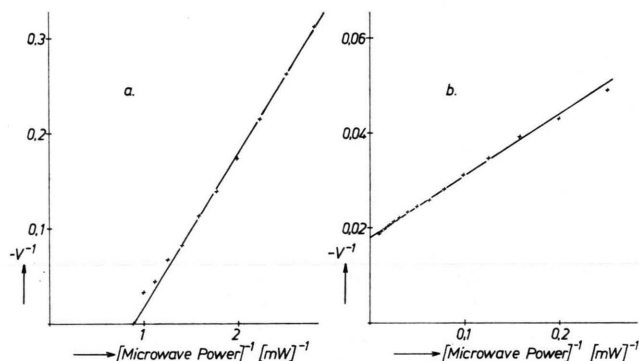


gative polarisation of the nuclear spins $I (M < 0)$ causes a higher enhancement V of the NMR-signal than the one to be expected from the real polarisation P , $|V| > |P|$. This effect, which has been overlooked hitherto, can become very large if the product $R \zeta M$ approaches -1 and the results obtained by setting $V = P$ and deducing the polarization P from measuring V can be wrong by several orders of magnitude. Furthermore, since ζ decreases with increasing $\Delta\omega^2$, the inverted signal is narrowed as compared with the un-enhanced signal.

If the rf-field H_1 is sufficiently low to avoid saturation, a different equation can be calculated² which connects the amplification factor V with the polarisation factor ξ of DNP:

$$V^{-1} = 1/(\xi f \gamma_S / \gamma_I) + R \zeta M_I^0 (1 + 1/(\xi f \gamma_S / \gamma_I)) + \alpha (1 + R \zeta M_I^0) / (W \xi f \gamma_S / \gamma_I). \quad (4)$$



Here f is the leakage factor, W the microwave power in watts, and $\alpha = \kappa / \gamma_S^2 \tau_1 \tau_2$ where κ is the proportionality factor connecting W and the microwave field H_2 ($W = \kappa H_2^2$).

This effect is experimentally demonstrated in Fig. 1 a. The experimental points cannot be measured but to a threshold value of the microwave power above which the well-known maser-oscillations set in. However, the highest measured value of $|V|$ can be higher and has, in fact, been found to exceed in certain cases the theoretical value of 328 for dipolarly coupled protons.

In Fig. 1 a the extrapolated straight line intercepts the abscissa at a microwave power of about 10^{-3} W; this would correspond to an infinite polarisation P and shows clearly that the method used hitherto breaks

² W. BUCHNER, Thesis, Heidelberg University 1967. — W. BUCHNER and K. H. HAUSSER, to be published.

Adsorption von Silicium auf Wolfram-einkristallflächen im Feldelektronenmikroskop¹

H. NEUMANN

Physikalisches Institut der Universität Leipzig

(Z. Naturforsch. 21 a, 2122—2124 [1966]; eingeg. am 19. November 1966)

Der Einfluß der atomaren Struktur einer Kristalloberfläche auf den Prozeß der Adsorption von Fremd-

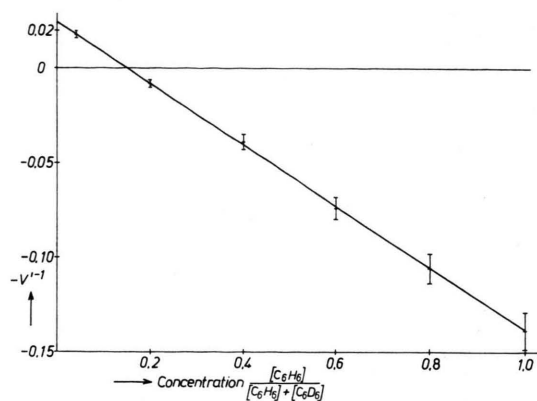


Fig. 2. Extrapolated values $-V'^{-1}$ as a function of proton concentration.

Fig. 1. The reciprocal amplification factor V^{-1} of protons in a $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l solution of 1.3-bisdiphenylene-2(parachlorophenyl)-allyl as a function of the reciprocal microwave power W^{-1} , a) benzene- H_6 , b) benzene- H_6 : benzene $D_6 = 1 : 24$.

down. However, in Fig. 1 b the straight line intercepts the ordinate at an apparently meaningful value; nevertheless, any value of $\langle I_z \rangle$ deduced in this manner would also be incorrect.

