

**Kernspinrelaxationsmessungen zur
Lithiumadsorption auf
naßchemisch präparierten
und (7×7) -rekonstruierten
Si(111)-Oberflächen**

Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem
Fachbereich Physik
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Christian Weindel
aus Mannheim

Marburg/Lahn 2000

Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg
als Dissertation am 25.04.2000 angenommen.

Erstgutachter:	Prof. Dr. D. Fick
Zweitgutachter:	Prof. Dr. W. Fuhs
Tag der Disputation:	28.04.2000

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Experimentelles	3
2.1	β -NMR an Oberflächen mit der Sonde ^8Li	3
2.1.1	Präparation eines kernspinpolarisierten ^8Li -Atomstrahls	3
2.1.2	Messung der Kernspinpolarisation	8
2.1.3	Relaxationsexperimente	10
2.1.4	Vakuumtechnische Ankopplung des ^8Li -Experiments an die Beschleunigeranlage	14
2.2	Präparations- und Analysekammer	15
2.2.1	Probenschleuse	16
2.2.2	Probenhalter und Manipulator	16
2.2.3	Belegung der Oberfläche	18
2.2.4	Methoden zur Oberflächenanalyse	19
2.3	Photoemissionsexperimente	20
3	Theoretische Grundlagen	22
3.1	Kernspinresonanz	22
3.1.1	Kernspinpolarisation	22
3.1.2	Wechselwirkungen	23
3.1.3	Relaxation durch Fermi-Kontaktwechselwirkung	27
3.1.4	Relaxation durch Diffusion	31
3.2	Photoemission	32
4	Die (7×7) rekonstruierte Si(111) Oberfläche	36
4.1	Kernspinrelaxationsexperimente	42
4.1.1	Welcher Relaxationsmechanismus liegt vor?	44
4.1.2	Neues Modell der Kernspinrelaxation bei Fermi-Kontaktwechselwirkung	46
4.2	Alkalimetall-induzierte Metall-Halbleiter-Übergänge	54
4.2.1	Bedeckungsabhängigkeit der Austrittsarbeit	56
4.2.2	Entwicklung der elektronischen Struktur bei Lithiumadsorption	59
4.2.3	Kernspinrelaxationsexperimente	63
5	Thermische Desorption von Lithium auf Si(111)-(7×7)	69

6 Die naßchemisch präparierte Si(111) Oberfläche	77
6.1 Proben und Präparation	77
6.1.1 Naßchemische Präparation	79
6.1.2 Präparation der Si(111)-(7×7) Oberfläche	80
6.2 Charakterisierung der Oberfläche	80
6.2.1 LEED-, AFM-, TPD- und ITS-Untersuchungen der Morphologie . .	80
6.2.2 PES-, AES- und $\Delta\Phi$ -Messungen zur elektronischen Struktur und chemischen Zusammensetzung	84
6.3 Kernspinrelaxation an einer halbleitenden Oberfläche?	86
6.3.1 Bisherige Messungen an <i>in situ</i> und <i>ex situ</i> präparierten Proben . .	87
6.3.2 Messungen an getemperten <i>ex situ</i> präparierten Proben	89
6.4 TPD und Photoemission am System Li/Si(111)-(1×1):H	91
6.4.1 TPD-Messungen	92
6.4.2 Photoemissionsmessungen	94
6.5 Ein Lithium-induzierter Metall-Halbleiter-Übergang	104
7 Zusammenfassung	107
A Messung der Probentemperatur	109
B Der Si(111)-(7×7)↔(„1×1“) Phasenübergang	111
C Anfangspolarisation	114
C.1 Anfangspolarisation bei exponentieller Relaxation	114
C.2 Anfangspolarisation nicht-exponentieller Relaxation	119
Abkürzungen	122
Literatur	123
Danksagung	134

Abbildungen

2.1	Messhalle des Max-Planck-Instituts für Kernphysik	4
2.2	Schematische und maßstäbliche Darstellung des ^8Li -Experiments	5
2.3	Niveauschema des ^8Li -Atoms und Breit-Rabi-Diagramm	7
2.4	Prinzip der β -NMR	9
2.5	Spektren der Koinzidenzzählraten und des Asymmetrieeffekts	11
2.6	Probenhalter	17
3.1	Elektronenpotential eines adsorbierten Lithiumatoms	27
3.2	Temperaturabhängigkeit von $1/T_1$ für Bänder verschiedener Breiten	30
3.3	Schematische Darstellung der wesentlichen Energieniveaus bei PES	33
4.1	Schnittfläche entlang der (111)-Ebene eines Siliciumkristalls	36
4.2	LEED-Beugungsbild der Si(111)-(7 \times 7) Oberfläche	37
4.3	DAS-Modell der Si(111)-(7 \times 7) Oberfläche	38
4.4	Temperaturabhängigkeit der Kernspinrelaxationsrate für Si(111)-(7 \times 7)	43
4.5	Relaxationsrate für Si(111)-(7 \times 7) bei verschiedenen Magnetfeldern	45
4.6	Magnetfeldabhängigkeit der Relaxationsrate für Si(111)-(7 \times 7) bei 300 K	45
4.7	Modell von LDOS($E, 0$) am Ferminiveau	48
4.8	Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate im Modell	50
4.9	Anpassung für verschiedene Breiten des Bandes am Ferminiveau	50
4.10	LEED-Beugungsbilder der Li/Si(111)-(7 \times 7) Oberfläche	55
4.11	Austrittsenergieänderung für Li, Na, K und Cs auf Si(111)-(7 \times 7)	57
4.12	PES von Li/Si(111)-(7 \times 7) mit variabler Lithiumbedeckung	59
4.13	Relaxationsraten für Li/Si(111)-(7 \times 7) als Funktion der Lithiumbedeckung	64
4.14	Magnetfeldabhängigkeit der Relaxationsrate für Li/Si(111)-(7 \times 7)	65
5.1	LEED-Beugungsbild der Li-induzierten Si(111)-(3 \times 1) Oberfläche	69
5.2	TPD von Li/Si(111)-(7 \times 7)	71
5.3	Arrheniusplot eines TPD-Spektrums von Li/Si(111)-(7 \times 7)	74
5.4	Desorptionsordnung von Li/Si(111)-(7 \times 7)	75
6.1	AFM-Aufnahme einer naßchemisch präparierten Probe	81
6.2	TPD von unterschiedlich hydrierten Si(111) Oberflächen	82
6.3	Infrarottransmissionsspektrum der Si(111)-(1 \times 1):H Oberfläche	83
6.4	Temperaturabhängigkeit von $\Delta\Phi$ und E_F für Si(111)-(1 \times 1):H	85
6.5	Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate für Si(111)-(1 \times 1):H	89
6.6	Magnetfeldabhängigkeit der Relaxationsrate für Si(111)-(1 \times 1):H	90

6.7	TPD von Li/Si(111)-(1×1):H	93
6.8	Intensität der H ₂ -Desorptionszustände für Li/Si(111)-(1×1):H	94
6.9	Röntgenphotoemissionsspektrum der Si(111)-(1×1):H Oberfläche	95
6.10	PES des Valenzbandbereichs und Position von E_F für Li/Si(111)-(1×1):H	96
6.11	PES von Li/Si(111)-(1×1):H im Bereich des Valenzbandmaximums	99
6.12	Si 2 <i>p</i> - und Li 1 <i>s</i> -Rumpfniveauspektren von Li/Si(111)-(1×1):H	101
6.13	Bedeckungsabhängigkeit der Relaxationsrate für Li/Si(111)-(1×1):H	104
6.14	Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit der Relaxationsrate für Li/Si(111)-(1×1):H	105
A.1	Temperaturdifferenz zwischen Siliciumprobe und Molybdänplättchen	109
B.1	Anordnung der (7×7) Einheitsmaschen	112
C.1	Anfangspolarisation als Funktion der Temperatur für Si(111)-(7×7)	114
C.2	Bedeckungsabhängigkeit der Anfangspolarisation für Li/Si(111)-(7×7)	115
C.3	Magnetfeldabhängigkeit der Anfangspolarisation für Li/Si(111)-(7×7)	115
C.4	Temperaturabhängigkeit der Anfangspolarisation für Si(111)-(1×1):H	116
C.5	Magnetfeldabhängigkeit der Anfangspolarisation für Si(111)-(1×1):H	116
C.6	Bedeckungsabhängigkeit der Anfangspolarisation für Li/Si(111)-(1×1):H	117
C.7	Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit der Anfangspolarisation für Li/Si(111)-(1×1):H	118
C.8	Nicht-exponentielle Kernspinrelaxation	119
C.9	Asymmetrieeffekt für Si(111)-(1×1):H bei 130 K und 0,8 T	120
C.10	Magnetfeldabhängigkeit von $P_z(0)$ und κ für Si(111)-(1×1):H	121
C.11	Magnetfeldabhängigkeit von β für Si(111)-(1×1):H	121

Tabellen

3.1	Kernmomente der Lithiumisotope	24
3.2	Verhältnis der Relaxationsraten für ⁶ Li, ⁷ Li und ⁸ Li	27
4.1	Elektronische Oberflächenzustände der Si(111)-(7×7) Oberfläche	40
4.2	<i>hopping</i> -Integrale für ein vereinfachtes Modell der (7×7) Rekonstruktion	41
4.3	Parameter der Anpassung in Abbildung 4.4	49
4.4	Parameter der Anpassungen in Abbildung 4.14	65
6.1	Daten der untersuchten Silicium (111) Kristalle	78
6.2	Relative Intensitäten und Verschiebungen der Rumpfniveauelemente für Li/Si(111)-(1×1):H und K/Si(111)-(1×1):H	102
6.3	Parameter der Anpassungen in Abbildung 6.14	106

Kapitel 1

Einleitung

In dieser Arbeit werden Untersuchungen zur Adsorption von Lithium auf zwei unterschiedlich präparierten Si(111) Oberflächen vorgestellt. Eine der Oberflächen ist die (7×7) Rekonstruktion. Sie stellt die thermodynamisch stabile Modifikation der sauberen Si(111) Oberfläche dar und ist wohl eine der am besten untersuchten Halbleiteroberflächen. Sie erweist sich in vielen Experimenten als metallisch. Dennoch sind wichtige die Metallizität betreffende Fragen offen und Gegenstand neuerer Untersuchungen. Die Kernspinresonanz (*nuclear magnetic resonance*, NMR)¹ kann hier wichtige Informationen liefern, die der Photoemission und der inversen Photoemission nicht zugänglich sind. So stellen NMR-Messungen der elektronischen Zustandsdichte am Fermi-niveau, für die Lithium ausschließlich als extrem verdünnte Sonde verwendet wird, einen Schwerpunkt dieser Arbeit dar. Prinzipiell werden die Messungen die Metallizität der Oberfläche bestätigen, wobei die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate deutliche Unterschiede gegenüber „richtigen“ Metallen aufweist.

Mit der NMR kann die Wechselwirkung der Kernmomente mit elektrischen und magnetischen Feldern untersucht werden. Da diese Felder nicht nur von den verwendeten Sondenatomen selbst, sondern auch von ihrer chemischen Umgebung bestimmt werden, stellt die NMR nicht nur in der Kern- und Atomphysik, sondern auch in der Festkörperphysik, Chemie, Biologie und Medizin eine wichtige Methode dar. Statische Felder wie der elektrische Feldgradient (EFG) und das angelegte Magnetfeld, das je nach elektronischer Umgebung unterschiedlich abgeschirmt wird, bewirken eine Verschiebung der Kernspin-zustände. Die Feldstärken können mit Hilfe eingestrahelter Hochfrequenz, die zur Umbe-setzung der Kernspin-zustände führt, gemessen werden. Statistisch fluktuierende Felder führen dagegen zu einer zeitlichen Abnahme der Kernspinpolarisation. Messungen der Depolarisation (*nuclear spin relaxation*, NSR) liefern Informationen über die Stärke und das zeitliche Verhalten dieser Felder. Dies sind zum Beispiel die lokale elektronische Zu-standsdichte am Fermi-niveau und Diffusionsparameter.

Die für die elektronische Struktur wichtige Zustandsdichte am Fermi-niveau, der zur Strukturaufklärung nützliche EFG sowie Diffusionsparameter sind der NMR zugängliche Größen, die auch in der Oberflächenphysik von großer Bedeutung sind. Allerdings ist konventionelle NMR an Oberflächen nicht durchführbar. Hier wird durch Anlegen eines hohen Magnetfeldes eine Ungleichbesetzung der Kernspin-zustände aufgebaut. So kann

¹Die in dieser Arbeit verwendeten Abkürzungen sind auf Seite 122 zusammengestellt.

eine Magnetisierung von etwa 10^{-5} erreicht werden. Die Änderung der Magnetisierung wird während oder nach Einstrahlen von Hochfrequenz induktiv nachgewiesen. Dafür sind etwa 10^{17} bis 10^{19} Sondenkerne notwendig. An einer Einkristalloberfläche stehen allerdings nur etwa 10^{15} Adsorptionsplätze pro cm^2 zur Verfügung, so dass für eine typische Probengröße von 1 cm^2 die erforderliche Anzahl der Sondenatome viel größer ist als die im zu untersuchenden Bereich vorhandenen Atome.

Um die für Oberflächenuntersuchungen notwendige Empfindlichkeitssteigerung zu erreichen, wurde in der Arbeitsgruppe für Oberflächenphysik der Philipps-Universität in Marburg für Alkaliatome (Li, Na) eine Methode entwickelt, die sowohl im Aufbau als auch im Nachweis der Magnetisierung von der konventionellen NMR abweicht [DMP⁺95, WDE⁺95, Jä97]. Kernspinpolarisierte Atome werden aus thermischen Atomstrahl auf der zu untersuchenden Oberfläche adsorbiert. Für das in den folgenden Experimenten verwendete Isotop ^8Li erfolgt der Aufbau der Kernspinpolarisation durch optisches Pumpen, d.h. durch Umbesetzung atomarer Niveaus mit resonantem Licht. Damit kann anders als bei konventioneller NMR eine fast vollständige Polarisation erreicht werden. Eine weitere Empfindlichkeitssteigerung gelingt beim Nachweis der Magnetisierung. Statt dem konventionellen Nachweis der NMR wird für das Adsorbat ^8Li die Methode der β -NMR angewandt, bei der die Kernspinpolarisation über die räumlich nicht isotrope Elektronenemission beim β -Zerfall nachgewiesen wird. Dadurch ist es möglich, NMR an Oberflächen zu betreiben. Da für eine Messung nur etwa 10^{10} der 10^{15} Adsorptionsplätze einer Einkristalloberfläche mit Lithiumatomen besetzt werden müssen, kann das Experiment Informationen über die Wechselwirkung der sauberen Oberfläche mit den Sonden liefern. Die Wechselwirkung zwischen den Lithiumatomen kann im allgemeinen vernachlässigt werden.

Insbesondere aus Photoemissionsmessungen ist bekannt, dass die Si(111)-(7×7) Oberfläche durch Alkalimetalladsorption im Submonolagenbereich halbleitend wird. NSR-Untersuchungen an diesem Metall-Halbleiter-Übergang und an der sich bei höheren Bedeckungen ausbildenden metallischen Schicht sind neben der sauberen Oberfläche ein weiteres zentrales Thema dieser Arbeit.

Die zweite hier untersuchte Modifikation der Si(111) Fläche ist die naßchemisch präparierte Si(111)-(1×1):H Oberfläche. Die Absättigung der ungepaarten Elektronen durch Wasserstoff verhindert eine Rekonstruktion. Die Oberfläche ist im Gegensatz zur (7×7) Rekonstruktion halbleitend. Mit NSR-Messungen wird die Si(111)-(1×1):H Oberfläche selbst und die Ausbildung der metallischen Lithiumschicht untersucht. Photoemissionsmessungen stellen an diesem bisher kaum untersuchten System eine wichtige Ergänzung dar.

Kapitel 2

Experimentelles

2.1 β -NMR an Oberflächen mit der Sonde ^8Li

NMR an Oberflächen ermöglicht es, mit Ionen- und Atomstrahltechniken das Ensemble der Sondenatome zu präparieren. Dieser Vorteil wird im ^8Li -Experiment genutzt. Im folgenden wird dargestellt, wie mit diesen Techniken ein kernspinpolarisierter ^8Li -Atomstrahl erzeugt wird. Danach wird auf die Messung der Kernspinpolarisation der auf der Probenoberfläche adsorbierten Sondenatome und schließlich auf die zeitliche Struktur und die Auswertung der Relaxationsexperimente eingegangen. Eine ausführliche Darstellung der experimentellen Grundlagen und der Komponenten der Apparatur ist in Ref. [JKK⁺], [Kir98], [WDE⁺95] und [DMP⁺95] zu finden.

2.1.1 Präparation eines kernspinpolarisierten ^8Li -Atomstrahls

Produktion von ^8Li

Die Halbwertszeit von ^8Li beträgt $(0,83960 \pm 0,00006)$ s [Win00]¹. Daher müssen die Sondenatome *online* produziert werden. Dies geschieht über die *Pick-up*-Reaktion



in „inverser“ Kinematik, damit ^8Li im wesentlichen unter Vorwärtswinkeln entsteht. Die Reaktion wurde hauptsächlich gewählt, weil neben ^8Li keine anderen störenden Kerne produziert werden. Darüber hinaus bietet sie den Vorteil eines relativ großen Wirkungsquerschnitts. Zur Erzeugung des Strahls der ^7Li -Kerne wird der Van-de-Graaf Tandem-Beschleuniger des Max-Planck-Instituts für Kernphysik in Heidelberg genutzt. Die ^7Li -Kerne werden auf 24 MeV beschleunigt, da bei dieser Energie die Intensität des auf die Probe treffenden ^8Li -Atomstrahls maximal und das Verhältnis zum Neutronenuntergrund minimal ist [WDE⁺95].

In Abbildung 2.1 ist der Grundriss der Messhalle mit den wesentlichen Komponenten zur Strahlerzeugung und Strahlführung abgebildet. In der Ionenquelle wird aus einem Target, das ein Gemisch aus Li_2O und Silber ist, durch den Beschuss mit Cäsiumionen

¹Dies ist zur Zeit der genaueste Wert der ^8Li -Halbwertszeit. Er wurde mit der hier vorgestellten Apparatur gemessen.

