

**Oberflächen-Elektronenmikroskopie von  
anwendungsrelevanten Materialien für  
heterogene Katalyse, III-V-Heteroepitaxie  
und polykristalline Werkstoffe**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Benjamin Borkenhagen

aus Goslar

genehmigt von der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften  
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung:  
20.08.2012

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>3</b>
2.1	Einrichtungen zur Probenbeschichtung . . . . .	3
2.2	Quarzkristall-Mikrowaage (QCM) . . . . .	3
2.3	Probenheizung . . . . .	4
2.4	Ionenstrahlätzen (IBE) . . . . .	4
2.5	Metallorganische chemische Gasphasenabscheidung (MOCVD) . . . . .	4
2.6	Transfer der GaP/Si(100)-Proben . . . . .	5
2.7	Sekundärelektronenmikroskopie (SEM) . . . . .	5
2.8	Rasterkraftmikroskopie (AFM) . . . . .	6
2.9	Lichtmikroskopie . . . . .	6
2.10	Augerelektronenspektroskopie (AES) . . . . .	6
2.10.1	Konventionelle AES . . . . .	6
2.10.2	Ortsaufgelöste AES . . . . .	7
2.10.3	Raster-Augerelektronen-Abbildung (SAM) . . . . .	7
2.10.4	Quantitative Augerelektronenspektroskopie . . . . .	7
2.11	Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) . . . . .	9
2.12	Niederenergieelektronenmikroskopie (LEEM) . . . . .	9
2.12.1	Prinzip . . . . .	9
2.12.2	Kontraste im LEEM-Bild . . . . .	10
2.12.3	Auflösungsvermögen des LEEM . . . . .	12
2.12.4	Detaillierte Beschreibung des LEEM . . . . .	13
2.12.5	Relativer Rotationswinkel zwischen verschiedenen Bildern . . . . .	13
2.13	Andere Betriebsarten des LEEM . . . . .	15
2.13.1	PEEM . . . . .	15
2.13.2	MEM . . . . .	16
2.13.3	μLEED . . . . .	16
<b>3</b>	<b>Vanadiumoxid auf W(110)</b>	<b>17</b>
3.1	Einleitung . . . . .	17
3.2	Das W(110)-Substrat . . . . .	19
3.3	Chemische Zusammensetzung der Vanadiumoxidschicht . . . . .	21
3.4	Auswertung der Beugungsbilder . . . . .	21
3.4.1	Berechnungen von Überstrukturmatrizen . . . . .	21
3.4.2	Nomenklatur der Beugungsreflexe . . . . .	22
3.4.3	Bestimmung der Überstruktur . . . . .	24
3.4.4	Angabe von kommensuraten Überstrukturmatrizen . . . . .	24
3.4.5	Kommensurate Einheitszellen . . . . .	26
3.5	Das Doppelbeugungsmodell . . . . .	27
3.6	Das Translationsdomänen-Modell . . . . .	27