The measured amplification factors are real physical quantities in contrast to the values V' obtained from the interception of the extrapolated straight line with the ordinate, which have no physical meaning whatsoever. Nevertheless, they can be used for obtaining the true polarisation P . Since the correction terms in Eq. (4) are proportional to M_I^0 , P can be obtained by plotting the V' as a function of the concentration of the spin I and extrapolating to zero concentration. The result is shown in Fig. 2, the polarisation obtained in this manner is $P = -40 \pm 3$.

atomen ist vielfach behandelt worden², aber erst experimentelle Untersuchungen an definierten Einkristallflächen werden zu einem genauen Verständnis der Erscheinungen verhelfen. Eine Möglichkeit, den Einfluß der atomaren Oberflächenstruktur auf den Adsorptionsprozeß zu studieren, besteht in der Bestimmung der Desorptionsenergie für verschiedene Flächen desselben Kristalls. Quantitative Messungen dieser Art liegen nur in geringer Zahl vor. So haben beispielsweise DELCHAR und EHRLICH³ die Adsorption von Stickstoff an einigen



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Flächen eines makroskopischen Wolframeinkristalls untersucht und die Desorptionsenergie mit Hilfe der Desorptionsspektroskopie ermittelt. DRECHSLER und LIEPACK⁴ verwendeten das Feldelektronenmikroskop zur Aufnahme von Adsorptionsisothermen für verschiedene Einkristallflächen und bestimmten die Adsorptionsenergie von Wasserstoff auf Wolfram. Im folgenden wird eine weitere Methode für die Ausnutzung des Feldelektronenmikroskops zur Bestimmung von Desorptionsenergien einzelner Einkristallflächen beschrieben.

Während des Desorptionsprozesses ändert sich die Konzentration n_i des Adsorbats auf einer beliebigen vorgegebenen Einkristallfläche i nach der Beziehung

$$\Delta n_i = - \frac{n_i}{\tau_0} \exp \left\{ - \frac{E_{di}}{kT} \right\} \Delta t + C. \quad (1)$$

τ_0 wird als konstant angenommen, Δt ist die Beobachtungszeit, E_{di} ist die Desorptionsenergie von der Fläche i und T ist die absolute Temperatur. Der Summand C auf der rechten Seite von (1) berücksichtigt die Konzentrationsänderung auf der Fläche i durch Austausch mit anderen vorhandenen Flächen. Für infinitesimal kleine Zeitabschnitte $\Delta t \rightarrow dt$ und den Fall des Wanderungsgleichgewichts kann man im Falle kleiner Bedeckungen C vernachlässigen⁵, wodurch sich (1) zu

$$\frac{dn_i}{dt} = - \frac{n_i}{\tau_0} \exp \left\{ - \frac{E_{di}}{kT} \right\} \quad (2)$$

vereinfacht. Im Feldemissionsexperiment mißt man aber nicht die Konzentration n_i , sondern den Emissionsstrom I_i , der über eine Funktion $I_i = I_i(n_i)$ mit der Konzentration n_i des Adsorbats verknüpft ist. Berücksichtigt man diesen Zusammenhang in (2), so ergibt sich

$$\frac{dI_i}{dt} = - \frac{n_i(I_i)}{\tau_0} \frac{dI_i(n_i)}{dn_i} \exp \left\{ - \frac{E_{di}}{kT} \right\}. \quad (3)$$

Aufgabe des Experiments ist es, die Größe dI_i/dt in Abhängigkeit von der Temperatur T zu bestimmen. Trägt man $\ln(dI_i/dt)$ gegen $1/T$ auf, so kann die Desorptionsenergie E_{di} aus der Steigung der sich ergebenden ARRHENIUS-Geraden berechnet werden.

Ausgehend von diesen Überlegungen wurde die Desorptionsenergie des Siliciums von verschiedenen Wolframeinkristallflächen bestimmt. Die Versuchsröhre war so konstruiert, daß der Emissionsstrom verschiedener Einkristallflächen einzeln verfolgt werden konnte. Versuchsanordnung und Versuchsbedingungen sind an anderer Stelle ausführlich beschrieben worden⁶.