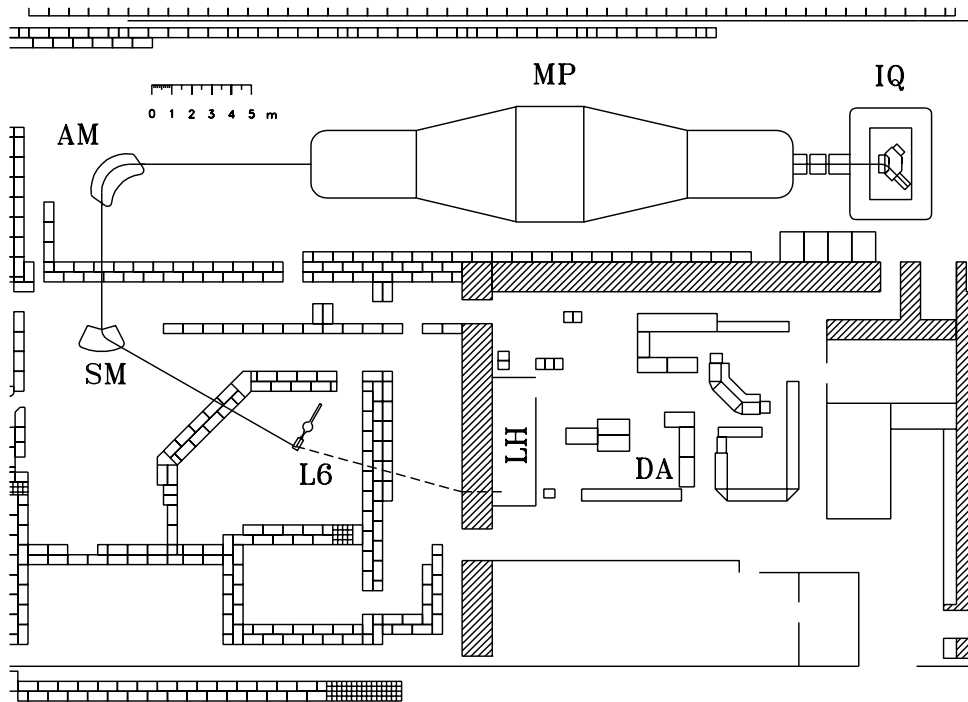


Abbildung 2.1: Messhalle des Max-Planck-Instituts für Kernphysik mit Gang des Lithiumionenstrahls von der Ionenquelle (IQ) bis zum Experimentierplatz L6 und dem Weg des Laserstrahls von der Laserhütte (LH) nach L6. MP: Tandembeschleuniger, AM: Analysiermagnet, SM: Schaltmagnet, DA: Datenaufnahme.

Lithium *gesputtert*. Das Lithium wird in Cäsiumdampf einfach negativ geladen und mit etwa 200 keV in den Tandem-Beschleuniger eingeschossen. Mit einer Terminalspeisung von 6 MV werden die Ionen auf eine dünne Kohlenstoffolie in der Mitte des Beschleunigers gezogen. An der Kohlenstoffolie, die eine Flächendichte von ca. $5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ hat, werden die Ionen umgeladen. Die entstandenen Li^{3+} Ionen durchlaufen bis zum Ende des Beschleunigers noch einmal dieselbe Potentialdifferenz. Der Analysiermagnet wird so eingestellt, dass nur ${}^7\text{Li}^{3+}$ Ionen mit einer Energie von 24 MeV durch die anschließenden Blenden gelangen. Mit dem Schaltmagneten wird der Ionenstrahl zum Experimentierplatz L6 gelenkt.

Mit Quadrupol- und Dipolmagneten zur Fokussierung bzw. für kleine Ablenkungen sowie mit Faraday-Cups und Quarzen zur Strahldiagnose gelingt es, den 24 MeV ${}^7\text{Li}^{3+}$ Ionenstrahl ohne Intensitätsverluste auf ein Deuterium-Gastarget mit einer nur 5 mm durchmessenden Eintrittsöffnung zu schießen. Das Target, in dem die *Pick-up*-Reaktion (2.1) stattfindet, befindet sich zusammen mit allen weiteren wesentlichen Komponenten zur Strahlpräparation in einer UHV-tauglichen Kammer (Ultrahochvakuum: $p < 10^{-9}$ mbar). Diese Quelle für den kernspinpolarisierten ${}^8\text{Li}$ -Atomstrahl ist ausführlich in [Kir98] und [JKK⁺] beschrieben und mit weiteren wichtigen Komponenten des ${}^8\text{Li}$ -Experiments in Abbildung 2.2 dargestellt. Das Target besteht aus einem 2 cm langen Durchgangsloch mit einem Durchmesser von 5 mm in einem Kupferblock. Die Öffnungen werden mit

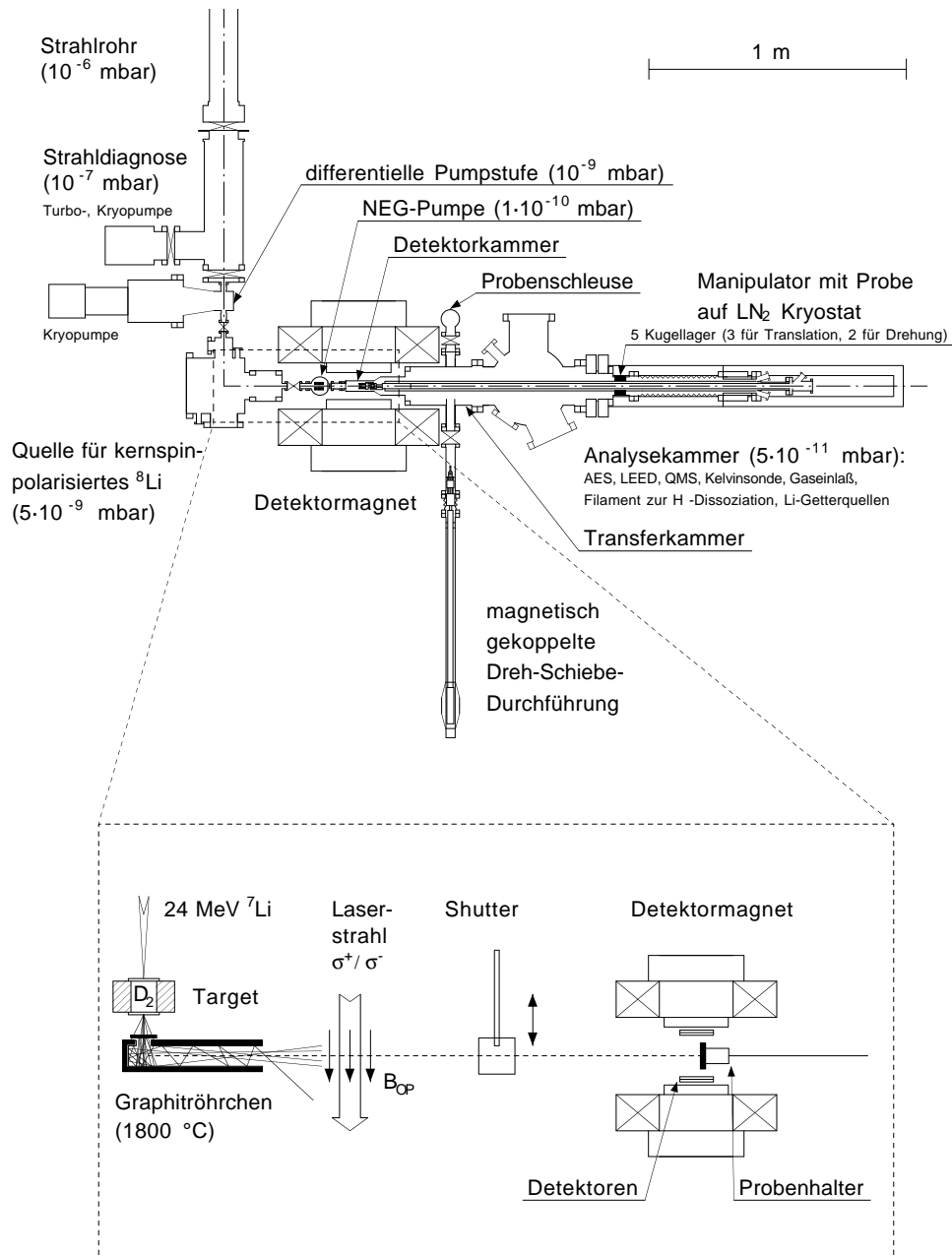


Abbildung 2.2: Oben: Maßstäbliche Darstellung des ^8Li -Experiments am Experimentierplatz L6. Unten: Schematische Darstellung der wesentlichen Komponenten für die β -NMR an Oberflächen [JKK⁺].

einer 4 μm dicken HAVAR-Folie und Dichtungen aus Indium verschlossen. HAVAR ist eine sehr reißfeste und vakuumtaugliche Legierung, die überwiegend aus Cobalt, Chrom, Eisen und Nickel besteht. In dem Kupferblock sind drei Targets eingebaut. Mit einer Lineardurchführung kann zwischen den Targets gewechselt werden. Es wird ein Strom des $^7\text{Li}^{3+}$ -Ionenstrahls von etwa 1 μA gewählt. Dann beträgt die Lebensdauer einer Folie

ungefähr eine Woche. Würde man einen etwas größeren Strom wählen, würde sich diese Zeit erheblich verkürzen. Zur Erhöhung der Dichte wird das Target mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Der Gasdruck beträgt 5 bar. Trotz des relativ großen Wirkungsquerschnitts der Kernreaktion verlassen 10^4 bis 10^5 mal mehr ${}^7\text{Li}$ - als ${}^8\text{Li}$ -Ionen das Target. Aufgrund des geringen Impulsübertrags bei der Kernreaktion haben ${}^8\text{Li}$ und ${}^7\text{Li}$ nach Passieren des Targets mit etwa 13 MeV ungefähr dieselbe Energie [Wid91]. Der Energieverlust beträgt in der ersten HAVAR-Folie ca. 2 MeV, im D_2 -Gas 6 MeV und in der zweiten Folie 3 MeV.

Thermalisierung

Da die ${}^8\text{Li}$ Atome auf der Oberfläche adsorbiert werden sollen und nicht in die Proben eindringen dürfen, kann kein hochenergetischer Strahl verwendet werden. Die kinetische Energie des Strahls der Sondenatome muss eine thermische sein. Daher werden die Ionen durch Implantation in einem heißen Graphitröhrchen thermalisiert. Sie treten durch eine seitliche Bohrung in das Röhrchen. Die Bohrung befindet sich wenige Millimeter von dem Stopfen entfernt, der das Rohr zur der der Probenoberfläche abgewandten Seite verschließt. Sie ist mit einer dünnen Kohlenstoffolie (etwa $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) verschlossen, um zu verhindern, dass die thermalisierten Lithiumatome aus dieser Öffnung austreten. Aufgrund ihrer hohen kinetischen Energie beträgt die Implantationstiefe einige Mikrometer. Die Temperatur des Graphits ist aber so hoch, dass die Atome verglichen mit der Halbwertszeit schnell an die Oberfläche diffundieren können. Da die Austrittsarbeit von Graphit (4,4 eV) im Vergleich zur Ionisierungsenergie von Lithium (5,4 eV) klein ist, desorbiert Lithium atomar. Durch die Rohrform wird gegenüber der $\cos\Theta$ -Verteilung, die sich für ein ebenes Graphitplättchen ergibt, eine Erhöhung der Atomstrahlintensität in Vorwärtsrichtung bewirkt². Aus einer Abschätzung erhält man für ein Rohr mit einem Innendurchmesser d und einer Länge l eine Erhöhung der Intensität um einen Faktor $3/4 \cdot l/d$ [JKK⁺]. Für die Maße des verwendeten Graphitröhrchens ($d = 5 \text{ mm}$, $l = 65 \text{ mm}$) ist der Verstärkungsfaktor 10. Im Experiment wird allerdings nur ein Faktor 2 erreicht, da die Aufenthaltszeit der Lithiumatome im Röhrchen so groß ist, dass ein großer Teil von ihnen dort zerfällt. Die Aufenthaltszeit im Röhrchen wird durch die Zahl der Adsorptions-Desorptions-Schritte bestimmt und lässt sich durch eine Erhöhung der Temperatur verringern. Dadurch gelang es, den theoretischen Verstärkungsfaktor in etwa zu erreichen [Til96]. Für Untersuchungen an Oberflächen darf die Temperatur allerdings nicht beliebig hoch gewählt werden. Denn nur bis etwa 1800 °C ist der Dampfdruck des Kohlenstoffs noch so niedrig ist, dass keine Kontamination der etwa 0,5 m vom Röhrchen entfernten Probe eintritt.

Aufbau der Kernspinpolarisation

Der Aufbau der Kernspinpolarisation geschieht durch optisches Pumpen, d.h. durch Umbesetzung atomarer Niveaus mit resonantem Licht. Dazu kreuzt ein resonanter Laserstrahl den Atomstrahl im Winkel von 90° . Das Licht ist relativ zu einem kolinearen Magnetfeld von etwa $B_{\text{OP}} = 1 \text{ mT}$ in der Region des optischen Pumpens entweder rechts- oder links-

² Θ bezeichnet den Winkel zwischen der Oberflächennormalen des Graphitplättchens und der Richtung, in die ein Lithiumatom desorbiert.

zirkular (σ^+ , σ^-) polarisiert. Mit einem $\lambda/4$ -Plättchen, das sich mit einem Servomotor gegen einen Linearpolarisator drehen lässt, kann zwischen den Lichtpolarisationen geschaltet werden. Das Magnetfeld wird von zwei kleinen Helmholtzspulen erzeugt. Der für die Pumpregion auf etwa 10 mm aufgeweitete Laserstrahl mit einer Intensität von typischerweise 25 mW wird an einem Spiegel reflektiert, so dass er noch einmal den Atomstrahl kreuzt. Damit wird die Lichtintensität erhöht. Für die Abschirmung des bis zu 1 T starken Magnetfeldes, in dem sich die Probe für NMR-Experimente befindet, sorgen zwei konzentrische Weicheisenrohre um die Region des optischen Pumpens. Ein Solenoidmagnet am Ausgang dieser Region verhindert, dass die Atome einen Bereich mit $B = 0$ durchlaufen, was eine Depolarisation, sogenannte Nullfeldübergänge, verursachen könnte.

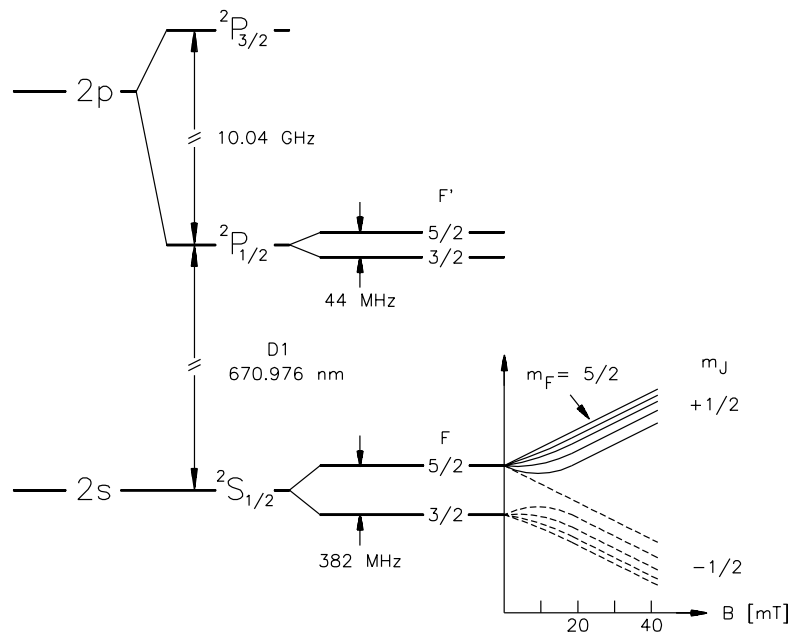


Abbildung 2.3: Niveauschema des ^8Li -Atoms und Breit-Rabi-Diagramm des $^2\text{S}_{1/2}$ Grundzustandes.

In Abbildung 2.3 ist das Niveauschema des ^8Li -Atoms (Kernspin $I = 2$) und für den $^2\text{S}_{1/2}$ Grundzustand der Übergang vom schwachen zum starken Feld nach der Breit-Rabi-Formel dargestellt. Ziel des optischen Pumpens ist es, je nach gewählter Lichtpolarisation alle Atome in den Zustand $|F = 5/2, m_F = +5/2\rangle$ bzw. $|F = 5/2, m_F = -5/2\rangle$ des $^2\text{S}_{1/2}$ Grundzustandes zu bringen. Denn die beiden Zustände sind identisch mit den Produktzuständen $|I = 2, m_I = +2\rangle \times |J = 1/2, m_J = +1/2\rangle$ bzw. $|I = 2, m_I = -2\rangle \times |J = 1/2, m_J = -1/2\rangle$. Wie in Kapitel 3 erklärt wird, entspricht eine vollständige Besetzung dieser Zustände durch das Ensemble der ^8Li -Atome einer sogenannten Vektorpolarisation von $P_z = +1$ bzw. -1 . Im Experiment wird die zeitliche Abnahme (Relaxation) der Vektorpolarisation des auf den Probenoberflächen adsorbierten Kernspinensembles gemessen.

Der Pumpprozess erfolgt im schwachen Magnetfeld zwischen dem Grundzustand $^2S_{1/2}$ und dem ersten angeregten Zustand $^2P_{1/2}$, der D₁-Linie. Bei Verwendung von σ^+ -Licht gilt die Auswahlregel $\Delta m_F = +1$. Viele Zyklen des Anregungsprozesses und der sich anschließenden spontanen Emission mit $\Delta m_F = -1, 0, +1$ führen so zu einer Erhöhung des mittleren Drehimpulses des Ensembles.

Wird eine feste Wellenlänge des Laserlichts verwendet, können nur Übergänge von $^2S_{1/2} F = 5/2$ nach $^2P_{1/2}$ induziert werden. Denn im Gegensatz zur Hyperfeinaufspaltung des $^2P_{1/2}$ Zustandes ist die des $^2S_{1/2}$ Zustandes größer als die Dopplerverbreiterung des Atomstrahls von etwa 50 MHz. Daher werden Atome, die sich nach spontaner Emission im $F = 3/2$ Zustand befinden, nicht mehr angeregt. Um Anregungen aus beiden Hyperfeinzuständen des Grundzustandes zu ermöglichen, werden dem Laserstrahl mit einem elektrooptischen Modulator Seitenbänder in ungefähr dem Abstand der Hyperfeinaufspaltung von 382 MHz aufmoduliert.

Zur Bestimmung der Vektorpolarisation wurde von W. Preyß die durch das optische Pumpen erzeugte Besetzung der Hyperfeinniveaus durch Lösen eines Ratengleichungssystems berechnet [Pre94, WDE⁺95]. Aus den relativen Besetzungszahlen, die man für typische experimentelle Parameter des optischen Pumpens erhält, ergibt sich eine Vektorpolarisation von +0,84 für σ^+ -Licht und -0,77 für σ^- -Licht. Diese Werte werden auch experimentell erreicht. Die Strahlpolarisation wird indirekt über die Messungen der Polarisation an bereits untersuchten Probenoberflächen überprüft.

