung vorhanden sind, die bereits zu einer messbaren Bandverbiegung führen.

Für einige Experimente erfolgte die Präparation der Substrate durch eine UHV-Spaltung der Substrate. Dabei wird, wie in Abbildung 3.2(b) dargestellt, das Substrat mittels eines Silber-Epoxy-Klebers auf dem Probenhalter fixiert. Nach Aushärtung des Klebers wird ein dünnes, L-förmig gebogenes Spaltblech ebenfalls mit Silber-Epoxy-Kleber auf die Substratoberfläche aufgebracht. Nach gründlicher Aushärtung des Klebers im Vakuumofen ($T \approx 100^\circ \text{C}$) wird der Probenhalter in die UHV-Kammer eingeschleust. Dort wird mit Hilfe eines „wobble-sticks“ (ein von außerhalb der Kammer manipulierbarer Greifarm) das Spalt-

blech und damit einige der angeklebten Schichtgitterlagen des Substrates von der Probe abgehoben und so eine frische, unkontaminierte Oberfläche erzeugt.

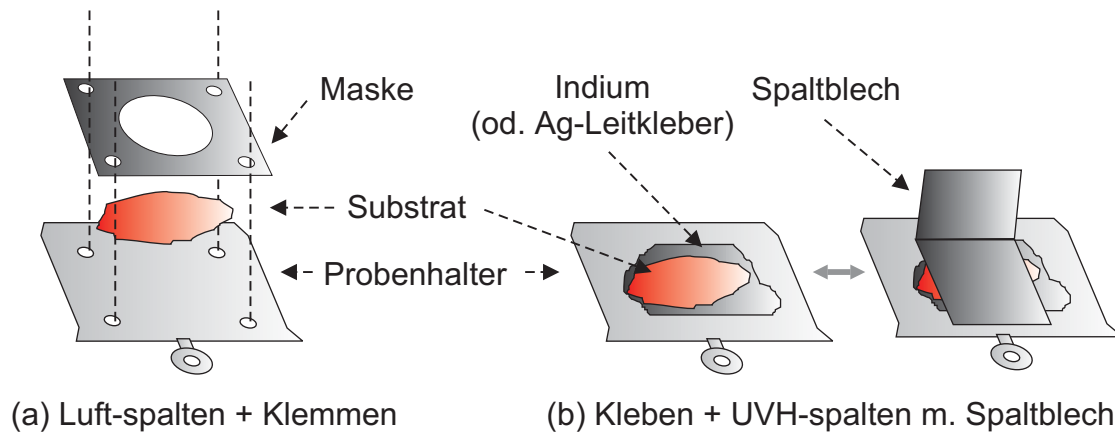


Abbildung 3.2: Schema der Substratmontage. (a) Für Hochtemperatur-Experimente werden die Substrate nach Abbildung 3.1 an Luft gespalten und mit Hilfe einer Lochmaske auf den Probenhalter geklemmt. (b) Für Raumtemperatur-Experimente werden die Schichtgittersubstrate mit Silberleitkleber auf dem Probenhalter fixiert. Ein Spaltblech wird ebenfalls mit Kleber auf der Probenoberfläche angebracht und im UHV abgehoben.

3.1.2 Si(111)-Substrate

Als Substrate für die Nukleationsexperimente auf GaSe-terminiertem Si wurden ca. 1cm^2 große Si-Plättchen aus 1mm dicken, n-dotierten (Dotierung ca. $10^{16}/\text{cm}^3$) Si-Wafern präpariert. Die Wafer sind (111)-orientiert und einseitig auf optische Güte poliert. An der Oberfläche der Substrate ist infolge der Luftlagerung ein natives Siliziumoxid unbekannter Dicke und Zusammensetzung entstanden. Vor Beginn der Experimente wird dieses Oxid durch die in Tabelle 3.1 beschriebene, nasschemische Ätzmethode durch eine dünne SiO_2 -Schicht definierter Dicke und Zusammensetzung ersetzt. Weiterhin dient diese von Shiraki et.al. [192] erstmals beschriebene Ätzprozedur der Entfernung von Kohlenwasserstoffen und anderen störenden Oberflächenverunreinigungen. Nach Einschleusen in die UHV-MBE-Kammer kann mittels der in Kapitel 3.2. beschriebenen Direktheizmethode durch kurzes Heizen auf hohe Temperaturen (so genanntes „flashen“) das Oxid desorbiert werden.

Wichtig bei der Ätzprozedur ist die Benutzung von reinen und frischen Ätz- bzw. Spüllösungen. Weiterhin ist die Berührung des Si-Substrates mit nickelhaltigen Werkzeugen zu vermeiden, da sich Nickel als störende Verunreinigung auf der hochreaktiven $\text{Si}7\times 7$ -Oberfläche ausbreitet.