3.7	Das Domänenwandmodell . . . . .	29
3.8	Übersicht berücksichtigter Interpretationen für Beugungsbilder . . . . .	29
3.9	Beugungsbilder für hexagonale Schichten auf bcc(110)-Kristallen . . . . .	33
3.10	Einfache Überstrukturen von Vanadiumoxid auf W(110) . . . . .	35
3.10.1	(2 × 1)-Überstruktur . . . . .	35
3.10.2	(1 × 1)-Überstruktur . . . . .	37
3.10.3	Hexagonale Schichten . . . . .	39
3.11	Mehrdeutige Überstrukturen von Vanadiumoxid auf W(110) . . . . .	40
3.11.1	Auswahlkriterien der Interpretationen . . . . .	40
3.11.2	Kurdjumov-Sachs-ähnliche Überstrukturen (KS) . . . . .	41
3.11.3	Nishiyama-Wassermann-ähnliche Überstrukturen (NW) . . . . .	52
3.12	Übersicht der Vanadiumoxidschichtstrukturen . . . . .	56
3.12.1	Präparationsmöglichkeiten für Vanadiumoxidschichtstrukturen . . . . .	57
3.12.2	Oberflächen-Phasendiagramm von dünnen Vanadiumoxidschichten auf W(110) . . . . .	60
3.13	Strukturübergänge . . . . .	62
3.13.1	Entstehung einer KS-ähnlichen Überstruktur . . . . .	62
3.13.2	Veränderung der Domänenverteilung in KS-ähnlicher Überstruktur . . . . .	65
3.13.3	Entstehung einer NW-ähnlichen Überstruktur . . . . .	66
3.13.4	Übergang verschiedener KS-ähnlicher Überstrukturen . . . . .	67
3.13.5	Übergang NW-ähnliche Überstruktur ↔ KS-ähnliche Überstruktur . . . . .	71
3.13.6	Übergang hexagonale Überstruktur → KS-ähnliche Überstruktur → NW-ähnliche Überstruktur . . . . .	83
3.14	Vanadiumoxidschichten auf W(110): Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	87
<b>4</b>	<b>III-V-Heteroepitaxie auf Si: Anti-Phasen-Domänen, Grenzflächen und Defekte in GaP/Si(100)</b> . . . . .	<b>89</b>
4.1	Einleitung . . . . .	89
4.2	Präparation von GaP/Si(100) . . . . .	90
4.3	Anti-Phasen-Domänen . . . . .	90
4.4	Schwerpunkt der LEEM-Untersuchungen: Die phosphorreiche GaP(100)-Oberfläche . . . . .	92
4.5	Voraussetzungen und Begrenzungen für zerstörungsfreie Untersuchungen der phosphorreichen GaP-Schicht . . . . .	93
4.5.1	Strukturerhaltender Proben transfer MOCVD → LEEM . . . . .	94
4.5.2	Beschädigung der Oberfläche durch Augerelektrovenspektroskopie . . . . .	95
4.5.3	Beschädigung der Oberfläche durch Heizen der Probe . . . . .	96
4.5.4	Mögliche Beschädigungen der GaP-Oberfläche durch LEEM-Untersuchungen . . . . .	96
4.6	Reguläre Anordnung der Haupt- und Anti-Phasen-Domänen . . . . .	97
4.6.1	Bestimmung der Orientierung des Anstiegs von Substratstufen . . . . .	99
4.6.2	Vergleich zwischen LEEM und TEM . . . . .	101
4.7	Unregelmäßige Verteilungen von Hauptphasendomänen und Anti-Phasen-Domänen . . . . .	102
4.8	Defekte auf der GaP-Oberfläche . . . . .	103
4.8.1	PEEM an Galliumtropfen . . . . .	105
4.9	Großflächige Inspektion der GaP-Schicht . . . . .	106

4.9.1	Bestimmung der Defektkonzentration . . . . .	106
4.9.2	Verbesserung des Kontrastes der Domänenstruktur durch Entfernen von überschüssigem Phosphor . . . . .	107
4.10	Großflächige Unregelmäßigkeiten in der Verteilung der Haupt- und Anti-Phasen-Domänen . . . . .	109
4.11	Bestimmung der lokalen Domänenkonzentration mit LEEM . . . . .	114
4.12	Die stöchiometrische GaP-Oberfläche . . . . .	115
4.13	Die lokal galliumreiche GaP-Oberfläche . . . . .	116
4.14	GaP/Si(100): Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	117
<b>5</b>	<b>Eisen- und Eisen-Nickel-Polykristalle</b>	<b>119</b>
5.1	Einleitung . . . . .	119
5.2	Präparation von polykristallinen Proben . . . . .	121
5.3	Chemische Zusammensetzungen der Oberflächen . . . . .	121
5.3.1	Chemische Zusammensetzung von Eisen-Polykristallen . . . . .	121
5.3.2	Chemische Zusammensetzung von FeNi-Polykristallen . . . . .	122
5.3.3	Nano-Augerelektronenspektroskopie . . . . .	124
	<b>Eisen-Polykristall</b>	<b>127</b>
5.4	Ausrichtung der Kristallitoberflächen: Der Facettenkontrast im LEEM	127
5.5	Oberflächenstrukturen von Fe-Kristalliten . . . . .	128
5.6	Oberflächenorientierungen und Stufen an Korngrenzen . . . . .	135
5.7	Oberflächenoxidation des Fe-Polykristalls . . . . .	137
5.7.1	Kristallitoberfläche während Anfangsstadien der Oxidation . . . . .	137
5.7.2	Oxidierter Kristallitoberflächen . . . . .	140
5.8	Gleitebenen und kohärente Korngrenzen . . . . .	142
5.9	Rekristallisation . . . . .	145
5.9.1	Topographische Strukturen als Ergebnis einer Rekristallisation	146
5.9.2	Vorboten und Nachwirkungen einer schnell ablaufenden Rekristallisation . . . . .	147
5.9.3	Detaillierte Untersuchung einer Rekristallisation . . . . .	150
5.10	Auflösung großflächiger Verunreinigungsinseln . . . . .	156
5.11	Zyklische Segregation und Rückdiffusion . . . . .	159
	<b>Eisen-Nickel-Polykristall</b>	<b>161</b>
5.12	Oberflächentopographie und Kristallographie von FeNi-Polykristallen	161
5.12.1	Identifizierung einfacher Oberflächenorientierungen . . . . .	161
5.12.2	Topographie von Stufen . . . . .	163
5.12.3	Kristallzwillinge . . . . .	166
5.13	Ausscheidungsinseln . . . . .	168
5.14	Übersicht verschiedener Kristallitoberflächen . . . . .	175
5.15	Segregation von Verunreinigungen . . . . .	179
5.15.1	Flächendeckende Segregation von Verunreinigungen . . . . .	179
5.15.2	Desegregationen kompletter Verunreinigungsschichten . . . . .	183
5.15.3	Inselsegregation . . . . .	186
5.15.4	Desegregation von Inseln . . . . .	190
5.15.5	Korngrenzensegregation und Rekristallisation . . . . .	193
5.16	Bewegung kompletter Inseln . . . . .	198
5.17	Kristallitspezifische (De-)Segregationen . . . . .	201
5.18	Ostwald-Reifung . . . . .	204
5.19	Vergleich mit weiteren Messmethoden . . . . .	210