Bis Mitte 1996 wurde eine ^8Li -Quelle verwendet, mit der die Elektronenpolarisation direkt gemessen werden konnte. Sie wies gegenüber der heutigen Quelle allerdings viele wesentliche Nachteile auf. So enthielt sie einige nicht ausheizbare Komponenten. Ihr Basisdruck lag bei 10^{-7} mbar. Als Thermalisierer diente ein heißes ebenes Graphitplättchen. Die Intensitätssteigerung eines rohrförmigen Thermalisierers wurde also nicht genutzt. Schließlich enthielt die Kammer noch einen Sechspolmagneten zur Messung der Elektronenpolarisation, der sich zwischen der Region des optischen Pumpens und der Probenoberfläche befand. Er diente anfangs dazu, die Vektorpolarisation des Atomstrahls zu erhöhen, wurde dann aber aufgrund der gesteigerten und fast vollständigen Polarisation durch das optische Pumpen nur noch zur Strahlanalyse genutzt. Um den Abstand zwischen Thermalisierer und Probe möglichst gering zu halten, wurde für die neue Kammer auf einen Sechspolmagneten verzichtet. Bei gleicher Effizienz des optischen Pumpens ergeben experimentell bestätigte Rechnungen eine Polarisation des Strahl nach dem Sechspolmagneten von 92 % [Pre94]. Die etwas kleinere mittlere Strahlpolarisation von 0,8 wird mit der neuen ^8Li -Quelle durch die viel höhere Atomstrahlintensität mehr als ausgeglichen. Die Strahlgüte³ konnte etwa um einen Faktor 3 erhöht werden.

2.1.2 Messung der Kernspinpolarisation

Die Polarisation des ^8Li -Kernspinensembles wird über die räumlich nicht-isotrope Elektronenemission beim β -Zerfall nachgewiesen. In Abbildung 2.4 ist das Prinzip der β -NMR dargestellt. ^8Li zerfällt mit einer Halbwertszeit von etwa 0,84 s in einen angeregten Zu-

³Für die Güte Q eines polarisierten Strahls gilt: $Q = I \cdot P^2$, wobei I die Strahlintensität und P die Polarisation bezeichnet.

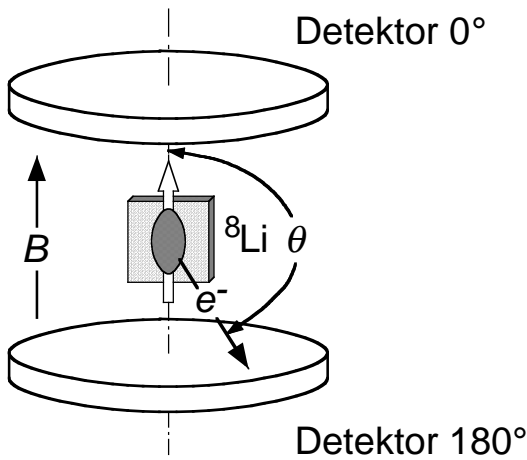
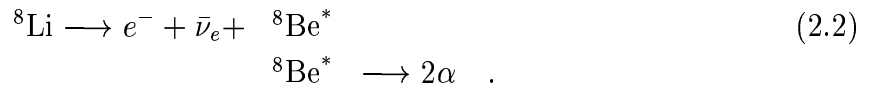


Abbildung 2.4: Das β -Elektron wird mit einer größeren Wahrscheinlichkeit entgegen der Richtung des Kernspins emittiert. Daher kann aus dem Effekt der Zählraten $N(0^\circ)$ und $N(180^\circ)$ die Polarisation des ${}^8\text{Li}$ -Kernspinensembles bestimmt werden.

stand von ${}^8\text{Be}$, der seinerseits in zwei α -Teilchen zerfällt:



Die Endpunktsenergie der β -Elektronen beträgt 12,45 MeV.

Die Wahrscheinlichkeit, dass das Elektron bei einem β -Zerfall unter dem Winkel θ relativ zur Richtung des Magnetfeldes emittiert wird, ist:

$$w(\theta) = 1 + \frac{v}{c} A P_z \cos \theta \quad (2.3)$$

Aufgrund der hohen Endpunktsenergie ist v/c in guter Näherung Eins. Der Asymmetrieparameter A beträgt beim ${}^8\text{Li}$ -Zerfall $-1/3$ [dGTH65]. Die Elektronen werden von zwei Detektoren nachgewiesen, die sich in ihrer Position relativ zur Magnetfeldrichtung unterscheiden. Der Effekt aus den Raten der parallel und der antiparallel zum Magnetfeld emittierten Elektronen, $N(0^\circ)$ und $N(180^\circ)$, die von den Detektoren gemessen werden, ist aufgrund der Wahrscheinlichkeitsverteilung (2.3) proportional zur Vektorpolarisation des Kernspinensembles:

$$\varepsilon = \frac{N(0^\circ) - N(180^\circ)}{N(0^\circ) + N(180^\circ)} = -\frac{1}{3} P_z \quad (2.4)$$

Für die NMR-Experimente ist die Probe in der sogenannten Detektorkammer, einem verjüngten Teil der Präparations- und Analysechamber, wo der kernspinpolarisierte ${}^8\text{Li}$ -Atomstrahl mit einem Durchmesser von 8 mm auf der Probenoberfläche ($11 \cdot 18 \text{ mm}^2$) adsorbiert. Die Detektorkammer befindet sich zwischen den Polschuhen eines elektrisch erregten Dipolmagneten (Bruker, B-E 25), der am Ort der Probe ein Feld von bis zu 0,9 T senkrecht zur Atomstrahlachse erzeugt. Dort ist die Homogenität des Magnetfeldes besser als $5 \cdot 10^{-5}$ [Del98]. Für die zeitliche Stabilität sorgt eine Regelschleife, die aus dem Magneten selbst, dem Netzteil (Bruker, B-MN 200/60R), einem Steuergerät (Bruker, BH-15) und einer Hallsonde besteht. Die zeitlichen Schwankungen sind über mehrere Stunden an einem festen Ort gemessen nicht größer als $\pm 2 \cdot 10^{-5}$.

Zwischen der Probe und den Polschuhen des Magneten sind außerhalb der Vakuumkammer zwei Paare von Plastikszintillatoren angebracht. Beim Zerfall von ${}^8\text{Li}$ auf der Probenoberfläche emittierte β -Elektronen lösen in den Szintillatoren koinzidente Lichtblitze aus. Damit die β -Elektronen nicht in der Kammerwand absorbiert werden, besteht diese im Bereich der Szintillatoren nur aus einer $150\ \mu\text{m}$ dicken Folie. Die Lichtblitze werden über flexible Lichtleiter zu Photomultipliern außerhalb des Magneten weitergeleitet, dort in Spannungspulse umgewandelt und schließlich als solche gezählt. Die beiden Detektorpaare werden jeweils in Koinzidenz betrieben. Mit ihnen werden die Zählraten $N(0^\circ)$ und $N(180^\circ)$ gemessen.

Im Experiment lassen sich unterschiedliche Ansprechwahrscheinlichkeiten der Detektoren, eine etwas unsymmetrische Positionierung der Probenoberfläche und andere apparative Asymmetrien nicht vermeiden. Diese Asymmetrien führen neben der Zerfallsasymmetrie zu einem weiteren Beitrag des Effekts in Gleichung (2.4). Daher wird nach einer Messung mit σ^+ -Licht eine Messung mit σ^- -Licht durchgeführt und so das Vorzeichen der Vektorpolarisation geändert⁴. Aus den vier so gemessenen Zählraten lässt sich ein Effekt bilden, bei dem in erster Ordnung die apparativen Asymmetrien verschwinden [Han66]:

$$\varepsilon = \frac{r-1}{r+1} \quad \text{mit} \quad r = \sqrt{\frac{N^+(0^\circ) \cdot N^-(180^\circ)}{N^-(0^\circ) \cdot N^+(180^\circ)}} \quad . \quad (2.5)$$

In erster Ordnung verschwindet auch der für σ^+ - und σ^- -Licht etwas unterschiedliche Betrag der Vektorpolarisation.

Aus einer Monte-Carlo-Simulation, bei der der Öffnungswinkel der Detektoren, die Ausdehnung der Probe und Vielfachstreuung der Elektronen an Kammerwand und Probe berücksichtigt wurden, ergibt sich eine Reduktion des Asymmetrieeffekts um etwa 15 %⁵ [Det92, Rö92]. Durch den endlichen Öffnungswinkel der Detektoren alleine reduziert sich der Asymmetrieeffekt auf $\frac{1}{2}(1 + \cos \theta)\varepsilon$ [Win00]. Die Probe wird in dieser Abschätzung als punktförmig angenommen. θ bezeichnet den halben Öffnungswinkel der beiden Detektoren. Er beträgt etwa 23° . Für ihn ergibt sich eine Reduktion des Asymmetrieeffekts auf $0,96\varepsilon$.

2.1.3 Relaxationsexperimente

Zeitstruktur der Messung

In den Relaxationsexperimenten wird die zeitliche Abnahme des Asymmetrieeffekts und damit die zeitliche Abnahme der Polarisation des ${}^8\text{Li}$ -Kernspinensembles auf der Probenoberfläche gemessen. Bei der Wahl der Zeitstruktur der Messung sind folgende Punkte zu beachten: Während der Produktion von ${}^8\text{Li}$ ist der Untergrund in den Koinzidenzzählraten

⁴Das Vorzeichen der Vektorpolarisation lässt sich auch umkehren, indem der Magnet umgepolt wird. Sein Streufeld ist aber so groß, dass sich beim Umpolen die Fokussierung des ${}^7\text{Li}$ -Ionenstrahls auf das D_2 -Target und damit die ${}^8\text{Li}$ -Produktionsrate ändern kann.

⁵Während bei der für die Simulation verwendeten Geometrie der Öffnungswinkel der Detektoren (46°) von der Größe der auf $150\ \mu\text{m}$ verdünnten Kammerwand bestimmt wird, ist er nun durch die Größe und Position der Detektoren selbst gegeben. Beide Öffnungswinkel sind etwa gleich groß, so dass sich der Korrekturfaktor kaum ändern sollte.

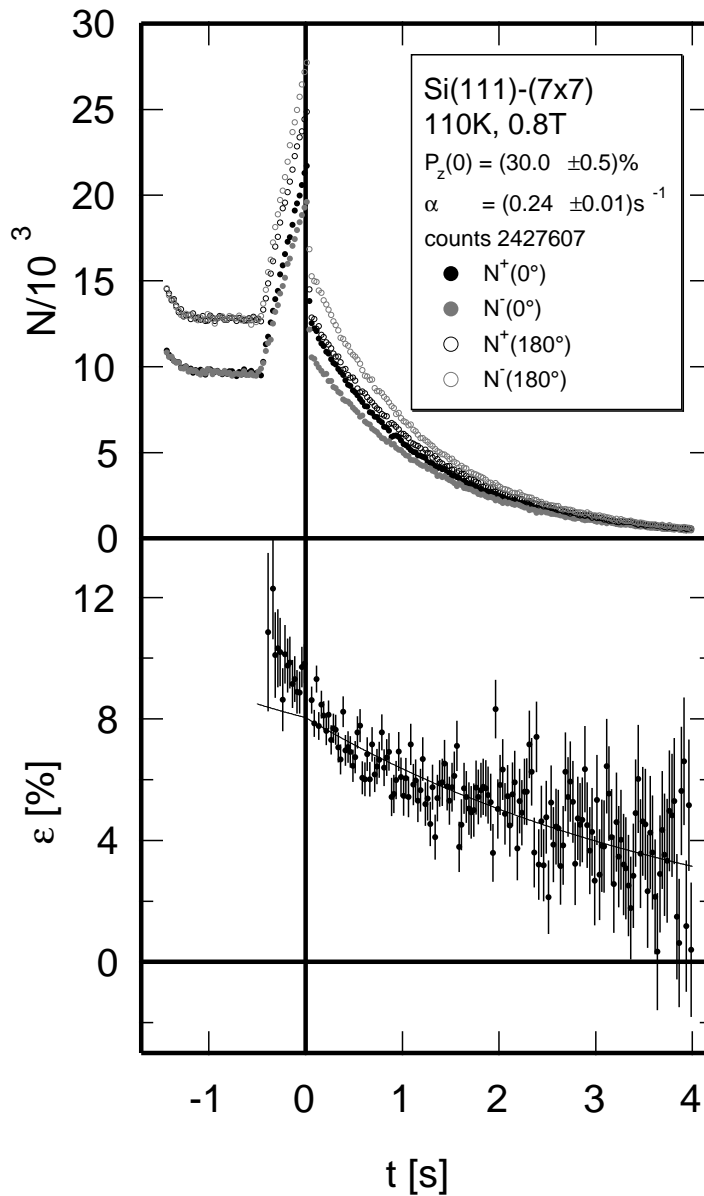


Abbildung 2.5: Oben: Koinzidenzzählraten als Funktion der Zeit. Die Unterschiede in den Zählraten kommen durch die Zerfallsasymmetrie und durch apparative Asymmetrien zustande. Unten: Asymmetrieeffekt und Anpassung eines streng exponentiellen Relaxationsverhaltens gemäß Gleichung (2.9).

von derselben Größenordnung wie der Anteil der von der Probenoberfläche emittierten β -Elektronen. Daher wird zur Messung des Asymmetrieeffekts der ^7Li -Ionenstrahl mit einem elektrostatisch wirkenden Shutter, der sich außerhalb des Experimentierplatzes L6 zwischen dem Schaltmagneten und der ^8Li -Quelle befindet, gestoppt (s. Abbildung 2.1). Die ^8Li -Atome müssen also vor Beginn der Messung auf der Probenoberfläche adsorbiert werden. Die Belegung sollte in einer möglichst kurzen Zeit erfolgen, um die Wechselwirkungszeit der Sondenatome mit der Oberfläche und damit die Abnahme des Asymmetrieeffekts zu minimieren. Aufgrund der Verweilzeit von Lithium im Graphitröhrchen ist noch viele zehntel Sekunden nach Ausblenden des ^7Li -Ionenstrahls die Atomstrahlintensität noch relativ hoch. Daher wird der Atomstrahl mit einem mechanischen Shutter hinter dem Thermalisiererröhrchen unterbrochen (s. Abbildung 2.2). Bei der folgenden Zeitstruktur,

die sich in drei Phasen gliedert, sind die eben genannten Punkte berücksichtigt:

1. -1,5 s ... -0,5 s: In dieser Phase ist der elektrostatische Shutter geöffnet, so dass ^8Li erzeugt wird und in das Graphitröhrchen gelangt. Der mechanische Shutter ist geschlossen, da die Zahl der aus dem Röhrchen tretenden Lithiumatome aufgrund ihrer endlichen Aufenthaltszeit im Röhrchen noch schnell zunimmt. Der weitestgehend konstante Zählratenuntergrund der in Abbildung 2.5 dargestellten Spektren wird hauptsächlich durch Neutronen verursacht. Die Abnahme der Zählrate in den ersten zehntel Sekunden wird durch die Erwärmung des D_2 -Gases im Reaktionsvolumen und die daraus resultierende Verringerung der Flächendichte verursacht.
2. -0,5 s ... 0 s: Zu Beginn der Aktivierungsphase wird der mechanische Shutter geöffnet und die Probe mit kernspinpolarisiertem ^8Li belegt. Die Atomstrahlintensität hat in dieser Phase fast ihren Sättigungswert erreicht. Die Zählraten setzen sich nun aus dem Neutronenuntergrund und den von der Oberfläche emittierten β -Elektronen zusammen.
3. 0 s ... 4 s: In der Meßphase sind beide Shutter geschlossen. Der Neutronenuntergrund verschwindet innerhalb von etwa 50 ms völlig und es gelangen keine weiteren Lithiumatome aus dem Graphitröhrchen auf die Probe.

Zur Bestimmung des Asymmetrieffekts werden viele dieser Zyklen wiederholt. Nach jedem zehnten Zyklus wird die Polarisation des Laserlichts und damit das Vorzeichen der Vektorpolarisation umgeschaltet. Dann kann aus den Zählraten der Meßphase der in Gleichung (2.5) angegebene Effekt gebildet werden. Mit dieser Formel lässt sich nach Abzug des konstanten Untergrundes auch aus den Zählraten der Aktivierungsphase der Asymmetrieffekt bestimmen [Win00]. In Abbildung 2.5 ist unter den Zählratenspektren, das so bestimmte Effektspektrum dargestellt.

Bestimmung der Relaxationsparameter

Die Polarisation $P_z(t)$ des in einem sehr kleinen Zeitintervall auf der Probe adsorbier-ten Kernspinensembles nimmt aufgrund der Wechselwirkung der Kernmomente mit den zeitlich fluktuierenden Feldern an der Oberfläche ab. Da die ^8Li -Sondenatome wegen der endlichen Aktivierungsphase unterschiedlich lange auf der Oberfläche sind, gibt $P_z(t)$ nicht das Effektspektrum wieder. Nur der Anteil des Spektrums, der von Sonden stammt, die in einem kleinen Zeitintervall δt zum Zeitpunkt $-i \cdot \delta t$ adsorbiert wurden, kann durch diese Funktion beschrieben werden:

$$\varepsilon_i(t) = -\frac{1}{3} \cdot 0,85 \cdot P_z(t + i \cdot \delta t) \quad \text{mit } i \text{ ganzzahlig.} \quad (2.6)$$

Durch den Faktor $-\frac{1}{3}$ wird die Wahrscheinlichkeitsverteilung (2.3) berücksichtigt. Der Faktor 0,85 ergibt sich aus der im vorherigen Abschnitt erwähnten Monte-Carlo-Simulation. Um das Gesamtspektrum zu erhalten, müssen diese Anteile mit einem statistischen Gewicht $g(i, \delta t, t)$, das proportional zur Aktivität ist, multipliziert und dann

addiert werden [Win00]:

$$\varepsilon(t) = \lim_{\delta t \rightarrow 0} \sum_{i=0}^{n-1} \varepsilon_i(t) \cdot g(i, \delta t, t) \quad \text{mit} \quad (2.7)$$

$$n = \begin{cases} -t/\delta t & : t \leq 0 \\ t_A/\delta t & : t > 0 \end{cases} ,$$

$$\sum_{i=0}^{n-1} g(i, \delta t, t) = 1 \quad .$$

Dabei bezeichnet t_A die Länge der Aktivierungsphase. Die Intensität des Atomstrahls ist während der Aktivierungsphase in guter Näherung konstant. Dann ist:

$$g(i, \delta t, t) = \exp\left(\frac{i \delta t}{\tau_{8\text{Li}}}\right) \cdot \frac{1 - \exp(\delta t/\tau_{8\text{Li}})}{1 - \exp(n \delta t/\tau_{8\text{Li}})} \quad . \quad (2.8)$$

Aus den Gleichungen (2.6), (2.7) und (2.8) ergibt sich schließlich die Funktion $\varepsilon(t)$. Sie ist sowohl in der Aktivierungsphase als auch in der Meßphase definiert. Zur ihrer Berechnung wird allerdings nicht der Grenzübergang $\delta t \rightarrow 0$ vollzogen, sondern δt so klein gewählt, dass sich $\varepsilon(t)$ zu noch kleineren δt hin nur noch unwesentlich ändert. Im allgemeinen ist es ausreichend, $\delta t = 5$ ms zu wählen.