In Abb. 1 a, b und c ist die Stromänderung während des Desorptionsprozesses in Abhängigkeit von der Zeit t und mit der Temperatur T als Parameter für die Flächen (111), (116) und (113) aufgetragen. Die Kurven-

schar für eine Fläche gewinnt man, indem man, stets von der gleichen Bedeckung ausgehend, den Desorptionsprozeß an Hand des Stromverlaufs bis zur vollständigen Reinigung der Wolframoberfläche (Übergang zur Sättigung im Emissionsstrom) verfolgt. Für die Punkte A (siehe Abb. 1), die sehr kleinen Bedeckungen $\Theta \rightarrow 0$ entsprechen und für die folglich die Gln. (2) bzw. (3) gelten, wurde $\ln(dI/dt)$ bestimmt und gegen $1/T$ aufgetragen (Abb. 2). Die berechneten Desorptionsenergien sind in der zweiten Spalte der Tab. 1 eingetragen. In den Desorptionskurven für die Fläche (113) findet man ein Zwischenstadium im Stromverlauf (Punkte B in Abb. 1 c). Bestimmt man für diesen Zustand, der gleichfalls noch kleinen Bedeckungen entspricht, die Desorptionsenergie, so ergibt sich ein vom Punkt A abweichender Wert (siehe Tab. 1). Das deutet auf das Vorhandensein zweier unterschiedlicher Adsorptionsstellen für Silicium auf der (113)-Fläche des Wolframs hin.

Fläche	Exptl. bestimmte Desorptionsenergie in eV	Nach ⁸ berechnete Desorptionsenergie in eV
(111), Punkt A	$4,75 \pm 0,30$	5,38
(116), Punkt A	$5,35 \pm 0,30$	5,33
(113), Punkt A	$5,35 \pm 0,30$	5,43
Punkt B	$3,7 \pm 0,5$	

Tab. 1. Desorptionsenergien des Siliciums für verschiedene Wolframeinkristallflächen.

Wie nicht anders zu erwarten, ergeben sich für die einzelnen Flächen unterschiedliche Desorptionsenergien. Die gegenüber den Flächen (116) und (113) kleinere Desorptionsenergie der Fläche (111) war nach dem beobachteten Verhalten des Emissionsbildes während des Desorptionsprozesses vorauszusehen⁷. Die Flächen (113) und (116) werden als letzte vom Adsorbat befreit⁷, die für sie gemessene Desorptionsenergie sollte demnach mit der für die gesamte Spitzenoberfläche (aus dem Gesamtemissionsstrom) ermittelten Desorptionsenergie übereinstimmen. Der Wert von 5,5 eV für die Gesamtoberfläche⁷ liegt tatsächlich innerhalb der Fehlergrenzen der hier angegebenen Werte von 5,35 eV.

Es wurde versucht, die Desorptionsenergien der einzelnen Flächen theoretisch zu berechnen. Die von LEVINE und GYFTOPOULOS⁸ hergeleiteten Gleichungen für die Berechnung der Desorptionsenergie liefern für metallische Adsorbate sowie für Silicium auf Wolfram mit dem Experiment recht gut übereinstimmende Werte, sofern es sich um mittlere Desorptionsenergien handelt und mittlere Austrittsarbeiten verwendet werden^{5, 8}.

¹ Die experimentellen Untersuchungen zu dieser Arbeit wurden am Physikalischen Institut der Staatlichen Universität Leningrad durchgeführt. Herrn G. PRIEBESCH sei für die Unterstützung bei der Herstellung der Versuchsröhren und während der Messungen gedankt.

² G. EHRLICH, Proc. Third Intern. Congr. Catalysis, Amsterdam 1964, p. 113.

³ T. A. DELCHAR u. G. EHRLICH, J. Chem. Phys. **42**, 2686 [1965].

⁴ M. DRECHSLER u. H. LIEPACK, Coll. Intern. CNRS, Adsorption et Croissance Cristalline, Nancy 1965, p. 49.

⁵ H. NEUMANN, Dissertation, Leningrad 1965.

⁶ H. NEUMANN, Ann. Phys., im Druck.

⁷ H. NEUMANN, Ann. Phys. **18**, 145 [1966].

⁸ J. D. LEVINE u. E. P. GYFTOPOULOS, Surface Sci. **1**, 171 [1964].

