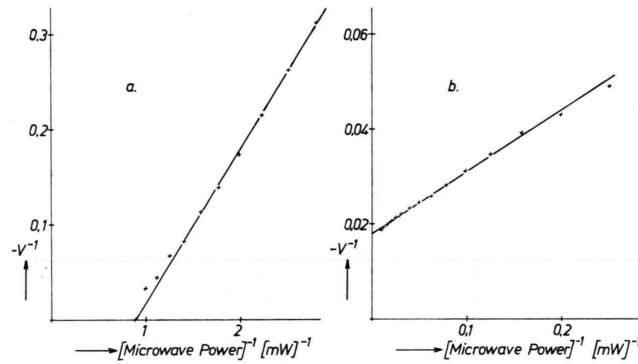


negative polarisation of the nuclear spins  $I$  ( $M < 0$ ) causes a higher enhancement  $V$  of the NMR-signal than the one to be expected from the real polarisation  $P$ ,  $|V| > |P|$ . This effect, which has been overlooked hitherto, can become very large if the product  $R \zeta M$  approaches  $-1$  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  $\zeta$  decreases with increasing  $\Delta\omega^2$ , the inverted signal is narrowed as compared with the unenhanced signal.

If the rf-field  $H_1$  is sufficiently low to avoid saturation, a different equation can be calculated<sup>2</sup> which connects the amplification factor  $V$  with the polarisation factor  $\xi$  of DNP:

$$V^{-1} = 1/(\xi f \gamma_S/\gamma_1) + R \zeta M_1^0 (1 + 1/(\xi f \gamma_S/\gamma_1)) + \alpha (1 + R \zeta M_1^0) / (W \xi f \gamma_S/\gamma_1). \quad (4)$$



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

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

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

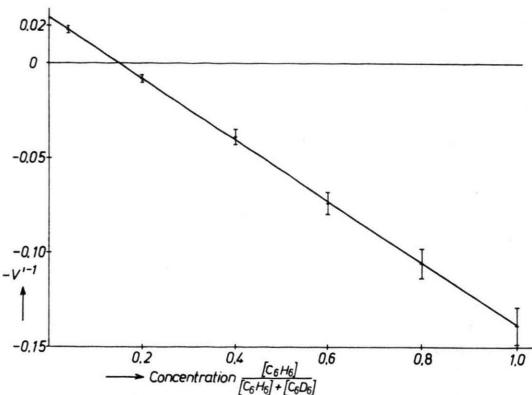


Fig. 2. Extrapolated values  $-V^{-1}$  as a function of proton concentration.

Fig. 1. The reciprocal amplification factor  $V^{-1}$  of protons in a  $5 \cdot 10^{-2}$  mol/l solution of 1,3-bisdiphenylene-2-(parachlorphenyl)-allyl as a function of the reciprocal microwave power  $W^{-1}$ , a) benzene-H<sub>6</sub>, b) benzene-H<sub>6</sub> : benzene-D<sub>6</sub> = 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  $M_1^0$ ,  $P$  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  $P = -40 \pm 3$ .

## Adsorption von Silicium auf Wolfram-einkristallflächen im Feldelektronenmikroskop<sup>1</sup>

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-

atomen ist vielfach behandelt worden<sup>2</sup>, 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 EHRLICH<sup>3</sup> die Adsorption von Stickstoff an einigen



Flächen eines makroskopischen Wolframeinkristalls untersucht und die Desorptionsenergie mit Hilfe der Desorptionsspektroskopie ermittelt. DRECHSLER und LIEPACK<sup>4</sup> 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

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

$\tau_0$  wird als konstant angenommen,  $\Delta t$  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 Zeitschritte  $\Delta t \rightarrow dt$  und den Fall des Wanderungsgleichgewichts kann man im Falle kleiner Bedeckungen  $C$  vernachlässigen<sup>5</sup>, 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 worden<sup>6</sup>.

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 <sup>8</sup> 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 vorauszusehen<sup>7</sup>. Die Flächen (113) und (116) werden als letzte vom Adsorbat befreit<sup>7</sup>, 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 Gesamtoberfläche<sup>7</sup> 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 GYFTOPoulos<sup>8</sup> 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<sup>5, 8</sup>.

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

<sup>5</sup> H. NEUMANN, Dissertation, Leningrad 1965.

<sup>6</sup> H. NEUMANN, Ann. Phys., im Druck.

<sup>7</sup> H. NEUMANN, Ann. Phys. **18**, 145 [1966].