Aus einer Anpassung von $\varepsilon(t)$ an ein Effektspektrum ergeben sich die freien Parameter der Funktion $P_z(t)$. Meist erfolgt die Relaxation zumindest in sehr guter Näherung mit einer Exponentialfunktion:

$$P_z(t) = P_z(0) \exp(-\alpha t) \quad . \quad (2.9)$$

In diesem Fall sind die Anfangspolarisation $P_z(0)$ und die Relaxationsrate α freie Parameter. Die Anfangspolarisationen der in den Kapiteln 4 und 6 vorgestellten Messungen sind in Anhang C dargestellt.

Die Relaxationsdaten wurden aus Anpassungen an die Meßphase, nicht an Mess- und Aktivierungsphase, gewonnen. In der zweiten Hälfte einer einwöchigen Strahlzeit musste aufgrund eines Defekts auf den mechanischen Shutter verzichtet werden. Dadurch ließ sich die übliche Zeitstruktur nicht mehr einhalten und die Auswertung der Koinzidenzspektren wurde extrem aufwendig, da zum einen die Annahme einer konstanten Atomstrahlintensität zur Berechnung der statistischen Gewichte nicht mehr gilt und zum anderen die Probe auch in der Meßphase mit ^8Li belegt wird. Bei der Anpassung an Aktivierungs- und Meßphase gibt es dann im Fall hoher Relaxationsraten systematischen Abweichungen zwischen Messungen, die mit und solchen die ohne Shutter durchgeführt wurden. Daher wurde auf eine Auswertung der Aktivierungsphase verzichtet.

Abweichungen der Effektspektren von der exponentiellen Relaxation

Für die Anfangspolarisation $P_z(0)$ sollte sich die Polarisation des Atomstrahls von etwa 0,8 ergeben. An einigen der bisher untersuchten Oberflächen konnte dies bestätigt werden. Für die meisten Oberflächen ist die Anfangspolarisation allerdings kleiner als die

Polarisation des Atomstrahls. Im allgemeinen ist sie von der untersuchten Oberfläche, der Proben temperatur und dem Magnetfeld abhängig. Obwohl für dieses Phänomen bisher noch keine befriedigende Erklärung gefunden wurde, können zumindest einige generelle Trends beobachtet werden. Meist geht nämlich eine kleine Relaxationsrate mit einer hohen Anfangspolarisation und umgekehrt eine große Relaxationsrate mit einer kleinen Anfangspolarisation einher. Eine Ausnahme bilden oft Messungen bei hohen Temperaturen. Wie auf der Ru(001) Oberfläche werden auch auf der Si(111)-(7×7) Oberfläche bei hohen Temperaturen relativ große Anfangspolarisationen gemessen, obwohl die Relaxationsrate ebenfalls relativ groß ist.

Eine mögliche Ursache für eine kleinere Anfangspolarisation als die Strahlpolarisation könnte eine unzulängliche Anpassung von $\varepsilon(t)$ an die Effektspektren sein. Doch nur in wenigen Fällen gelingt eine akzeptable Anpassung, bei der $P_z(0) = 0,8$ konstant gehalten wird und nur die Relaxationsrate als freier Parameter dient. Dies bedeutet, dass meist keine streng exponentielle Relaxation vorliegt. In einigen Fällen, wie zum Beispiel in der Aktivierungsphase des in Abbildung 2.5 dargestellten Spektrums, werden kleine aber signifikante Abweichungen vom exponentiellen Verhalten festgestellt [Win00]. Eine befriedigende Anpassung gelingt in solchen Fällen meist mit einem *stretched exponential*:

$$P_z(t) = P_z(0) \exp -(\beta t)^\kappa \quad . \quad (2.10)$$

Für viele der in dieser Arbeit untersuchten Oberflächen wird damit eine Anpassung gefunden, bei der die Anfangspolarisation mit der Polarisation des Atomstrahls verträglich ist. Exemplarisch wird dies anhand der magnetfeldabhängigen Messung an der naßchemisch präparierten Si(111)-(1×1):H Oberfläche in Anhang C gezeigt.

Ein *stretched exponential* kann sich dann ergeben, wenn das Ensemble der Sondenatome in einer inhomogenen Umgebung nicht homogen über die verschiedenen Plätze mittelt [SH84]. Bezeichnet m den Exponenten in einem Abstand-Kraft-Gesetz $F(r) \propto r^m$, das die Wechselwirkung des Kerns mit einer Störung beschreibt, ist $\kappa = 3/m$, d.h. κ kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen.

Eine weitere Erklärung für die Abweichungen vom reinen exponentiellen Verhalten kann Kapitel 3 entnommen werden: In der Theorie ist die Relaxation nur in bestimmten Fällen, zum Beispiel bei reiner magnetischer Wechselwirkung, durch eine Exponentialfunktion gegeben. Im allgemeinen handelt es sich um eine Summe von Exponentialfunktionen. Dennoch wird im Experiment nur in wenigen Fällen eine Abweichung von einer einfachen Exponentialfunktion gefunden. Die Hauptursache hierfür ist wahrscheinlich, dass der Asymmetrieeffekt nur in einem durch die ^8Li -Halbwertszeit vorgegebenen Zeitfenster beobachtet werden kann. Daher wird in den Kapiteln 4 und 6 nur die Relaxationsrate α der einfachen Exponentialfunktion (2.9) diskutiert. In früheren Experimenten mit β -NMR an Oberflächen wurde ebenso verfahren und es konnten fast immer physikalisch sinnvolle Interpretationen der Relaxationsraten gefunden werden.

2.1.4 Vakuumtechnische Ankopplung des ^8Li -Experiments an die Beschleunigeranlage

Um eine Kontamination der Probenoberfläche durch Restgasfluss aus der ^8Li -Quelle so gut wie möglich zu vermeiden, wurde die ^8Li -Quelle UHV-kompatibel ausgelegt. Dazu sind

zwei differentielle Pumpstufen installiert, um die Kammer an das Strahlrohr, das einen Basisdruck von 10^{-6} mbar hat, anzukoppeln (s. Abbildung 2.2). Für die NMR-Messungen, bei denen der Thermalisierer resistiv auf $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ geheizt wird, ist so ein Druck von etwa $5 \cdot 10^{-9}$ mbar in der ^8Li -Quelle erreichbar.

Zwischen der ^8Li -Quelle und der Detektorkammer befindet sich eine weitere differentielle Pumpstufe, die sogenannte NEG-Pumpe (s. Abbildung 2.2). Deren Druck beträgt während den NMR-Messungen etwa $1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Wegen des bis zu 0,9 T hohen Magnetfeldes in diesem Bereich wurde von einer Turbo- oder Ionenpumpe abgesehen. Senkrecht zur Atomstrahlachse enthält die NEG-Pumpe 10 zueinander parallele Bleche aus Konstantan ($20 \cdot 3\text{ cm}^2$), an deren Oberflächen eine dünne Legierungsschicht aus Zirkonium, Vanadium und Eisen (SAES GETTERS S.p.A., St 707) aufgebracht ist. Die Pumpwirkung dieses Materials beruht auf sehr hohen Haftkoeffizienten für die typischen Restgase einer UHV-Kammer. St 707 ist ein NEG-Material (*non evaporable getter*), dessen maximale Pumpleistung zwar erst bei etwa $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ erreicht ist, das aber auch schon wie hier bei Raumtemperatur eingesetzt werden kann. Die Metallstreifen haben jeweils ein Loch mit einem Durchmesser von 1 cm, durch das der ^8Li -Atomstrahl treten kann. Sie werden am Ende des Ausheizens der Apparatur in ca. 12 Stunden durch resistives Heizen auf $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ aktiviert. Zur Präparation der Probe ist es manchmal notwendig, Gase wie zum Beispiel Wasserstoff und Kohlenmonoxid bis zu einem Druck von typischerweise 10^{-6} mbar in die Apparatur einzulassen. Bei einem so hohen Druck würde die Pumpleistung des NEG-Materials in kurzer Zeit stark abnehmen. Daher enthält die Pumpe zur Detektorkammer hin einen Schieber aus Kupferbronze (98 % Cu, 2 % Sn), der in einer Edelstahlschiene läuft, und über eine Lineardurchführung geöffnet und geschlossen werden kann. Mit dem Schieber lässt sich der Leitwert zwischen Pumpe und Detektorkammer so sehr reduzieren, dass der Druck in der Pumpe einen Faktor 1000 kleiner ist als in der Präparationskammer. Dadurch bleibt die Pumpleistung der Streifen erhalten. Um die Pumpe in Richtung des Atomstrahls so klein wie möglich zu gestalten, wurde auf kommerziell erhältliche Leitwertbegrenzer verzichtet.

2.2 Präparations- und Analysekommer

Um eine Kontamination der Proben zu verhindern, müssen oberflächenphysikalische Experimente im UHV durchgeführt werden. Denn bei 10^{-6} mbar trifft pro Sekunde die einer Monolage entsprechende Menge an Teilchen die Oberfläche.

Die Präparations- und Analysekommer am Experimentierplatz L6 gliedert sich in drei Teile (s. Abbildung 2.2): Die Detektorkammer, in der die NMR-Messungen durchgeführt werden, die sogenannte Transferkommer, in der die Proben von einem Greifarm, der die Proben der Schleuse entnimmt, auf den Probenhalter übergeben werden können, und den Teil, wo die Präparation und Analyse erfolgt.

Die Apparatur wird von zwei Ionenzerstäuberpumpen, (Perkin Elmer, TNB-X 1000; Varian, Star Cell 50 l/s), einer Titansublimationspumpe, einem mit flüssigem Stickstoff kühlbaren Kryopanel und einem Pumpstand evakuiert, der aus einer Turbomolekularpumpe (Balzers, TPU 510), einer zweiten schnelllaufende Turbomolekularpumpe (Balzers, TPU 65-H) und einer Drehschiebervorpumpe (Balzers DUO 016 B) besteht. Die schnell-

laufende Pumpe erhöht das Kompressionsverhältnis für Wasserstoff, einer der Hauptrestgaskomponenten einer UHV-Apparatur. Der Basisdruck liegt bei $5 \cdot 10^{-11}$ mbar. Zum ölfreien Anpumpen nach Belüften stehen zwei mit flüssigem Stickstoff gekühlte Sorptionspumpen (Perkin Elmer, 236-2510) zur Verfügung. Alle Pumpen lassen sich mit Ventilen von der Kammer trennen.

2.2.1 Probenschleuse

Die in Abschnitt 6.1 beschriebene naßchemisch Präparation der Proben erfolgt in einer staubarmen Umgebung am Experimentierplatz L6. Die Untersuchung dieser Proben in der Präparations- und Analysekommer erfordert eine Schleuse. Der Einbau in eine geöffnete Kammer und anschließendes Ausheizen würde die ursprünglich hervorragende Qualität der Proben unwiderrufflich zerstören.

Die erste Version der Probenschleuse wurde von H. Winnefeld und M. Czanta konstruiert. Sie ist in Ref. [Win00] und [Cza97] ausführlich beschrieben. Die Proben wurden mit Tantaldraht auf ein Molybdänplättchen geklemmt und so in die Apparatur geschleust. Indirektes Heizen der Proben über das Molybdänplättchen führte zu einem großen Anstieg des Restgasdrucks der für die Untersuchung der naßchemisch präparierten und sehr inerten Proben kein Problem darstellt, aber die Präparation einer sauberen (7×7)-rekonstruierten Oberfläche verhindert. Kleine Veränderungen an der Schleuse und ein neues Konzept für den Probenhalter ermöglichen es nun, die Proben ohne Molybdänplättchen in die Apparatur zu transferieren.

Das Schleusvolumen bildet ein Eckventil, auf dessen Ventilteller zwei Stege aus Molybdän angebracht sind (s. Abbildung 2.2). Dort wird die Probe bei geschlossenem Eckventil so abgelegt, dass sie nur an den Rädern aufliegt. Das Schleusvolumen kann über eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Sorptionspumpe und eine Turbomolekularpumpe (Pfeiffer, TPU 170) evakuiert werden. Nach einer halben Stunde ist der Druck im Schleusvolumen auf etwa 10^{-8} mbar abgefallen. Mit einem Greifer, der über eine magnetisch gekoppelte Dreh-Schiebe-Durchführung betätigt werden kann, wird dann die Probe bei geöffnetem Eckventil gegriffen und auf den Probenhalter geschoben.

Die Dreh-Schiebe-Durchführung, deren Leitwert zur Kammer sehr klein ist und deshalb ebenfalls mit einer Turbomolekularpumpe (Pfeiffer, TMU 064) evakuiert wird, und das Eckventil können mit Ventilen von der Kammer getrennt werden.

2.2.2 Probenhalter und Manipulator

Probenhalter

Der im Rahmen dieser Arbeit konstruierte und aufgebaute Probenhalter ist in Abbildung 2.6 zu sehen. Er kann eingeschleuste Proben ($18 \cdot 11 \cdot 0,63$ mm³) ohne ein zusätzliches Metallplättchen aufnehmen. Dadurch sind Experimente an naßchemisch präparierten und (7×7)-rekonstruierten Oberflächen möglich.

Um Magnetfeldinhomogenitäten durch den Halter zu vermeiden, wurden nur nichtmagnetische Werkstoffe verwendet (Molybdän, Kupfer, Wolfram, Titan, Keramik). Die Proben werden vom Greifer zwischen Spangen aus Wolframdraht und eine Molybdänplatte,

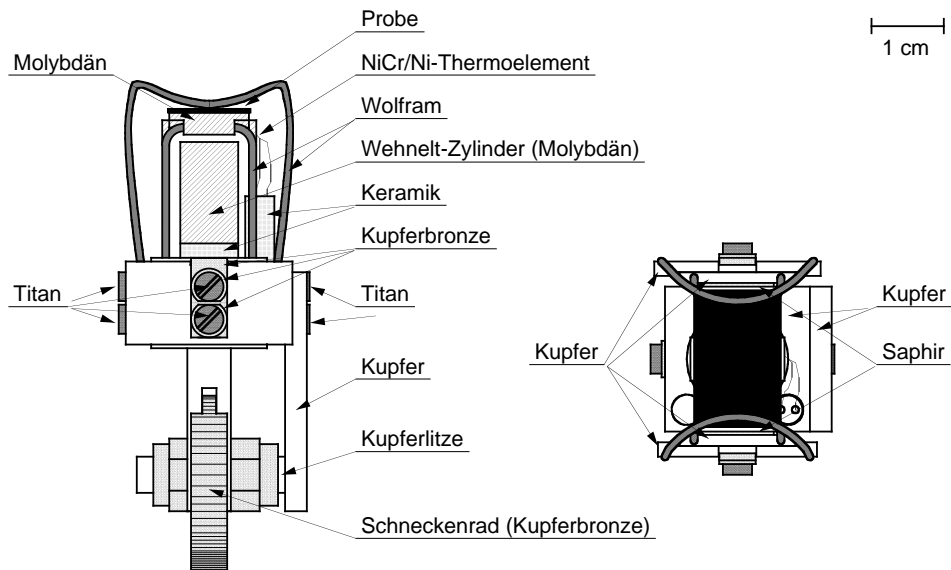


Abbildung 2.6: Probenhalter in Draufsicht und Seitenansicht.

die Bestandteil des Halters selbst ist und ebenfalls von Wolframdrähten gehalten wird, geklemmt. Die Platte besitzt eine Nut, in der eine Klemme des Greifers laufen kann. So ist es möglich, die Proben parallel zur Molybdänplatte aufzuschieben. Selbst kleinste Verkipnungen würden dazu führen, dass die Proben zwischen den Wolframspangen und der Molybdänplatte verkanten.

Die Wolframdrähte sind für einen guten thermischen Kontakt in Kupferbacken eingepresst. Die Backen sind am Kupferblock, der sich unterhalb der Probe befindet, mit Titanschrauben befestigt und durch dünne Saphirscheiben elektrisch gegen den Kupferblock isoliert. So können auf die Oberfläche (AES, LEED) oder die Molybdänplatte (Elektronenstoßheizung) treffende Elektronen gemessen werden. Saphir hat bei Temperaturen unter 100 K eine sehr gute Wärmeleitfähigkeit, über 100 K nimmt die Wärmeleitfähigkeit aber schnell ab. Dadurch wird bei tiefen Probertemperaturen eine möglichst große Kühlleistung gewährleistet und beim Heizen der Probe eine große Temperaturerhöhung des Kupferblocks verhindert. Die beiden Drehmöglichkeiten zur Positionierung der Probe sind durch die differentiell gepumpte Drehdurchführung und ein Schneckengetriebe gegeben. Der Kupferblock ist am Schneckenrad befestigt. Eine thermisch gute Kopplung zwischen Kupferblock und Kryostat wird durch eine möglichst kurze Kupferlitze gewährleistet, die entlang der Drehachse des Schneckenrads läuft. Die tiefste erreichbare Temperatur der Molybdänplatte beträgt 85 K, die der Probe 95 K.

Die Heizung erfolgt über Elektronenstoß auf die Rückseite der Molybdänplatte. Dazu befindet sich nur etwa 0,5 mm hinter der Platte eine Wendel aus thoriertem Wolframdraht (Durchmesser 0,15 mm) und ein Wehnelt-Zylinder. Beide liegen auf einem Potential von -1000 V. Eine Heizleistung von 100 W ist problemlos erreichbar. Die Messung der Probertemperatur erfolgt indirekt über ein an die Molybdänplatte angepunktetes NiCr/Ni-

Thermoelement. Die Heizleistung wäre ausreichend, die Temperatur zu erreichen, bei der das NiCr/Ni-Thermoelement zerstört wird. Das sind etwas über 1510 K. Die Proben-temperatur beträgt dann etwa 1200 K. Die experimentell bestimmte Temperaturdifferenz zwischen Probe und Molybdänplatte ist in Anhang A zu finden. Mit ihr wurden die in Kapitel 4 und 6 angegebenen Proben-temperaturen aus der Temperatur der Molybdänplatte bestimmt.

Manipulator

Der Probenhalter ist auf einem Manipulator montiert, der während dieser Arbeit konstruiert und aufgebaut wurde. Er erlaubt, die Probe in alle Raumrichtungen zu verfahren und um zwei Achsen zu drehen. So können alle Positionen zur Präparation und Analyse erreicht werden. Die Technik wurde im wesentlichen von einem in der Gruppe von D. Menzel an der TU München entwickelten Manipulator übernommen [Wid96, SM93].

Bis Mitte 1997 wurde für die β -NMR ein Magnet benutzt, dessen maximale Feldstärke 0,065 T betrug. Mit dem Einbau des neuen Magneten mit einer maximalen Feldstärke von 0,9 T wurde zum Erreichen der NMR-Position ein größerer z -Hub des Manipulators notwendig. Darüber hinaus wurde eine Erhöhung der Kühlleistung angestrebt. Da der Manipulator horizontal eingebaut ist, muss das Kühlmittel im Durchfluss angeboten werden.