5.19.1	Lichtmikroskopie, AFM und LEEM . . . . .	210
5.19.2	Vergleich der mit AFM, SEM, SAM und LEEM aufgenom- menen Bilder von Ausscheidungsinseln . . . . .	212
5.20	Fe- und FeNi-Polykristalle: Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	217
<b>6</b>	<b>Übersicht der Zusammenfassungen</b>	<b>219</b>
<b>A</b>	<b>Schichtdicke von Vanadium und Vanadiumoxid auf W(110)</b>	<b>221</b>
A.1	Kalibration für die Schichtdickenbestimmung . . . . .	221
A.2	Bestätigung des Monolagenwachstums durch Quarz-Mikrowägung . . . . .	224
A.3	Schichtdickenbestimmung . . . . .	225
A.4	Vergleich der Dämpfungskonstanten verschiedener epitaktischer Schichten . . . . .	226
<b>B</b>	<b>Oxidationsstufenbestimmung mit AES</b>	<b>231</b>
<b>C</b>	<b>Alternative Beschreibungen komplizierter Beugungsbilder</b>	<b>233</b>
C.1	Wahl der Einheitszelle . . . . .	233
C.1.1	Wirkung von Basiswechsel . . . . .	233
C.2	Ausmessen von Beugungsbildern . . . . .	234
C.2.1	Weiter entfernte Reflexe . . . . .	235
C.2.2	Andere Richtungen . . . . .	236
<b>D</b>	<b>Interpretationen der Beugungsbilder</b>	<b>239</b>
D.1	Große Elementarzellen . . . . .	239
D.1.1	Interpretationen . . . . .	240
D.1.2	$C_2$ -Interpretation . . . . .	241
D.2	Vergleichbar große Einheitszellen von Substrat und Adsorbat . . . . .	241
D.2.1	Einleitendes Beispiel: Alternative Darstellung von $n \times m$ -Überstrukturen . . . . .	246
D.2.2	KS-Interpretation . . . . .	246
D.2.3	NW-Interpretationen . . . . .	249
D.2.4	$NW_{sym}$ -Interpretation . . . . .	249
D.2.5	$NW_{asym}$ -Interpretation . . . . .	251
D.2.6	NR-Interpretation . . . . .	253
D.2.7	$NR_{sym}$ -Interpretation . . . . .	253
D.2.8	$NR_{asym}$ -Interpretation . . . . .	255
D.2.9	Interpretationen mit weiter entfernten Beugungsreflexen . . . . .	257
D.2.10	$Z_a$ -Interpretation . . . . .	258
D.2.11	$Z_b$ -Interpretation . . . . .	260
D.2.12	$Z_c$ -Interpretation . . . . .	262
D.2.13	$Z_d$ -Interpretation . . . . .	264
D.2.14	$X_a$ -Interpretation . . . . .	266
D.2.15	$X_b$ -Interpretation . . . . .	268
D.2.16	$X_c$ -Interpretation . . . . .	270
D.2.17	$X_d$ -Interpretation . . . . .	272
D.3	Einseitig große Elementarzellen . . . . .	274
D.4	Einseitig große Elementarzellen: Quasi-KS-Ausrichtung . . . . .	275
D.4.1	QKS-Interpretation . . . . .	279
D.4.2	QN-Interpretation . . . . .	280
D.4.3	Interpretationen mit weiter entfernten Beugungsreflexen . . . . .	282