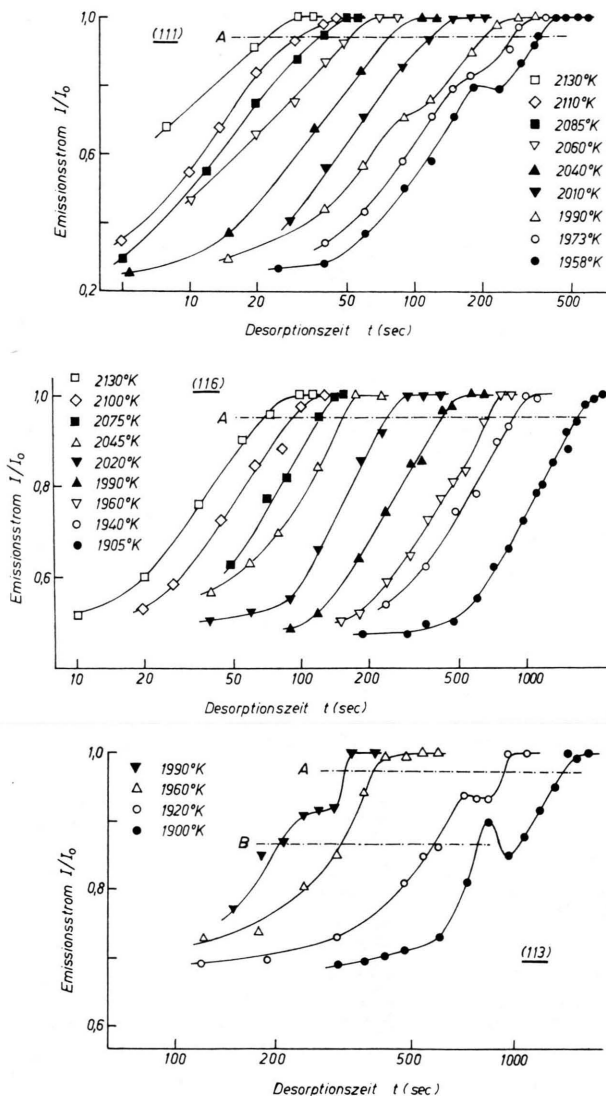


Abb. 1. Zeitliche Änderung des Emissionsstroms während des Desorptionsprozesses für die Flächen a) (111), b) (116) und c) (113) des Wolframs. Parameter ist die Temperatur. I_0 ist der der reinen Oberfläche entsprechende Sättigungsstrom.

Rechnungen für verschiedene Flächen eines Einkristalls wurden bisher nicht durchgeführt.

Als flächenspezifische Größe geht in die Beziehungen von ⁸ nur die Austrittsarbeit ein. Da die Austrittsarbeiten

⁹ K. F. WOJCIECHOWSKI, Proc. Phys. Soc. **87**, 583 [1966]; Acta Phys. Polon. **29**, 119 [1966].

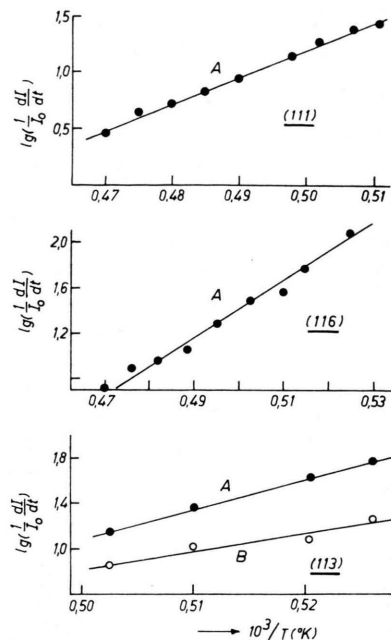


Abb. 2. Arrhenius-Geraden für die Bestimmung der Desorptionsenergien.

Fläche (111): $E_d = 4,72$ eV; Fläche (116): $E_d = 5,30$ eV; Fläche (113): $E_d(A) = 5,35$ eV; $E_d(B) = 3,7$ eV.

der hier untersuchten Einkristallflächen des Wolframs bekannt sind (siehe etwa die Zusammenstellung der bisher gemessenen Werte in ³), können die Desorptionsenergien für die Flächen (111), (116) und (113) berechnet werden. Das Resultat der Rechnung ist in der dritten Spalte der Tab. 1 eingetragen.

Man sieht aus einem Vergleich der experimentellen und theoretischen Desorptionsenergien, daß die von LEVINE und GYFTOPOULOS ⁸ angegebene halbempirische Theorie den experimentellen Befund im Falle der Adsorption des Siliciums auf Wolfram nicht erklären kann. Größenordnungsmäßig unterscheiden sich theoretische und experimentelle Werte zumindest für die Flächen (116) und (113) nicht voneinander, die Reihenfolge der Energien für die einzelnen Flächen wird aber nicht richtig wiedergegeben. Außerdem kann der zweite Energiewert für die Fläche (113) nicht gedeutet werden. Es bleibt abzuwarten, ob die von WOJCIECHOWSKI ⁹ nach früheren Arbeiten von TOYA ¹⁰ entwickelte quantenmechanische Theorie der Adsorption zu besserer Übereinstimmung mit dem Experiment führt.

¹⁰ T. TOYA, J. Res. Inst. Catalysis Hokkaido Univ. **6**, 308 [1958]; **8**, 209 [1961].