Von dem alten Manipulator wurde nur der Teil für den x - und y -Hub (jeweils 5 cm) übernommen (Thermoionics EMT, FRLC 275m). Der Hub des neuen z -Manipulators beträgt 70 cm (Sonderanfertigung der Fa. Pink). Zur Erhöhung der Kühlleistung wurde das Manipulatorrohr an einer differentiell gepumpten Drehdurchführung befestigt, so dass von der Kupferlitze am Probenhalter nur noch eine Drehbewegung aufgenommen werden muss. Durch eine Edelstahlkapillare wird flüssiger Stickstoff in einen Phasenseparator aus Silber geleitet, der in einem Block endet, an dem der Probenhalter angeschraubt wird. Dort verdampft der Stickstoff und wird über ein Edelstahlrohr, auf dessen Achse sich die Kapillare für den Zufluss befindet, zurückgeführt. Eine Vorpumpe, die den Stickstoff absaugt, sorgt dafür, dass am Phasenseparator ein Druck von etwa 0,5 bar herrscht. Dadurch wird dort eine Temperatur von 70 K erreicht. Das sind 7 K unter dem Siedepunkt. Zur mechanischen Unterstützung läuft das Manipulatorrohr auf drei Kugellagern, die sich bei Fahrten in z -Richtung drehen. Zwei weitere Lager nehmen die Drehung der differentiell gepumpten Drehdurchführung auf.

2.2.3 Belegung der Oberfläche

Zur Belegung der Oberfläche mit Lithium im natürlichen Isotopenverhältnis (92,5 % ${}^7\text{Li}$ und 7,5 % ${}^6\text{Li}$) stehen Getterquellen zur Verfügung (SAES GETTERS S.p.A., Li/NF/0,85/17FT10+10 und Li/NF/0,6/17FT10+10). Das sind Metallschiffchen, in denen sich Lithiumchromat und ein Gettermaterial befinden. Durch resistives Heizen werden die Quellen erhitzt, so dass sich das Chromat zersetzt und Lithium in atomarer Form abdampft. Die anderen Reaktionsprodukte werden von dem Gettermaterial gebunden.

Über ein auf Vorvakuumdruck ($p \approx 10^{-3}$) evakuierbares Einlasssystem mit Feindosierventilen (Balzers, UDV 135 und UDV 140) können Gase in die UHV-Apparatur eingelass-

sen werden. Da molekularer Wasserstoff nicht auf Silicium adsorbiert, wird für Belegungen Wasserstoff an einem glühenden Wolframfilament dissoziiert

2.2.4 Methoden zur Oberflächenanalyse

Die Ausstattung der Präparations- und Analysekammer ermöglicht es, neben der ausführlich vorgestellten β -NMR weitere, in der Oberflächenphysik gebräuchlichere Methoden zur Untersuchung der Proben anzuwenden. Diese Methoden werden im folgenden kurz beschrieben.

Messung der Austrittsarbeitsänderung ($\Delta\Phi$)

Mit der Kelvinsonde (Besocke, Typ „S“) werden Änderungen der Austrittsarbeit über die Austrittsarbeitdifferenz zwischen der Probe und einer Referenzoberfläche gemessen. Als Referenzoberfläche wird ein Goldnetz benutzt, das von einem Piezokristall angetrieben mit einer Frequenz von 176 Hz typischerweise 0,5 mm vor der Probenoberfläche oszilliert. Die Schwingungsamplitude beträgt ebenfalls etwa 0,5 mm. Liegen Probe und Referenz auf demselben Potential, entspricht die Spannung zwischen den Oberflächen der Austrittsarbeitdifferenz. Probe und Referenz bilden einen Plattenkondensator, dessen Kapazität sich periodisch ändert. Der so erzeugte Wechselstrom wird mit einem Lock-In-Verstärker gemessen und durch Anlegen einer Gegenspannung, die gleich der Spannung zwischen den Oberflächen ist, kompensiert.

Thermische Desorptionsspektroskopie (TPD, *temperature programmed desorption*)

Zu TPD-Untersuchungen und zur Restgasanalyse wird ein Quadrupolmassenspektrometer (QMS) verwendet. Für ein TPD-Experiment wird die Probe mit einem Adsorbat belegt und anschließend die Proben temperatur mit einer konstanten Heizrate erhöht. Die Rate der desorbierenden Teilchen wird mit dem QMS (Balzers, QMG 112A) gemessen. Aus mehreren solcher TPD-Spektren können Desorptionsparameter wie die Aktivierungsenergie, die sogenannte Desorptionsordnung und der Vorfaktor bestimmt werden [dJN90]. In Kombination mit anderen Methoden ist es an einigen Systemen auch möglich, die Bedeckung zu bestimmen, d.h. die Flächendichte der Adsorbatteilchen bezogen auf die Flächendichte der Substratatom in der obersten Atomlage.

Augerelektronenspektroskopie (AES)

Aus der Energieverteilung der elementspezifischen Augerelektronen, die bei Anregung der Probe mit einem Elektronenstrahl emittiert werden, wird die chemische Zusammensetzung der Probe bestimmt. Als Anregungsenergie wurden 3 keV gewählt. Der Elektronenstrom betrug 15 μ A. Die Energie der emittierten Elektronen wird mit einem Zylinderspiegelanalysator (CMA von Riber, OPC 105) bestimmt. Um die Augerelektronen aus dem Untergrund herauszupräparieren, wird nicht die energetische Verteilung der emittierten Elektronen $N(E)$, sondern mit einem Lock-In-Verstärker deren Ableitung dN/dE gemessen.

Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED, *low energy electron diffraction*)

Zur Strukturbestimmung der Oberfläche steht eine LEED-Optik (Princeton Research, RVL 6-1200) zur Verfügung. Ein monoenergetischer Elektronenstrahl mit einer kinetischen Energie von typischerweise 20 eV bis 500 eV wird auf die Probe gerichtet. Da die de Broglie-Wellenlänge dieser Elektronen etwa Atomabständen entspricht, kommt es zu Beugungsphänomenen. Metallgitter auf geeigneten Potentialen sorgen dafür, dass auf einem Fluoreszenzschirm das Beugungsbild der elastisch zurückgestreuten Elektronen beobachtet werden kann. Dieses Bild entspricht dem zweidimensionalen reziproken Gitter der Probenoberfläche [EK85].

2.3 Photoemissionsexperimente

Mit Photoelektronenspektroskopie wurde im Rahmen dieser Arbeit die Lithiumadsorption auf der naßchemisch präparierten Si(111)-(1×1):H Oberfläche untersucht. Die Messungen wurden im Rahmen von zwei je zweiwöchigen Messphasen am Strahlrohr PM-5 bei BESSY (Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung mbH) in Zusammenarbeit mit der Gruppe von K. Horn am Fritz-Haber-Institut der MPG durchgeführt. Auf die theoretischen Grundlagen der Photoemission wird in Kapitel 3 eingegangen.

Das Strahlrohr PM-5 ist an einem Dipolmagneten aufgebaut. Als Monochromator wird ein Plan-Gitter-Monochromator (PGM) verwendet, der eigentlich für hochauflösende Messungen bei höheren Photonenenergien gedacht ist. Aufgrund des Flussmaximums bei etwa 130 eV eignet sich der Monochromator allerdings auch hervorragend für Messungen am Si $2p$ -Rumpfniveau, das eine Bindungsenergie von 103 eV relativ zum Fermi-niveau hat. Der Monochromator besteht im wesentlichen aus einem planen Gitter und einer sphärischen Nachfokussierung. Im Gegensatz zu anderen Monochromatoren für Photoemission an Rumpfniveaus, die meist mit toroidalen Gittern ausgestattet sind, besteht dieser Monochromator aus relativ einfachen optischen Elementen und ermöglicht deshalb eine sehr hohe Auflösung. Darüberhinaus lässt sich die virtuelle Lichtquelle in eine Entfernung von mehreren 1000 m zum Gitter bringen. So kann die Auflösung weiter gesteigert werden.

In einer der beiden Strahlzeiten wurde ein Elektronenenergie-Kugelspiegelanalysator (*hemispherical mirror analyser*, HMA) mit einem mittleren Hemisphärendurchmesser von 152,4 mm verwendet (ESCA-lab-Analysator). Zur Erhöhung der Intensität ist der Analysator mit 5 Channeltrons zur Mehr-Kanal-Detektion ausgerüstet. Die 5 Einzelspektren, die abhängig von der Passenergie energetisch leicht gegeneinander verschoben sind, werden nach Ausgleich dieser Verschiebung zum Gesamtspektrum aufaddiert. Mit diesem Analysator wurden Spektren des Si $2p$ - und Li $1s$ -Rumpfniveaus bei einer Photonenenergie von 130 eV aufgenommen. Darüberhinaus stand eine Gaszelle zur Messung der instrumentellen Auflösung mit Hilfe der Gasphasenphotoemission zur Verfügung. Damit wurde die Gesamtauflösung des Monochromators und Analysators bei einer Photonenenergie von 125 eV zu 50 meV bestimmt.

Zur Messung der in Kapitel 6 dargestellten Valenzbandspektren wurde ein HMA (SES-200, Scienta Instrument AB) mit einem mittleren Hemisphärendurchmesser von 200 mm benutzt. Eine genaue Beschreibung des Spektrometers, mit dem eine Auflösung

von 2,7 meV bei 2 eV Passenergie erreichbar ist, ist in Ref. [MBB⁺94] zu finden. Der neu in Betrieb genommene Analysator bereitete noch einige Probleme, die allerdings für die Valenzbandspektren sowie Si 2*p*- und Li 1*s*-Rumpfniveauspektren zur Bestimmung der Bandverbiegung bzw. Lithiumbedeckung unerheblich sind. So war die Energieachse um etwa 0,1 % gestreckt und die gemessene Intensität war nicht proportional zum Fluss der Elektronen, sondern ging bei hohen Zählraten etwas in Sättigung. Die Gesamtauflösung von Monochromator und Analysator betrug für Aufnahme der Valenzbandspektren etwa 100 meV.

In beiden Strahlzeiten lag der Basisdruck der Kammern bei etwa $3 \cdot 10^{-10}$ mbar. Für den Transfer der naßchemisch präparierten Proben in die UHV-Apparaturen stand eine Schleuse zur Verfügung, die wie die an der Heidelberger Apparatur mit einer Sorptionspumpe und einer Turbomolekularpumpe evakuiert werden konnte. Um die Sauberkeit der Proben zu überprüfen, wurden Röntgenphotoemissionsspektren bei einer Photonenenergie von 850 eV aufgenommen.

Kapitel 3

Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der Kernspinresonanz und der Photoemission, sofern sie für die Experimente wichtig sind, vorgestellt. Zur Vertiefung sei auf Ref. [Abr61], [Sli92], [Man94], [MG95] und [MF98] bzw. [EK85], [Hor90] und [Mö95] verwiesen.

3.1 Kernspinresonanz

3.1.1 Kernspinpolarisation

Die im ${}^8\text{Li}$ -Experiment gemessene Vektorpolarisation P_z des Kernspinensembles ist der normierte Erwartungswert der z -Komponente des Kernspins. Wenn N_m die relativen Besetzungszahlen der magnetischen Unterzustände m des ${}^8\text{Li}$ -Kernspins ($I = 2$) bezeichnet, dann ist

$$P_z = \frac{\langle I_z \rangle}{I} = \frac{1}{I} \sum_{m=-I}^{m=+I} m \cdot N_m = N_{+2} + \frac{1}{2}N_{+1} - \frac{1}{2}N_{-1} - N_{-2} \quad . \quad (3.1)$$

Oftmals ist es vorteilhaft nicht die relativen Besetzungszahlen, sondern die sogenannten Polarisationsstufen t_{k0} ($k = 0, 1, \dots, 2I$) zu verwenden, da sich die zugehörigen Eigenfunktionen bei Raumdrehung wie Kugelfunktionen transformieren [Sim74]. Beide Darstellungen sind über eine lineare Abbildung miteinander verknüpft [Sim74, Wid91]:

$$\begin{pmatrix} t_{00} \\ t_{10} \\ t_{20} \\ t_{30} \\ t_{40} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ \sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 & -1/\sqrt{2} & -\sqrt{2} \\ \sqrt{10/7} & -\sqrt{5/14} & -\sqrt{10/7} & -\sqrt{5/14} & \sqrt{10/7} \\ 1/\sqrt{2} & -\sqrt{2} & 0 & \sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \\ \sqrt{1/14} & -\sqrt{8/7} & \sqrt{18/7} & -\sqrt{8/7} & \sqrt{1/14} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} N_{+2} \\ N_{+1} \\ N_0 \\ N_{-1} \\ N_{-2} \end{pmatrix} \quad . \quad (3.2)$$

Die Vektorpolarisation ist dann proportional zur Polarisation erster Stufe: $P_z = t_{10}/\sqrt{2}$.

3.1.2 Wechselwirkungen

Mit NMR- und NSR-Experimenten kann die Wechselwirkung der Kernmomente mit äußeren Feldern untersucht werden. Der Hamiltonoperator, der diese Wechselwirkung beschreibt, lässt sich als die Summe von Produkten sphärischer Tensoren der Kernmomente M_{kq} und der Felder V_{kq} darstellen [Abr61]:

$$H = \sum_{k=1}^{2I} \sum_{q=-k}^k (-1)^q M_{k-q} V_{kq} \quad . \quad (3.3)$$

k bezeichnet die Ordnung der Momente und der Felder, mit denen die Momente wechselwirken. Nur Momente mit $k \leq 2I$ sind von Null verschieden [Abr61]. Im Experiment ist in der Regel nur die Wechselwirkung

- des magnetischen Dipolmoments μ mit dem Magnetfeld B ($k = 1$)
- und die des elektrischen Quadrupolmoments Q mit dem elektrischen Feldgradienten (EFG) ($k = 2$)

von Bedeutung. Es wird angenommen, dass die Wechselwirkungsstärke höherer Momente, im Fall von Lithium sind dies $k = 3, 4$, bedeutend kleiner sind und vernachlässigt werden können [Abr61]. Die Kernmomente der in Heidelberg und Marburg verwendeten Lithiumisotope sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Der Hamiltonoperator setzt sich dann nur noch aus einem magnetischen dipolaren (H_D) und einem elektrischen quadrupolaren Anteil (H_Q) zusammen:

$$H = \underbrace{\sum_{q=-1}^1 (-1)^q M_{1-q} V_{1q}}_{H_D} + \underbrace{\sum_{q=-2}^2 (-1)^q M_{2-q} V_{2q}}_{H_Q} \quad (3.4)$$

$$\begin{aligned} M_{10} &= -\mu \frac{I_z}{I} \quad , & V_{10} &= B_z \quad , \\ M_{1\pm 1} &= \pm \mu \frac{I_{\pm}}{\sqrt{2I}} \quad , & V_{1\pm 1} &= \mp \frac{B_x \pm i B_y}{\sqrt{2}} \quad , \\ M_{20} &= eQ \frac{3I_z^2 - I(I+1)}{2I(2I-1)} \quad , & V_{20} &= \frac{V_{zz}}{2} \quad , \\ M_{2\pm 1} &= \mp \sqrt{6} eQ \frac{I_z I_{\pm} + I_{\pm} I_z}{4I(2I-1)} \quad , & V_{2\pm 1} &= \mp \frac{V_{xz} \pm i V_{yz}}{\sqrt{6}} \quad , \\ M_{2\pm 2} &= \sqrt{6} eQ \frac{I_{\pm}^2}{4I(2I-1)} \quad , & V_{2\pm 2} &= \frac{V_{xx} - V_{yy} \pm 2i V_{xy}}{2\sqrt{6}} \quad . \end{aligned}$$

Dabei ist $V_{\alpha\beta}$ der kartesische Tensor des elektrischen Feldgradienten:

$$V_{\alpha\beta} \equiv \frac{\partial^2 V}{\partial \alpha \partial \beta} \quad . \quad (3.5)$$

An Oberflächen stellen zum Beispiel die gegenüber den Ionenrümpfen verschmierte Elektronendichte und Adsorbat induzierte Dipole Beiträge zum EFG dar. Das angelegte Magnetfeld und die magnetischen Dipolmomente anderer Kernspins liefern Beiträge zum Magnetfeld.

Isotop	I	μ/μ_K	Q [mb = 10^{-31} m ²]	Referenz
⁶ Li	1	0,8220467(6)	-0,82	[Pyy92]
⁷ Li	3/2	3,256424(2)	-40,0	[Pyy92]
⁸ Li	2	1,65335(35)	+32,7(6)	[MOM ⁺ 92, JDE ⁺ 94]

Tabelle 3.1: Kernmomente der in Heidelberg und Marburg verwendeten Lithiumisotope.

Die Felder, mit denen die Kernmomente wechselwirken, enthalten im allgemeinen einen statischen und einen fluktuierenden Anteil, so dass sich der Hamiltonoperator auch in diese beiden Summanden aufteilen lässt:

$$H = H_0 + H_1(t) \quad . \quad (3.6)$$

Statische Felder

An nichtmagnetischen Oberflächen dominiert die Wechselwirkung zwischen dem angelegten Magnetfeld B_{ext} und dem magnetischen Dipolmoment. Wählt man das Koordinatensystem so, dass die z -Achse in Richtung von B_{ext} zeigt, ist

$$H_D = M_{10}V_{10} = -\hbar\omega_L I_z \quad , \quad \text{Lamorfrequenz: } \omega_L = \frac{\mu B_{\text{ext}}}{\hbar I} \quad . \quad (3.7)$$

Dies führt zur Kern-Zeeman-Aufspaltung in $2I + 1$ äquidistante Energieniveaus. Für ⁸Li ist $\omega_L \approx 39,6$ MHz \cdot B/T.

Gegenüber der magnetischen Wechselwirkung kann die elektrische Wechselwirkung als Störung behandelt werden. In erster Ordnung ergibt sich [Vei96]:

$$H_Q \approx -\hbar\omega_Q (3I_z^2 - I(I+1)) \quad , \quad \text{Quadrupolfrequenz: } \omega_Q = \frac{eQV_{nn}}{8\hbar I(2I-1)} \quad . \quad (3.8)$$

V_{nn} ist der auf die Oberflächennormale projizierte EFG:

$$V_{nn} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r})}{r^3} (3\cos^2\theta - 1) d^3r \quad , \quad (3.9)$$

wobei $\rho(\vec{r})$ die Ladungsdichte in der Umgebung des Kerns bezeichnet und θ der Winkel zwischen \vec{r} und der Oberflächennormalen ist. Ein typischer EFG ist der Gradient des elektrischen Feldes einer Elementarladung im atomaren Abstand von der Ladung: $\vec{\nabla}_r (e/(4\pi\epsilon_0 r^2))$ ($r = 5$ Å) $\approx -2,3 \cdot 10^{15}$ V cm⁻². Für ⁸Li ist $\omega_Q \approx 2,07$ kHz \cdot $V_{nn}/10^{15}$ V cm⁻². Die elektrische Quadrupolaufspaltung ist damit für $B = 1$ T etwa vier Größenordnungen kleiner als die Kern-Zeeman-Aufspaltung.

In einem Kernspinresonanzexperiment (NMR) werden durch Einstrahlen resonanter Hochfrequenz die Kernspinzustände umbesetzt, um die statischen Felder zu untersuchen. Im ⁸Li-Experiment geschieht dies, indem die Vektorpolarisation als Funktion der Frequenz gemessen wird.