D.4.4	QZ <sub>a</sub> -Interpretation . . . . .	282
D.4.5	QZ <sub>c</sub> -Interpretation . . . . .	284
D.4.6	QX <sub>a</sub> -Interpretation . . . . .	285
D.4.7	QX <sub>c</sub> -Interpretation . . . . .	287
D.5	Einseitig große Elementarzellen, Quasi-NW-Ausrichtung . . . . .	289
D.5.1	QNW*-Interpretation . . . . .	291
D.5.2	QZ <sub>a</sub> *-Interpretation . . . . .	294
D.5.3	QZ <sub>c</sub> *-Interpretation . . . . .	295
D.5.4	QX <sub>a</sub> *-Interpretation . . . . .	296
D.5.5	QX <sub>c</sub> *-Interpretation . . . . .	298
<b>E</b>	<b>Weitere Überstrukturen von Vanadiumoxid auf W(110)</b>	<b>301</b>
E.1	c(6 × 2)-Überstruktur . . . . .	301
E.2	$\begin{pmatrix} 3 & 1 \\ -1 & 4 \end{pmatrix}$ -Überstruktur . . . . .	304
E.3	$\begin{pmatrix} 3 & 1 \\ 0 & 4 \end{pmatrix}$ -Überstruktur . . . . .	305
E.3.1	$\begin{pmatrix} 3 & 1 \\ 0 & 4 \end{pmatrix}$ -ähnliche Überstruktur . . . . .	305
E.4	(3 × 1)-Überstruktur . . . . .	306
E.5	(3 × 3)-Überstruktur . . . . .	308
E.6	((3...4) × 1)-Überstruktur . . . . .	311
E.6.1	(3, 33 × 1)-Überstruktur . . . . .	311
E.7	(5 × 2)-Überstruktur . . . . .	312
E.8	Große Kurdjumov-Sachs-ähnliche Überstrukturen . . . . .	313
E.8.1	Kurdjumov-Sachs-ähnliche (2 × 2)-Überstruktur (KS (2 × 2)) . . . . .	313
E.8.2	Kurdjumov-Sachs-ähnliche (3 × 3)-Überstruktur (KS (3 × 3)) . . . . .	316
E.8.3	Kurdjumov-Sachs-ähnliche c(6 × 2)-Überstruktur (KS c(6 × 2)) . . . . .	317
E.9	Varianten von Nishiyama-Wassermann-ähnlichen Überstrukturen . . . . .	318
E.9.1	NW(8)-ähnliche Überstrukturen . . . . .	318
E.9.2	NW(6)-ähnliche Überstrukturen . . . . .	319
E.10	Große Nishiyama-Wassermann-ähnliche Überstrukturen . . . . .	320
E.10.1	Nishiyama-Wassermann-ähnliche (2 × 2)-Überstruktur (NW (2 × 2)) . . . . .	320
E.11	(10 × 10)-ähnliche Überstruktur . . . . .	322
E.12	Vergleichsmessungen mit ESCA – andere Überstrukturen & zusätzliche Beugungsreflexe . . . . .	323
<b>F</b>	<b>Weitere Untersuchungen von Strukturübergängen</b>	<b>325</b>
F.1	Übergang KS-ähnliche Überstruktur → NW (2 × 2)-ähnliche Überstruktur . . . . .	325
F.2	Übergang (2 × 1)-Überstruktur → NW-ähnliche Überstruktur . . . . .	326
<b>G</b>	<b>Details zur chemischen Zusammensetzung von Eisen-Nickel-Polykristallen</b>	<b>327</b>
<b>H</b>	<b>PEEM an polykristallinen Eisen-Nickel-Legierungen</b>	<b>331</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>331</b>