Die Lagerung der geätzten und frisch oxidierten Si-Substrate erfolgt in Teflon-Halterungen

unter deionisiertem H₂O. Die so gelagerten Wafer-Stücke sind auch über einen Zeitraum von mehreren Tagen bzw. Wochen stabil gegen Aufbau von Verunreinigungen und Zunahme der Oxiddicke. Vor Einschleusen der Proben in die UHV-Kammer werden die Si-Wafer nach Entnahme aus dem Wasserreservoir mit Argon oder Helium trocken geblasen.

1. ENTFETTEN		
a) spülen mit DI-H ₂ O		10 min
b) spülen mit Methanol		5 min
c) kochen in Trichlorethanol		15 min
d) spülen mit Methanol		5 min
e) spülen mit DI-H ₂ O		10 min

2. ENFERNEN VON VERUNREINIGUNGEN		
Saure Ätze:		
a) kochen in HNO ₃	130°C	10 min
b) tauchen in 2.5%HF		15 sec
c) spülen mit DI-H ₂ O		
e) Wiederh. von Schritt a-c bis Oberfläche hydrophob		~3x
Basische Ätze:		
a) kochen in NH ₄ OH:H ₂ O ₂ :H ₂ O (1:1:3)	90°C	10min
b) tauchen in 2.5%HF		15 sec
c) spülen in DI-H ₂ O		

3. ERZEUGEN EINER PASSIVIERENDEN OXIDSCHICHT		
a) kochen in HCl:H ₂ O ₂ :H ₂ O (3:1:1)	90°C	10min
b) spülen und aufbewahren in DI-H ₂ O (Oberfläche hydrophil!)		
c) vor Gebrauch trockenblasen mit He oder N ₂		

Tabelle 3.1: Ätzprozedur zur chemischen Synthese einer SiO₂-passivierten Si(111)-Oberfläche nach Shiraki [192].

3.2 Probensynthese und experimentelle Messungen

Die Probensynthese sowie die Durchführung der in-situ Untersuchungen (XPS, UPS, UHV-AFM/STM, LEED) erfolgten in einer integrierten UHV-Präparations- und Messanordnung, schematisch dargestellt in Abbildung 3.3. Die Anlage setzt sich zusammen aus dem so genannten ESCALAB (ESCALAB MkII, VG) mit einer Präparationskammer sowie der Analysekammer, zwei MBE-Kammern und einer Mikroanalyseeinheit mit UHV-

AFM/STM und PEEM-Einheit (Omicron/Focus).¹

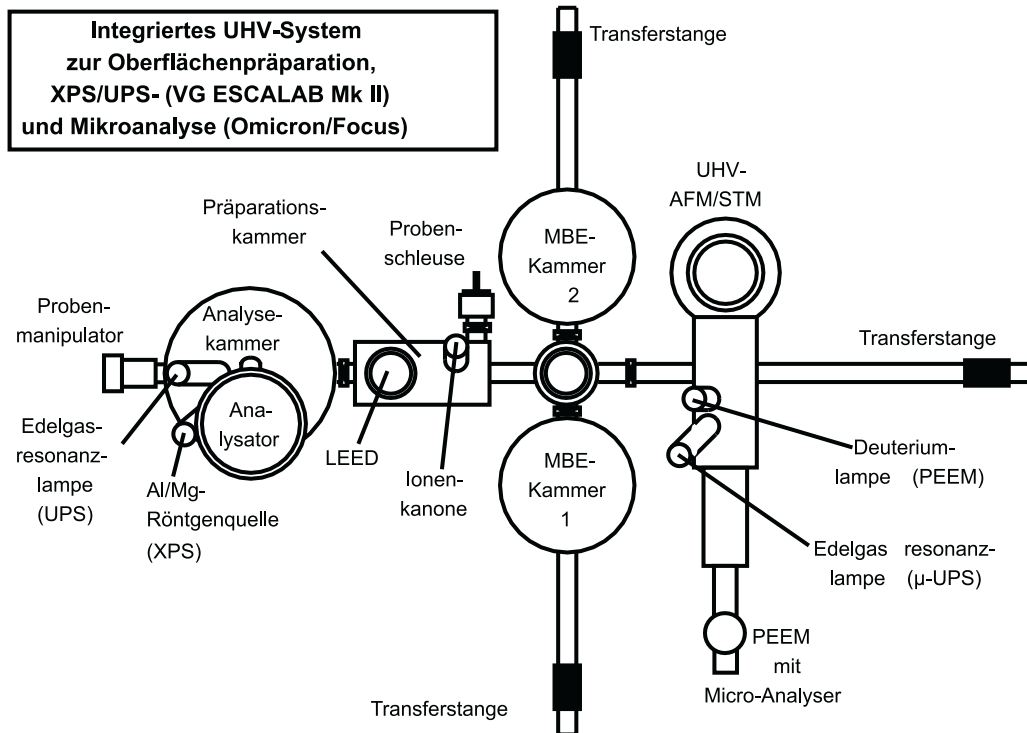


Abbildung 3.3: Schema der experimentellen Versuchsanordnung in ihrer aktuellen Konfiguration (Stand: November 2001), bestehend aus Messkammer mit UPS, XPS, Sputter-Gun, der Präparationskammer mit LEED-Einheit und Probenschleuse, zwei MBE-Kammern zur Probensynthese sowie dem UHV-AFM/STM-Aufbau.