Fluktuierende Felder

Der zeitlich fluktuierende Anteil des Hamiltonoperators $H_1(t)$ führt zu Übergängen zwischen den Eigenzuständen $|m\rangle$. Diese nicht reversible Umbesetzung wird in NSR-Experimenten beobachtet. Falls $H_1(t)$ gegenüber dem statischen Anteil H_0 klein ist, kann die zeitliche Entwicklung der relativen Besetzungszahlen N_m der Eigenzustände von H_0 durch ein lineares Differentialgleichungssystem, die sogenannte Master-Gleichung, beschrieben werden [Abr61]:

$$\dot{N}_m = \sum_{n=-I}^{+I} W_{mn}(N_n - N_m) \quad . \quad (3.10)$$

Dabei bezeichnet W_{mn} die Übergangsrates zwischen den Zuständen $|m\rangle$ und $|n\rangle$. Aus der Hermitizität von $H_1(t)$ folgt, dass W symmetrisch ist. Da die Zeit linear in der Ableitung eingeht, ist die Master-Gleichung nicht invariant gegen Zeitumkehr. Hier kommt das irreversible Verhalten des Kernspinensembles zum Ausdruck.

Mit Hilfe der zeitabhängigen Störungstheorie erster Ordnung ergibt sich für die über das Ensemble gemittelten Übergangsrates

$$\overline{W_{mn}(t)} = \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t G_{mn}(t, t') \exp(i\omega_{mn}(t' - t)) dt' + \text{komp. konj.} \quad , \quad (3.11)$$

wobei $G_{mn}(t, t') = \overline{\langle m|H_1(t)|n\rangle \langle n|H_1(t')|m\rangle^*}$ die Autokorrelationsfunktion von $\langle m|H_1(t)|n\rangle$ und $\hbar\omega_{mn} = E_m - E_n$ die Energiedifferenz zwischen den Zuständen ist.

Da die Felder statistisch fluktuieren, ist die Autokorrelationsfunktion nur von der Differenz $\tau = t - t'$ abhängig. Daher kann in Gleichung (3.11) $G_{mn}(t, t')$ durch $G_{mn}(\tau)$ ersetzt werden. $G_{mn}(\tau)$ ist eine gerade Funktion ($G_{mn}(\tau) = G_{mn}(-\tau)$), die innerhalb der sogenannten Korrelationszeit τ_c abfällt. Aufgrund dieser Symmetrieeigenschaft ist es möglich, den komplex konjugierten Summanden zu berücksichtigen, indem die untere Integrationsgrenze durch $-t$ ersetzt wird. Die Integrationsgrenzen können dann nach unendlich ausgedehnt werden, da die Wechselwirkungszeit viel länger als $1/\omega_{mn}$ ist. Denn die Wechselwirkungszeit ist von der Größenordnung der ^8Li -Lebensdauer oder bei höheren Temperaturen von der Größenordnung der mittleren Aufenthaltszeit der Sondenatome an der Oberfläche. Für die Übergangsrates gilt somit:

$$\overline{W_{mn}} = \frac{1}{\hbar^2} G(0) j(\omega_{mn}) \quad . \quad (3.12)$$

$j(\omega_{mn})$ ist die normierte Fouriertransformierte von $G(\tau)$ und wird als Spektraldichtefunktion bezeichnet:

$$j(\omega) = \frac{1}{G(0)} \int_{-\infty}^{\infty} G(\tau) \exp(-i\omega\tau) d\tau \quad . \quad (3.13)$$

Sie beschreibt die Abhängigkeit von der Übergangsfrequenz. Die Stärke der Übergangsrates gibt der Normierungsfaktor $G(0) = |\langle m|H_1(t)|n\rangle|^2$ an. Er kann im Gegensatz zur Spektraldichtefunktion für die Isotope eines Elements verschieden sein.

Mit Hilfe der Matrix M , die in Gleichung (3.2) die relativen Besetzungszahlen N_m auf die Polarisationsstufen t_{k0} abbildet, können aus den Übergangsraten W_{mn} Raten a_{kj} für die Polarisationsstufen berechnet werden:

$$\begin{aligned} \dot{t}_{k0} &= \sum_{j=1}^{2I} a_{kj} t_{j0} & k = 1, \dots, 2I \\ (a_{kj}) &= M \cdot (W_{mn}) \cdot M^{-1} \end{aligned} \quad (3.14)$$

Da die Matrix (W_{mn}) symmetrisch ist, ist auch (a_{kj}) symmetrisch. In Ref. [Wid91] sind die Koeffizienten a_{kj} für $I = 2$ angegeben. Die Nichtdiagonalelemente von (a_{kj}) koppeln die Polarisationsstufen.

Nur in bestimmten Fällen, zum Beispiel wenn allein magnetische Wechselwirkung vorliegt, fällt t_{10} exponentiell ab. Dann ist $-a_{11} = 1/T_1$, wobei T_1 die longitudinale Spin-Gitter-Relaxationszeit bezeichnet. Sie ist die Zeitkonstante, mit der die longitudinale Magnetisierung zerfällt:

$$\dot{M}_z = -\frac{1}{T_1} M_z \quad (3.15)$$

In den Bestimmungsgleichungen für die Koeffizienten a_{kj} stehen die Werte $j(\omega_{i,i\pm 1})$ und $j(\omega_{i,i\pm 2})$ der Spektraldichtefunktion. Ist die Quadrupolaufspaltung klein gegen die Zeeman-Aufspaltung der Kernspinzustände, treten nur die Lamorfrequenz $\omega_L \approx \omega_{i,i\pm 1}$ und die doppelte Lamorfrequenz $2\omega_L \approx \omega_{i,i\pm 2}$ auf. Werden darüberhinaus korrelierte elektrische und magnetische Wechselwirkungen vernachlässigt ($\text{Re}(V_{21}V_{11}^*) \approx 0$), ist die zur Vektorpolarisation P_z proportionale Polarisationsstufe t_{10} nur mit t_{30} gekoppelt. Ihre Zeitabhängigkeit ist dann für den Fall einer reinen quadrupolaren Wechselwirkung durch die Summe zweier Exponentialfunktionen mit unterschiedlichen Exponenten und Vorfaktoren gegeben [EAP⁺98].

Um eine Abschätzung der Relaxationsraten für die in Heidelberg und Marburg verwendeten Lithiumisotope zu erhalten, wie sie in Kapitel 4 gebraucht wird, wird außerdem angenommen, dass die Spektraldichtefunktion bei ω_L und $2\omega_L$ etwa dieselben Werte annimmt ($j_0 = j(\omega_L) \approx j(2\omega_L)$). Dann ergibt sich für die Relaxationsraten:

$$\begin{aligned} {}^8\text{Li} (I = 2) \text{ [Wid91]: } \quad a_{11} &= -\frac{j_0}{80} \left(20\mu^2 \overline{|V_{11}|^2} + 7(eQ)^2 \left(\overline{|V_{21}|^2} + 4\overline{|V_{22}|^2} \right) \right) \\ {}^7\text{Li} (I = 3/2) \text{ [Eck94]: } \quad a_{22} &= -j_0 \left(\frac{4}{3}\mu^2 \overline{|V_{11}|^2} + (eQ)^2 \left(\overline{|V_{21}|^2} + \overline{|V_{22}|^2} \right) \right) \\ {}^6\text{Li} (I = 1) \text{ [Eck94]: } \quad a_{11} &= -j_0 \left(\mu^2 \overline{|V_{11}|^2} + \frac{3}{4}(eQ)^2 \left(\overline{|V_{21}|^2} + 4\overline{|V_{22}|^2} \right) \right) \end{aligned} \quad (3.16)$$

Aus diesen Raten und den Kernmomenten berechnen sich die in Tabelle 3.2 zusammengestellten Verhältnisse der Relaxationsraten bei reiner magnetischer Wechselwirkung und reiner quadrupolaren Wechselwirkung. Da die Verhältnisse bei magnetischer und quadrupolarer Wechselwirkung unterschiedlich sind, ist es möglich aus dem Vergleich der mit verschiedenen Isotopen gemessenen Relaxationsraten, etwas über den Wechselwirkungsmechanismus zu lernen.

$\frac{\text{Rate von } \Rightarrow}{\text{Rate von } \Downarrow}$	${}^6\text{Li}$	${}^7\text{Li}$	${}^8\text{Li}$
${}^6\text{Li}$	1	800...3200	190
${}^7\text{Li}$	$\frac{1}{21}$	1	$\frac{1}{17} \dots \frac{1}{4}$
${}^8\text{Li}$	1	15	1

Tabelle 3.2: Verhältnis der Relaxationsraten bei magnetischer und quadrupolarer Wechselwirkung für die in Heidelberg und Marburg verwendeten Lithiumisotope. Die Verhältnisse, die sich bei magnetischer Wechselwirkung ergeben sind dunkelgrau unterlegt. Bei quadrupolarer Wechselwirkung können die Verhältnisse davon abhängig werden, welche Komponente des Tensors des elektrischen Feldgradienten (V_{21} oder V_{22}) beteiligt ist.

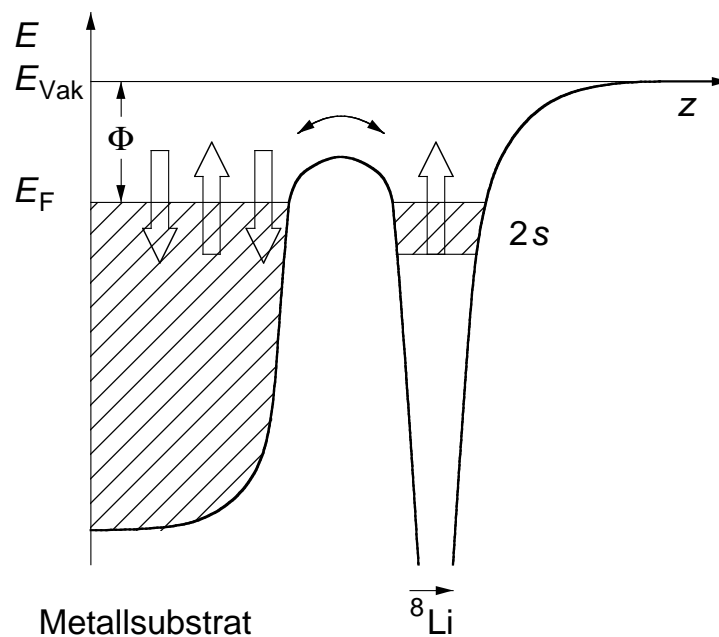


Abbildung 3.1: Elektronenpotential eines auf einer Metalloberfläche adsorbierten Lithiumatoms. Der Elektronenaustausch zwischen Adsorbat und Substrat führt zu einer Fluktuation des Magnetfeldes am Kernort.

3.1.3 Relaxation durch Fermi-Kontaktwechselwirkung

In Abbildung 3.1 ist das Potential des Valenzelektrons eines auf einer Metalloberfläche adsorbierten Lithiumatoms dargestellt. Ist die Bindung des Lithiumatoms zur Oberfläche nicht rein ionisch, kommt es zu einem Elektronenaustausch zwischen dem Li $2s$ -Niveau und dem Substrat und damit zu Fluktuationen des von den Elektronen erzeugten Magnetfeldes am Kernort mit einer Korrelationszeit τ_c . Das Magnetfeld am Kernort wird bei s -Elektronen durch die nichtverschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort verursacht. Die Wechselwirkung dieses Anteils des Magnetfeldes mit dem magnetischen

Dipolmoment des Kerns bezeichnet man als Fermi-Kontaktwechselwirkung. Bei Elektronen mit einem endlichen Bahndrehimpuls verschwindet die Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort. Hier liefert nur das Dipolfeld des magnetischen Moments des Elektrons einen Beitrag. Für p -Elektronen ist das Magnetfeld etwa eine Größenordnung kleiner als für s -Elektronen. Die Magnetfeldfluktuationen führen zu simultanen Spinflips des Kern- und Elektronenspins. An diesem Prozess können nur solche Elektronen teilnehmen, die die Energiedifferenz zwischen den verschiedenen Einstellungen der Spins — das sind etwa $\mu_B B \approx 6 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot B/\text{T}$ — aufnehmen können, d.h. 10^{-6} eV von besetzten Zuständen entfernt muss es unbesetzte Zustände geben. Diese Bedingung ist nur in der Nähe des Ferminiveaus erfüllt. Für Metalle beträgt die Korrelationszeit typischerweise etwa 10^{-15} s [AM76]. Da diese Zeit verglichen mit der Lamorfrequenz sehr kurz ist, ist die Spektraldichtefunktion unabhängig von der Lamorfrequenz. Folglich zeigt die aus diesem Prozess resultierende Relaxationsrate keine Magnetfeldabhängigkeit.

Für die Relaxationsrate ergibt sich bei Fermi-Kontaktwechselwirkung, d.h. bei Wechselwirkung des Magnetfeldes, das sich aufgrund der endlichen Aufenthaltswahrscheinlichkeit der s -Elektronen am Kernort ergibt, mit dem magnetischen Dipolmoment μ des Kerns [Abr61, Sli92]:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{FK}} = \frac{16\pi}{9} \frac{\pi}{\hbar} \left(\mu_0 \mu_B \frac{\mu}{I}\right)^2 A, \quad \text{wobei} \quad (3.17)$$

$$A = \int \text{LDOS}^2(E, 0) f(E) (1 - f(E)) dE, \\ \text{LDOS}(E, 0) = \langle |u_{\mathbf{k}}(0)|^2 \rangle_E \rho(E).$$

Dabei bezeichnet μ_0 die Induktionskonstante und μ_B das Bohrsche Magneton. $\text{LDOS}(E, 0)$ (*local density of states*) ist die lokale Zustandsdichte der Elektronen am Kernort mit der Energie E . Sie ist das Produkt der elektronischen Zustandsdichte $\rho(E)$ und der über die Fläche konstanter Energie im \mathbf{k} -Raum gemittelten Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort $\langle |u_{\mathbf{k}}(0)|^2 \rangle_E$.

Variiert die lokale elektronische Zustandsdichte am Ferminiveau auf einer Skala der Größenordnung $k_B T$ nur langsam, kann in Gleichung (3.17) $f(E)(1 - f(E))$ durch $k_B T \delta(E - E_F)$ ersetzt werden und es ergibt sich die so genannte Korringarelaxation [Abr61, Sli92]:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{Korr.}} = \frac{16\pi}{9} \left(\mu_0 \mu_B \frac{\mu}{I}\right)^2 \text{LDOS}^2(E_F, 0) \frac{k_B T}{\hbar}. \quad (3.18)$$

Gemäß dieser Relation ist die Relaxationsrate proportional zur Temperatur. Dieses Verhalten wurde zum Beispiel schon mit ${}^6\text{Li}$ - und ${}^8\text{Li}$ -Sondenatomen auf der $\text{Ru}(001)$ Oberfläche beobachtet [EAP⁺98]. Die Relaxationsrate nimmt mit steigender Temperatur linear zu, weil die Fermikante aufweicht und dadurch die Zahl der Elektronen, die am Relaxationsprozess teilnehmen können, größer wird.

Sind die Änderungen der lokalen elektronischen Zustandsdichte am Ferminiveau dagegen nicht zu vernachlässigen, kann $f(E)(1 - f(E))$ nicht durch $k_B T \delta(E - E_F)$ ersetzt werden. Die Relaxationsrate ist dann im allgemeinen nicht proportional zur Temperatur und wird auch nicht nur vom Wert der lokalen elektronischen Zustandsdichte am Ferminiveau $\text{LDOS}(E_F, 0)$, sondern von $\text{LDOS}(E, 0)$ im gesamten Energieintervall, in dem die

Fermikante aufgeweicht ist, bestimmt. Daher lässt sich durch eine temperaturabhängige Messung der Relaxationsrate die lokale elektronische Zustandsdichte in der Nähe des Ferminiveaus spektroskopieren.

Insbesondere in Kapitel 4 wird zur Interpretation von experimentellen Resultaten der Zusammenhang zwischen dem Verlauf von $\text{LDOS}(E, 0)$ in der Nähe des Ferminiveaus und der Relaxationsrate benötigt. Dieser Zusammenhang wird im folgenden für ein Gaußförmiges halbbesetztes Band am Ferminiveau betrachtet¹:

$$\text{LDOS}_{\text{LS}(0),\sigma,\bar{E}}(E, 0) \equiv \text{LS}(0) \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(E - \bar{E})^2}{2\sigma^2}\right) \quad , \quad (3.19)$$

wobei $\text{LS}(0)$ die gesamte lokale Zustandsdichte dieses Bandes am Kernort ist, denn es gilt:

$$\int \text{LDOS}_{\text{LS}(0),\sigma,\bar{E}}(E, 0) dE = \text{LS}(0) \quad . \quad (3.20)$$

In Abbildung 3.2 ist links oben die Relaxationsrate dargestellt, die sich aus Gleichung (3.17) für verschiedene Breiten eines solchen halbbesetzten Bandes am Ferminiveau ergibt, wenn die gesamte lokale Zustandsdichte konstant ist. Die Relaxationsrate nimmt stetig mit der Temperatur zu und konvergiert gegen einen von der Breite des Bandes abhängigen Wert. Ist der Sättigungswert erreicht, können fast alle Elektronen zur Kernspinrelaxation beitragen. Dann ist $f(E)(1 - f(E))$ viel breiter als $\text{LDOS}_{\text{LS}(0),\sigma,\bar{E}}(E, 0)$ und kann deshalb in Gleichung (3.17) durch $1/4$ ersetzt werden. Denn die Fermifunktion hat am Ferminiveau den Wert $1/2$. Der Sättigungswert beträgt:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= \frac{16\pi}{9\hbar} \left(\mu_0\mu_B \frac{\mu}{I}\right)^2 \int \text{LDOS}_{\text{LS}(0),\sigma,\bar{E}}^2(E, 0) f(E) (1 - f(E)) dE \\ &= \frac{16\pi}{9\hbar} \left(\mu_0\mu_B \frac{\mu}{I}\right)^2 \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \frac{\text{LS}^2(0)}{\sigma} \quad . \end{aligned} \quad (3.21)$$

Er ist in Abbildung 3.2 rechts oben als Funktion der Breite des Bandes dargestellt. Die Relaxationsrate wird also in diesem Grenzfall proportional zu $\text{LS}^2(0)/\sigma$. Daher kann sie trotz einer kleinen Flächendichte der am Relaxationsprozess beteiligten Elektronen relativ groß werden, wenn sich die Zustände zum Beispiel aufgrund eines großen Atomabstandes in einem kleinen Energieintervall konzentrieren. In Kapitel 4 wird gezeigt, dass wahrscheinlich aufgrund dieser Abhängigkeit die Relaxationsraten der Si(111)-(7×7) Oberfläche von derselben Größenordnung sind wie die der Ru(001) Oberfläche, obwohl die Zustandsdichte der freien Elektronen an der Siliciumoberfläche viel geringer ist.