<sup>8</sup> J. D. LEVINE u. E. P. GYFTOPoulos, Surface Sci. **1**, 171 [1964].

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

<sup>2</sup> G. EHRLICH, Proc. Third Intern. Congr. Catalysis, Amsterdam 1964, p. 113.

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

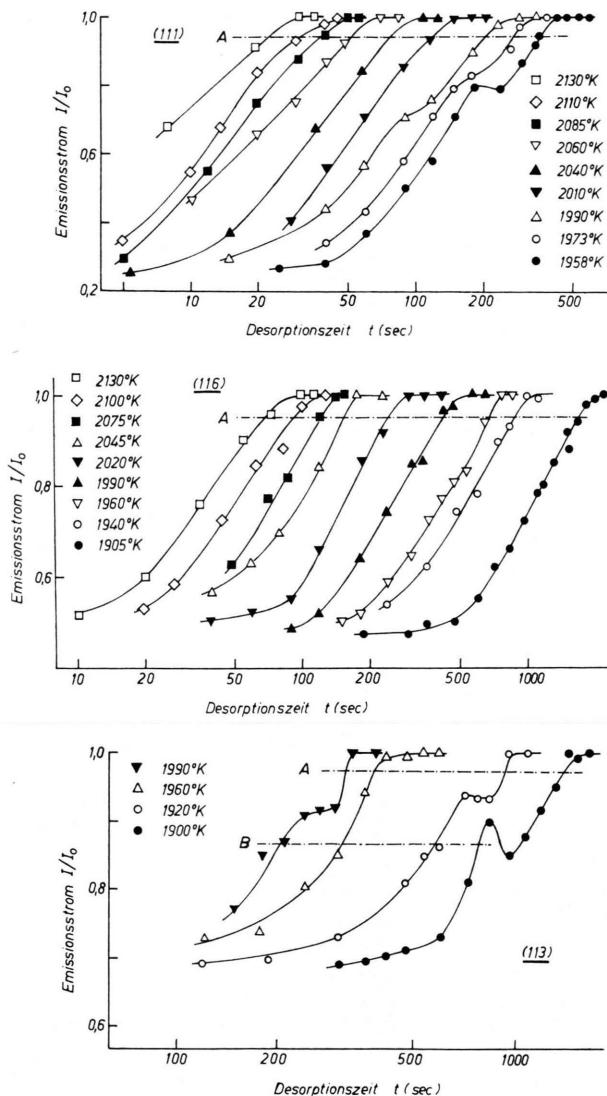


Abb. 1. Zeitliche Änderung des Emissionsstroms während des Desorptionsprozesses für die Flächen a) (111), b) (116) und c) (113) des Wolframs. Parameter ist die Temperatur.  $I_0$  ist der der reinen Oberfläche entsprechende Sättigungsstrom.

Rechnungen für verschiedene Flächen eines Einkristalls wurden bisher nicht durchgeführt.

Als flächenspezifische Größe geht in die Beziehungen von<sup>8</sup> nur die Austrittsarbeit ein. Da die Austrittsarbeiten

<sup>8</sup> K. F. WOJCIECHOWSKI, Proc. Phys. Soc. **87**, 583 [1966]; Acta Phys. Polon. **29**, 119 [1966].

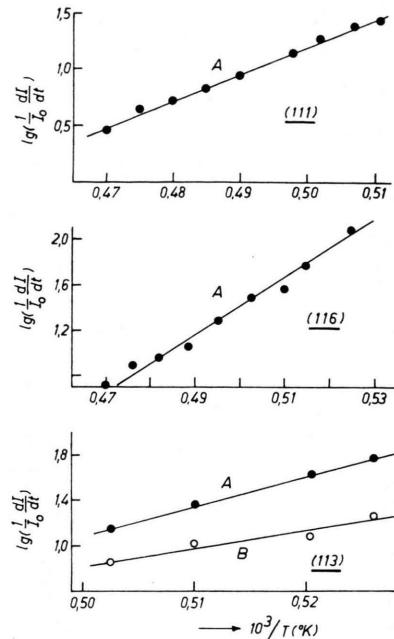


Abb. 2. ARRHENIUS-Geraden für die Bestimmung der Desorptionsenergien.

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<sup>8</sup>), 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 GYFTROPOULOS<sup>8</sup> 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<sup>9</sup> nach früheren Arbeiten von TOYA<sup>10</sup> entwickelte quantenmechanische Theorie der Adsorption zu besserer Übereinstimmung mit dem Experiment führt.

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