Alle Kammern sind über magnetgetriebene Transferstangen verbunden, so dass Proben in-situ, also ohne an Atmosphäre zu gelangen, in den einzelnen Kammern präpariert und analysiert werden können. Die Substrate werden über eine durch eine Kombination von Turbomolekular- und Drehschieberpumpe evakuierbare Schleuse in die Präparationskammer eingeschleust. In der Präparationskammer befindet sich neben der zur strukturellen Oberflächenanalyse eingesetzten LEED-Einheit (VG RFA 640-2) ebenfalls eine Ionenkanone zur zusätzlichen Reinigung bzw. Abtragung der Probenoberfläche (VG AG21, Ar^+ mit max. $E_{kin} \approx 10\text{keV}$). Die Probensynthese erfolgte in einer speziell angefertigten MBE-Kammer, bestückt mit selbst gebauten Effusionszellen, Probenheizung sowie einer Schwingquarz-Apparatur zur Schichtdicken- bzw. Ratenmessung. Die Probenheizung erfolgt über indirekte Heizung sowie zusätzliche Elektronenstoßheizung. Die Substrattemperatur wird dabei über ein seitlich an der Probenaufnahme befestigtes Thermoelement gemessen. Die Kalibrierung der Substrattemperatur erfolgte einmalig durch Abgleich mit

¹PEEM: Photo Emission Electron Microscopy

einem auf der Substratoberfläche befestigten Thermoelement.

Die Probenheizung der im Experiment zum Teil verwendeten Si-Wafer erfolgte über die so genannte „Direktheizmethode“. Dabei wird der Si-Wafer zwischen zwei Kontakten so in eine Halterung gespannt, dass eine angelegte Spannung zu einem Stromfluss durch die Probe führt. Durch den durch die Probe fließenden Elektronenstrom kann die Probe bis auf Temperaturen von über 1000°C erwärmt werden. Die Einzelheiten des experimentellen Aufbaus des Direktheizers finden sich beispielsweise in [167].

Kernstück der verwendeten Mess- und Synthese-Apparatur (ESCALAB MkII, V.G. Scientific) ist die UHV-Analyse-Einheit bestehend aus den Anregungslichtquellen (zweifach differentiell gepumpte He-Resonanzlampe für UPS sowie Mg-, Al-Dualanode für XPS), dem Probenmanipulator, dem Analysator sowie dem Elektronendetektor (einkanaliger Elektronenvervielfacher, „electron multiplier“). Der Analysator ist ein hemisphärischer Kugelanalysator mit einem Sphärensektorwinkel von 150°. Die Photoelektronen werden durch eine Feinbereichsblende, eine Einzel-Linse sowie eine Schlitzblende auf den Eingang des im CAE-Modus betriebenen Analysators gelenkt.

Zusätzlich zur spektroskopischen Analyse besteht seit Kurzem die Möglichkeit der *in situ* Mikrostrukturanalyse mittels eines kombinierten UHV-AFM/STM (Omicron). Die in Abbildung 3.3 dargestellte PEEM-Einheit wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht eingesetzt. Die UHV-Erzeugung in den einzelnen Kammern erfolgt durch eine Kombination von Turbomolekularpumpen und Drehschieberpumpen sowie teilweise zusätzlichen Pumpstufen (Titansublimationspumpe in der Mikroanalysekammer, Ionengetterpumpe in der Analyse-kammer), wodurch im gesamten System Basisdrücke im Bereich von $< 5 \times 10^{-10}$ mbar erzielt werden können.

Ein Teil der experimentellen Untersuchungen erfolgte an Einrichtungen außerhalb des Fachbereichs. Die PE-Beugungsexperimente wurden während eines 4-monatigen USA-Aufenthaltes im Heteroepitaxie-Labor des Fachbereichs Physik der Universität Washington durchgeführt. Zusätzlich wurde Strahlzeit an den Synchrotroneinrichtungen der „Advanced Light Source“ (ALS, Berkeley/CA, USA) sowie bei BESSY I und BESSY II (Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung) zur weiteren Charakterisierung der Proben genutzt.²

²die besonderen Eigenschaften der Synchrotronstrahlung sind in zahlreichen Lehrbüchern beschrieben, siehe z.B. [193]