In dem hier vorgestellten Modell sind bei einer Anpassung an experimentelle Daten $\text{LS}(0)$, σ und \bar{E} freie Parameter. Liegen, wie im Falle der Si(111)-(7×7) Oberfläche, nur Datenpunkte für den eben beschriebenen Grenzfall hoher Temperaturen vor, kann gemäß Gleichung (3.21) zunächst nur der Quotient $\text{LS}^2(0)/\sigma$ bestimmt werden. Anhand der tiefsten Temperatur, bis zu der eine konstante Relaxationsrate beobachtet wird, lassen sich aber zumindest obere Grenzen für $\text{LS}(0)$ und σ angeben. Um daher den relativen Verlauf

¹Das Band ist nur aus numerischen Gründen Gaußförmig. Da eine Gaußkurve schneller abfällt als eine Lorentzkurve, ist sie numerisch einfacher zu integrieren.

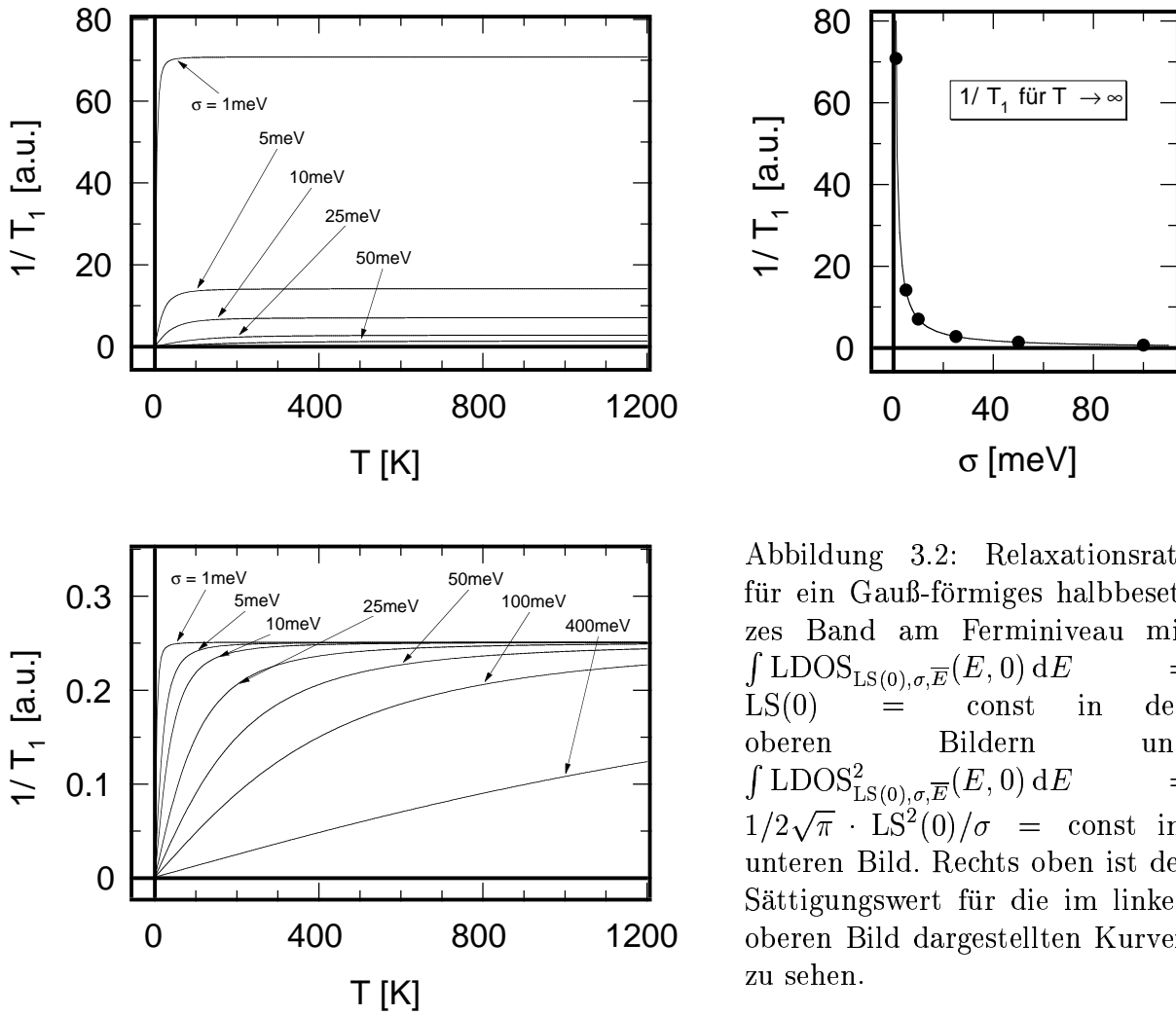


Abbildung 3.2: Relaxationsrate für ein Gauß-förmiges halbbesetztes Band am Fermi-niveau mit $\int \text{LDOS}_{\text{LS}(0),\sigma,\bar{E}}(E, 0) dE = \text{LS}(0) = \text{const}$ in den oberen Bildern und $\int \text{LDOS}_{\text{LS}(0),\sigma,\bar{E}}^2(E, 0) dE = 1/2\sqrt{\pi} \cdot \text{LS}^2(0)/\sigma = \text{const}$ im unteren Bild. Rechts oben ist der Sättigungswert für die im linken oberen Bild dargestellten Kurven zu sehen.

der Relaxationsrate zu verdeutlichen, ist in Abbildung 3.2 unten nicht die gesamte lokale Zustandsdichte sondern $\int \text{LDOS}_{\text{LS}(0),\sigma,\bar{E}}^2(E, 0) dE = 1/2\sqrt{\pi} \cdot \text{LS}^2(0)/\sigma$ konstant gehalten. Die Kurve eines nur 10 meV breiten Bandes weicht bei 100 K schon deutlich vom Sättigungswert ab. Damit können Bänder am Fermi-niveau mit einer Auflösung spektroskopiert werden, wie sie nur von den wenigen Elektronenenergieanalysatoren für Photoemissions-experimente erreicht wird.

Der Zusammenhang zwischen der Breite des Bandes und der Relaxationsrate kann auch mit Hilfe einer einfachen Abschätzung verstanden werden: Übergänge zwischen Zuständen, die durch eine statistisch fluktuierende Wechselwirkung induziert werden, erfolgen mit einer Wahrscheinlichkeit von $|\langle m|H_1|n \rangle|^2 \tau_c$. Die Relaxationsrate bei Fermi-Kontaktwechselwirkung ist dann das Produkt dieser Wahrscheinlichkeit und der Zahl der Elektronen am Fermi-niveau [Abr61]:

$$\frac{1}{T_1} \approx \overline{|\langle m|H_1|n \rangle|^2} \tau_c \frac{k_B T}{\mathcal{E}_F}, \quad (3.22)$$

wobei \mathcal{E}_F die Fermienergie bezeichnet. Die Relaxationsrate ist somit proportional zur Korrelationszeit. Dies beschreibt denselben physikalischen Sachverhalt wie Gleichung (3.21). Denn schmale Bänder liegen vor, wenn die Einheitsmasche des zugehörigen Gitters im Ortsraum groß ist. Dann ist der Überlapp der Orbitale klein und die Korrelationszeit groß.

τ_c ist in etwa die Zeit, die ein Elektron am Lithiumatom lokalisiert ist, und deshalb gleich \hbar/\mathcal{E}_F . Damit ergibt sich aus Gleichung (3.22) bis auf einen dimensionslosen Faktor dieselbe Relaxationsrate wie in Gleichung (3.18):

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &\approx \left(\frac{16\pi}{9}\right)^2 \left(\mu_B \frac{\mu}{I}\right)^2 \underbrace{\langle |u_{\mathbf{k}}(0)|^2 \rangle_{E_F}^2}_{\langle |u_{\mathbf{k}}(0)|^2 \rangle_{E_F} \rho(E_F)} \frac{9}{16\hbar} \tau_c \frac{1}{\mathcal{E}_F} \frac{k_B T}{\hbar} \\ &\propto \langle |u_{\mathbf{k}}(0)|^2 \rangle_{E_F} \rho(E_F)^2 \frac{k_B T}{\hbar} . \end{aligned} \quad (3.23)$$

3.1.4 Relaxation durch Diffusion

Diffusion der Adatome kann an deren Kernort ebenfalls zu Fluktuationen des magnetischen Feldes aber auch des EFG führen. Denn verschiedene Adsorptionsplätze auf Terrassen, an Stufenkanten, an Fehlstellen, usw. sind im allgemeinen mit unterschiedlichen magnetischen Feldern und elektrischen Feldgradienten verbunden. Eine ausführliche Diskussion der diffusiven Relaxation ist in Ref. [Kle98] zu finden.

Geht man zur theoretischen Beschreibung von zwei nicht äquivalenten Sorten von Adsorptionsplätzen aus, wobei jeder Platzwechsel die Wechselwirkungsstärke ändert (Schachbrettmuster), ergibt sich für die Autokorrelationsfunktion [Sli92]:

$$G(\tau) = G(0) \exp\left(-\frac{|\tau|}{\tau_c}\right) . \quad (3.24)$$

Dieser Ansatz wurde von Bloembergen und Mitarbeitern phänomenologisch eingeführt [BPP48] (nach den Anfangsbuchstaben der Autoren: BPP-Modell). Daraus ergibt sich eine lorentzförmige Spektraldichtefunktion:

$$j(\omega) = \frac{2\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^2} , \quad (3.25)$$

die sich zur Beschreibung der Diffusion in drei Dimensionen bewährt hat. Das Maximum dieser von τ_c abhängigen Funktion liegt bei $\omega\tau_c = 1$. Für $\omega\tau_c \ll 1$ ist $j(\omega) \propto \tau_c$.

Bei Diffusion in zwei Dimensionen ergibt sich jedoch $j(\omega) \propto \ln(\omega\tau_c)$ für $\omega\tau_c \ll 1$ [Sho81, KHPS94]. Der zuerst empirische bestimmte Ansatz des TDD-Modells (*two dimensional diffusion*)

$$j(\omega) = \tau_c \ln\left(1 + \frac{1}{(\omega\tau_c)^2}\right) \quad (3.26)$$

wird diesem Grenzverhalten gerecht [Ric78]. Diese Spektraldichtefunktion hat wie die im BPP-Modell einen resonanzartigen Verlauf mit dem Maximum bei $\omega\tau_c \approx 0,505$ und weist für $\omega\tau_c \gg 1$ dasselbe Grenzverhalten auf. Sie ergibt sich aus der Wahrscheinlichkeit dafür, dass das betrachtete Teilchen bei der Diffusion in zwei Dimensionen wieder an

seinen Startplatz zurückkehrt [Tor53, Bec67]. Insofern stellen das BPP- und das TDD-Modell bzgl. der Änderung der Wechselwirkung Extrema dar. Der Übergang zwischen diesen beiden Modellen kann durch Variation des Abstands der Plätze der selteneren Platzsorte mit einer Monte-Carlo-Simulation untersucht werden [Kle98]. Dieser Übergang verläuft für kleine Werte von $\omega\tau_c$ kontinuierlich. Für große Werte von $\omega\tau_c$ ergibt sich für jeden Abstand $j(\omega) \propto 1/(\omega^2\tau_c)$, d.h. die Relaxationsrate wird proportional zu $1/\omega_L^2$ und damit auch zu $1/B^2$.

Die Korrelationszeit kann als thermisch aktivierte Verweilzeit interpretiert werden:

$$\tau_c \approx \tau_{\text{diff}} = \tau_0 \exp\left(\frac{E_{\text{diff}}}{k_B T}\right), \quad (3.27)$$

so dass die Relaxationsrate temperaturabhängig ebenfalls einen resonanzartigen Verlauf zeigt. Ist dem Experiment durch geeignete Wahl der Temperatur und des Magnetfeldes die gesamte Resonanz zugänglich, können die Wechselwirkungsstärke $G(0)$, die Aktivierungsenergie der thermischen Diffusion E_{diff} und der Vorfaktor τ_0 bestimmt werden [EAP⁺98].

3.2 Photoemission

Im folgenden werden kurz die Besonderheiten der Photoemission an Halbleiteroberflächen sowie speziell an Rumpfniveaus beschrieben. Eine allgemeine Einführung in die Photoemission gibt Ref. [EK85]. In Ref. [Hor90] wird auf Besonderheiten der Valenzband- und Rumpfniveauspektroskopie an Halbleiteroberflächen eingegangen. Eine ausführliche Behandlung der elektrischen Eigenschaften von Halbleiteroberflächen findet sich in Ref. [Mö95].

In Abbildung 3.3 sind die wesentlichen Energieniveaus bei einem Photoemissionsexperiment an Halbleiteroberflächen schematisch dargestellt. Aus der Breite des Photoemissionsspektrums R kann bei Kenntnis der genauen Photonenenergie die Ionisierungsenergie I , d.h. die Bindungsenergie der energetisch höchsten Valenzbandzustände an der Oberfläche relativ zum Vakuumniveau, bestimmt werden. Mit der Größe der Bandlücke erhält man daraus die Elektronenaffinität χ .

Eine Verbiegung der Bänder zur Oberfläche hin wird durch Oberflächenzustände verursacht. Oberflächenzustände können durch Adsorbate oder auch durch eine Rekonstruktion der Oberfläche induziert werden. Je nach relativer Lage zum Fermi-niveau wirken diese Zustände als Akzeptoren oder Donatoren und sind negativ oder positiv geladen. Um Ladungsneutralität herzustellen, bildet sich unter der Oberfläche eine Raumladungszone, die die Bandverbiegung bewirkt und die sich in der Regel über einige Hundert bis einige Tausend Ångström erstreckt. Da die Photoelektronen aus den obersten 10 Å bis 20 Å kommen, wird im Photoemissionsexperiment nur die äußerste Oberflächenregion der Bandverbiegung gesehen. Daher verschieben sich bis auf die niederenergetische Kante alle Strukturen des Photoemissionsspektrums um die Änderung der Bandverbiegung.

Die niederenergetische Kante des Photoemissionsspektrums verschiebt sich um die Änderung der Austrittsarbeit der Probe. Die Referenz zur Bestimmung der kinetischen Energie der Photoelektronen ist das Fermi-niveau des Analysator. Befinden sich Probe und Analysator auf demselben Potential, kann nur dann das gesamte Spektrum der emittierten Elektronen mit der Breite $h\nu - \Phi_P$ nachgewiesen, wenn die Austrittsarbeit der Probe

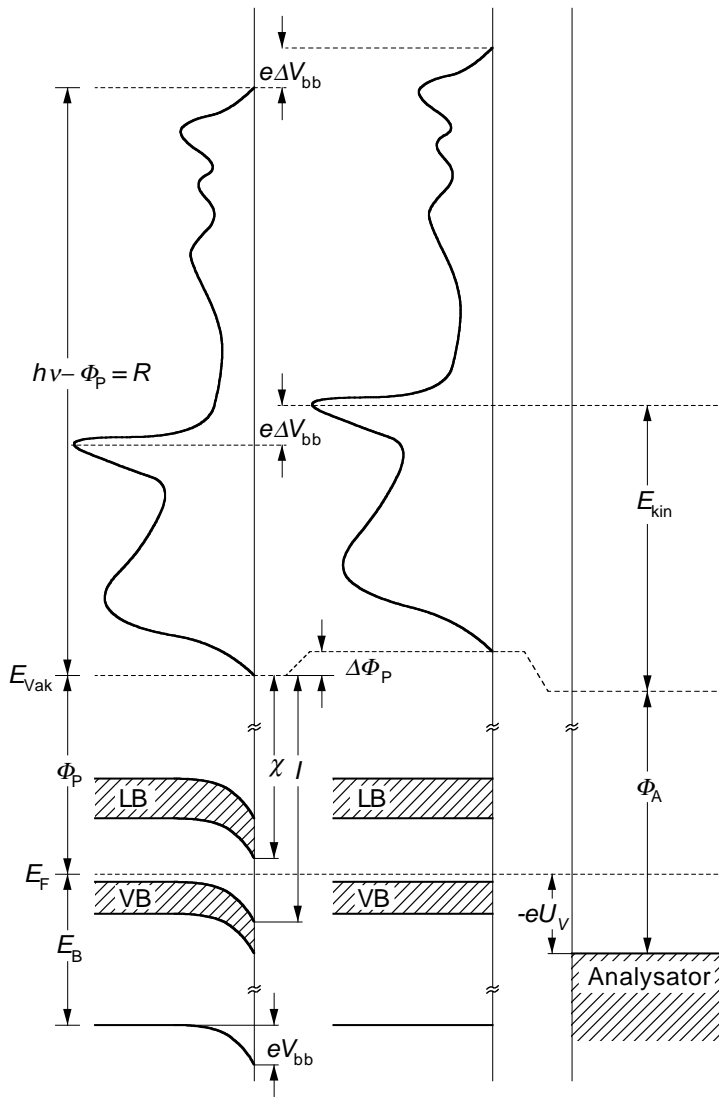


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der für ein Photoemissionsexperiment an Halbleiteroberflächen relevanten Energieniveaus. Im unteren Teil sind der Verlauf des Valenz- und Leitungsbandes sowie der Verlauf der Bindungsenergie E_B eines Rumpfniveaus als Funktion des Abstands zur Oberfläche für zwei verschiedene Werte der Bandverbiegung eV_{bb} zu sehen. Darüber ist jeweils die Energieverteilung der Photoelektronen aufgetragen. $h\nu$ bezeichnet die Photonenenergie des einfallenden Lichtes, Φ_P die Austrittsarbeit und I die Ionisierungsenergie der Probe, Φ_A die Austrittsarbeit des Analysators und E_{kin} die kinetische Energie eines Elektrons mit der Bindungsenergie E_B im Analysator.

größer als die des Analysators ist. Ist dies nicht der Fall, findet man die niederenergetischsten Elektronen immer bei $E_{kin} = 0$. Dieses Problem lässt sich durch eine von außen vorgegebene Potentialdifferenz U_V lösen. Damit kann die kinetische Energie so erhöht werden, dass für alle Elektronen $E_{kin} > 0$ wird. Die kinetische Energie eines Elektrons mit der Bindungsenergie E_B ist dann im Analysator gegeben durch

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi_A + eU_V \quad . \quad (3.28)$$

Die Austrittsarbeit einer Halbleiteroberfläche setzt sich aus mehreren Beiträgen zusammen:

$$\begin{aligned} \Phi &= E_{Vak} - E_F \\ &= \chi + (E_{LB} - E_F)_{bulk} + eV_{bb} \quad . \end{aligned} \quad (3.29)$$

E_{LB} bezeichnet das Leitungsbandminimum. Bei Änderungen der Austrittsarbeit kann mit einem Photoemissionsexperiment zum Beispiel im Gegensatz zur Kelvinsondenmethode

zwischen den Beiträgen der Elektronenaffinität und der Bandverbiegung unterschieden werden.

Spektroskopie an Rumpfniveaus

Da sich bei Änderung der Bandverbiegung zum Beispiel durch die Adsorption einer Spezies auch oft die Form des Spektrums im Valenzbandbereich ändert, ist es problematisch, die Bandverbiegung über die Verschiebung des Valenzbandmaximums zu messen. Meist lässt sie sich viel genauer über die Verschiebung eines Rumpfniveaus des Substrats bestimmen. Dafür darf allerdings nur die Volumenkomponente dieses Rumpfniveaus verwendet werden. Denn nur sie weist keine Änderungen der chemisch reagierten Oberfläche auf.

Das an einer Halbleiteroberfläche gemessene Rumpfniveauspektrum setzt sich im allgemeinen aus mehreren Komponenten zusammen. Da sowohl die Bindungsenergie als auch die Form der Rumpfniveaulinien von der chemischen Umgebung beeinflusst werden, kann es zu mehreren Komponenten kommen. Rumpfniveaulinien lassen sich durch eine asymmetrische Lorentzlinie, die sogenannte Doniach-Sunjić-Linie, beschreiben [DS70]:

$$I(\epsilon) = \Gamma(1 - \alpha) \cos\left(\frac{\pi}{2}\alpha + (1 - \alpha) \arctan(\epsilon/\gamma)\right) (\epsilon^2 + \gamma^2)^{(\alpha-1)/2} \quad (3.30)$$

Dabei bezeichnen Γ die Gamma-Funktion, ϵ die Energie relativ zur Bindungsenergie E_B , α den Asymmetrieparameter und γ die Halbwertsbreite der Lorentzlinie. Im folgenden wird kurz auf die physikalische Bedeutung dieser Parameter eingegangen.

Die **Bindungsenergie** E_B ist die Arbeit, die geleistet werden muss, das Elektron auf das Fermi-niveau zu heben. In einer sehr groben Näherung ist diese Arbeit nach dem Theorem von Koopman gleich der Bindungsenergie des Elektrons am freien Atom, die sich aus der Hartree-Fock-Näherung ergibt. In dieser Näherung werden allerdings keine relativistischen Effekte und Korrelationseffekte berücksichtigt, die im allgemeinen die Bindungsenergie erhöhen. Die Abschirmung des erzeugten Lochzustandes durch Rumpf- und Valenzelektronen wird ebenfalls vernachlässigt. Diese Abschirmung führt zu einer Verringerung der Bindungsenergie und ist zum Beispiel vom Gitterplatz abhängig. So werden an Oberflächen aufgrund der geänderten Koordination Verschiebungen von wenigen 100 meV beobachtet. Bei Änderung der chemischen Umgebung kann die Verschiebung sogar einige eV betragen. So ist zum Beispiel die Si $2p$ -Rumpfniveaulinie an einer Siliciumdioxidschicht etwa 4 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben [HMTIY88]. Aufgrund der gegenüber Silicium höheren Elektronegativität von Sauerstoff findet ein Ladungsübertrag der Bindungselektronen zum Sauerstoff statt. Dadurch sind die Rumpfelektronen der Siliciumatome schlechter von der positiven Ladung des Kerns abgeschirmt und ihre Bindungsenergie erhöht sich.

Die Abschirmung des Lochzustandes durch Valenzelektronen führt aber nicht nur zu einer Verringerung der Bindungsenergie, sondern bei metallischen Oberflächen aufgrund der endlichen Zustandsdichte am Fermi-niveau auch zu einer durch den Parameter α beschriebenen **Asymmetrie** der Rumpfniveaulinien. An einer halbleitenden Oberfläche wird keine Asymmetrie beobachtet. Dadurch ist es möglich, Metallatome in einer halbleitenden Umgebung von denen in einer metallischen Umgebung zu unterscheiden.

Die Verbreiterung durch die kurze Lebensdauer des Lochzustandes wird durch die **Halbwertsbreite** γ berücksichtigt. Bei den leichteren Elemente zerfällt der Lochzustand

überwiegend über einen Auger-Prozess. Dabei muss zwischen Auger-Prozessen unterschieden werden, an denen nur Rumpfniveauelektronen teilnehmen und solchen an denen auch Valenzelektronen beteiligt sind [Cit73, Cit74]. Denn nur bei den letzteren Prozessen wird die Lebensdauer verbreiterung von der chemischen Umgebung abhängig.

Durch Faltung der Lorentzlinie mit einer Gaußfunktion wird die thermische Verbreiterung der Rumpfniveaulinie und die instrumentelle Auflösung berücksichtigt. Die thermische Verbreiterung wird durch die Wechselwirkung des Lochzustandes mit den Valenzelektronen und dem Kristallgitter verursacht. Die Verbreiterung durch die Wechselwirkung mit den Valenzelektronen ist proportional zur Temperatur T und zu $\sqrt{\alpha}$, d.h. an halbleitenden Oberflächen wird diese Verbreiterung nicht beobachtet [The92]:

$$\sigma_V = \sqrt{8 \ln 2} \pi k_B T \sqrt{\frac{\alpha}{3}} \quad . \quad (3.31)$$

Die Wechselwirkung mit dem Gitter kann zu verschiedenen Temperaturabhängigkeiten führen. Für die einfachsten Fälle einer linearen und quadratischen Ankopplung an das Gitter wird die Verbreiterung proportional zu \sqrt{T} bzw. T [The92]. Nicht aufgelöste Verschiebungen der Bindungsenergie und unterschiedliche *Pinning*-Positionen des Fermi-niveaus an Halbleiteroberflächen [CGHP95] können zu einer zusätzlichen Verbreiterung führen.

Neben den Rumpfniveaulinien enthält das Photoemissionsspektrum noch einen Untergrund, der durch inelastische Streuung der Photoelektronen im Kristall entsteht. Das Verlustspektrum der Photoelektronen lässt sich empirisch sehr gut mit der sogenannten Shirley-Stufe beschreiben [Shi72]. Sie stellt einen zur Intensität der Linie proportionalen Untergrund dar. Diesem Untergrund ist noch ein Sekundärelektronenuntergrund überlagert, der sich in der Regel gut durch ein Polynom dritten Grades beschreiben lässt [Pag94].

Somit besteht die Funktion zur Anpassung an die Daten für jede Komponente eines Rumpfniveaus aus der Gauß-verbreiterten Doniach-Sunjic-Linie, der Shirley-Stufe sowie einem Polynom dritten Grades zur Beschreibung des Sekundärelektronenuntergrundes. Für die Anpassung an die in dieser Arbeit untersuchten Li 1s-Rumpfniveauspektren wurde ein von W. Theis entwickeltes Programm verwendet, das auf dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus zur χ^2 -Minimierung basiert [The92].

Kapitel 4

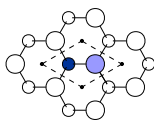
Die (7×7) rekonstruierte Si(111) Oberfläche

Die Si(111)- (7×7) Oberfläche ist eine der am häufigsten untersuchten Halbleiteroberflächen. Es existieren allgemein anerkannte Modelle der geometrischen und elektronischen Struktur. Nicht zuletzt deshalb gelingt es, mit β -NMR weitere wichtige und anderen Methoden nicht zugängliche Informationen zu gewinnen. Vor der Diskussion der NMR-Daten wird deshalb zuerst näher auf bekannte Eigenschaften dieser Oberfläche eingegangen. Es wird sich herausstellen, dass im Rahmen eines Modells, das die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate der ^8Li -Sondenatome auf der sauberen Si(111)- (7×7) Oberfläche erklärt und Ergebnisse einer älteren EELS-Studie (*electron-energy loss spectroscopy*) bestätigt, mit Hilfe der β -NMR besetzte wie unbesetzte Zustände in der Nähe des Fermi-niveaus mit hoher Energieauflösung spektroskopiert werden können.

Die Adsorption der Alkalimetalle auf der gut untersuchten Si(111)- (7×7) Oberfläche stellt ein Modellsystem für die Ausbildung einer Metall-Halbleitergrenzschicht dar. Auf Grundlage der Ergebnisse für die saubere Oberfläche wird im zweiten Abschnitt dieses Kapitels die im Relaxationsexperiment beobachtete Entwicklung der elektronischen Struktur am Fermi-niveau bei Ausbildung der Lithium-Siliciumgrenzschicht diskutiert.

Geometrische Struktur

(a)



(b)

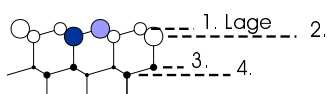


Abbildung 4.1: Schnittfläche entlang der (111)-Ebene eines Siliciumkristalls in (a) Aufsicht und (b) Seitenansicht.

Silicium kristallisiert in Diamantstruktur. Das ist ein kubisch flächenzentriertes Gitter (*face-centered cubic*, fcc) mit zweiatomiger Basis. Die Kantenlänge der Elementarzelle beträgt bei Silicium $a = 5,43 \text{ \AA}$. Eines der beiden Basisatome befindet sich am Ursprung und das zweite bei $a \cdot (1/4, 1/4, 1/4)$. Jedes Atom sitzt somit in der Mitte eines regulären Tetraeders und ist kovalent an seine vier nächsten Nachbarn gebunden. Das Packungsverhältnis der Diamantstruktur beträgt zwar nur 0,34, dennoch tritt diese Struktur sehr häufig auf. Mit Ausnahme von Blei kristallisieren alle Elemente der vierten Hauptgruppe in Diamantstruktur: Kohlenstoff als Diamant, Silicium, Germanium und Zinn in Form des sogenannten grauen Zinns (α -Sn).

Bei Silicium beträgt der Abstand der Atomlagen in [111]-Richtung abwechselnd $0,76 \text{ \AA}$ und $2,39 \text{ \AA}$. Zwei im kleineren Abstand benachbarte Atomlagen bilden eine so genannte Doppellage. Die Schnittfläche entlang einer (111)-Ebene wird von Ringen gebildet, die aus 6 Atomen bestehen. In Abbildung 4.1 sind Aufsicht- und Seitenansicht der Schnittfläche dargestellt. Die 6 Atome gehören abwechselnd der ersten und zweiten Atomlage an. Sie sind an 3 Atome der jeweils anderen Lage gebunden. Die Atome der zweiten Lage haben eine vierte Bindung mit einem Atom der dritten Lage. Somit besitzt jedes Atom in der ersten Lage einen nicht abgesättigten Bindungszustand (*dangling bond*, db). Die Oberfläche hat ein db je (1×1) -Einheitsmasche.

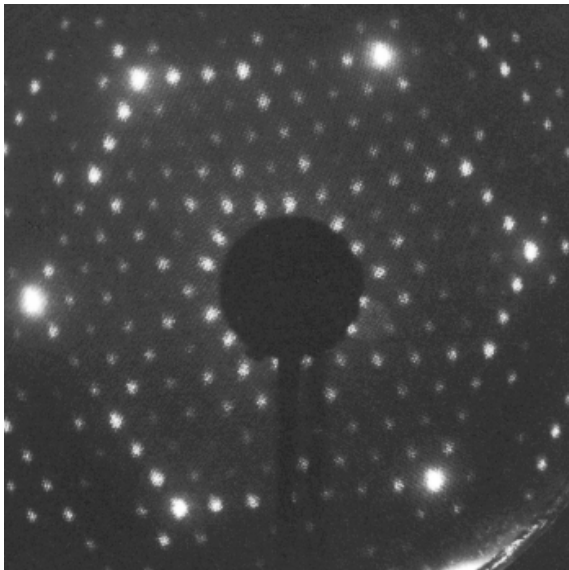


Abbildung 4.2: LEED-Beugungsbild (Elektronenenergie 52 eV) der Si(111)- (7×7) Oberfläche.

*db*s sind energetisch ungünstig, da sie ungepaarte Elektronen enthalten. Um die Zahl der *db*s zu reduzieren, ordnen sich die Atome auf der Si(111)-Oberfläche, wie auch auf vielen anderen Halbleiteroberflächen, um, d.h. die Oberfläche rekonstruiert. Die thermodynamisch stabile Phase der Si(111)-Oberfläche ist eine (7×7) -Rekonstruktion. Sie wurde 1959 in einer der ersten Untersuchungen zur atomaren Struktur von Halbleiteroberflächen überhaupt von Schlier und Farnsworth mit LEED entdeckt [SF59]. In Abbildung 4.2 ist ein LEED-Beugungsbild dieser Rekonstruktion gezeigt. Darin sind die sechs hexagonal

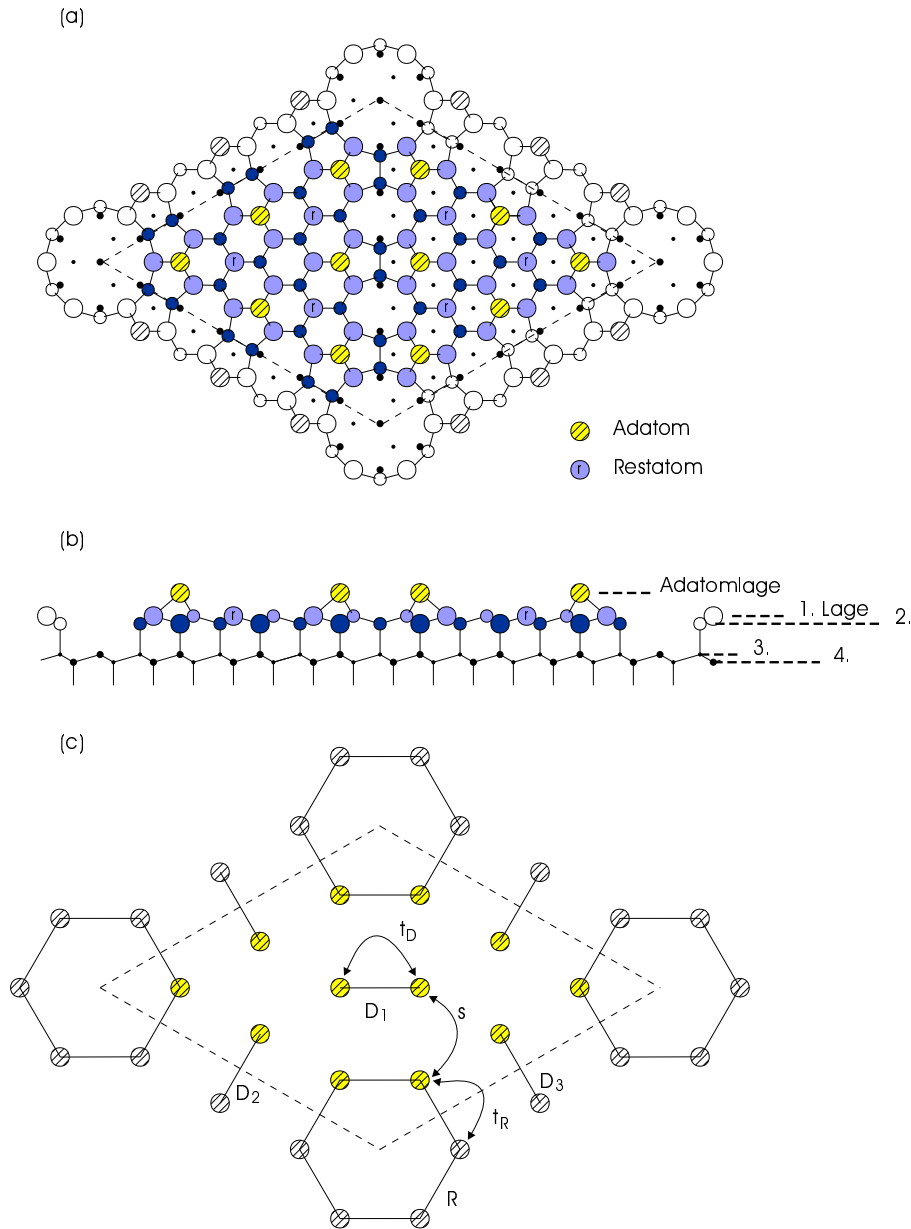


Abbildung 4.3: Einheitsmasche der $Si(111)$ - (7×7) Oberfläche nach dem DAS-Modell in (a) Aufsicht und (b) Seitenansicht. In Seitenansicht ist der Schnitt entlang der Verbindungslinie zwischen dem linken und rechten *corner hole* dargestellt. Bild (c) zeigt das vereinfachte Modell der (7×7) -Struktur von Ortega und Mitarbeitern in Aufsicht [OFY98]. In diesem Modell werden nur die Adatome berücksichtigt und in zwei Gruppen aufgeteilt: In die sogenannten Adatomringe (R) und die Adatomdimere (D_i , $i = 1, 2, 3$). Die für die elektrischen Eigenschaften wichtigen *hopping*-Integrale s , t_D und t_R zwischen den Adatomen sind eingezeichnet.

angeordneten (1×1) Reflexe erster Ordnung und dazwischen die (7×7) Überstruktureflexe zu sehen. Das inzwischen allgemein anerkannte Strukturmodell dieser Oberfläche, das sogenannte DAS-Modell, wurde erst 1985 aufgrund von Ergebnissen der Transmissionselektronenbeugung (*transmission electron diffraction*, TED) von Takayanagi und Mitarbeitern vorgeschlagen [TTTT85b, TTTT85a]. In Abbildung 4.3 ist eine Einheitsmasche gemäß diesem Modell dargestellt. DAS steht für die drei wesentlichen Strukturelemente, mit denen es gelingt, die Zahl der energetisch ungünstigen *db*s zu reduzieren:

- D für die 9 Dimere entlang dem Rand der Hälfte mit dem Stapelfehler,
- A für die 12 Adatome, von denen jedes ein *db* trägt, und
- S für den Stapelfehler in der hier linken Hälfte der Einheitsmasche.

In der Hälfte mit dem Stapelfehler sitzen die Atome der ersten Lage direkt über denen der vierten. In der anderen Hälfte wird die Stapelfolge des Volumens bis an die Oberfläche durchgehalten. Dort sitzen die Atome der ersten Lage über denen der siebten. Neben den 12 Adatomen besitzen nur die 6 sogenannten Restatome und ein Atom im sogenannten *corner hole*, das sich in einer Ecke der Einheitsmasche befindet, jeweils ein *db*. Die Restatome sind die Atome der ersten Lage, die an keine Adatome gebunden sind. Damit ist die Zahl der *db*s im DAS-Modell gegenüber der nicht rekonstruierten Oberfläche von 49 auf 19 reduziert.

Elektronische Struktur

Die *db*s induzieren elektronische Zustände im Valenzbandbereich. Mit Photoemissionsexperimenten und STM-Untersuchungen konnte geklärt werden, wie sich die 19 Elektronen auf die *db*-Zustände verteilen. In Photoemissionsspektren wie in Abbildung 4.12 (Seite 59) sind die Zustände S_1 , S_2 und S_3 deutlich zu erkennen [UHN⁺85, DPSS83]. Der Zustand S'_1 kann nur bei tiefen Temperaturen beobachtet werden [DPSS83]. Mit inverser Photoemissionsspektroskopie (IPES) wurden die unbesetzten Zustände U_1 und U_2 gefunden [HF84]. Die Intensität der Zustände S_1 und U_1 reicht bis an das Fermi-niveau. Sie sorgen für das sogenannte *Fermi-level pinning*, d.h. an der Oberfläche ist die Position des Fermi-niveaus relativ zum Valenzbandmaximum unabhängig von der Art der Dotierung und der Temperatur. Aus Messungen der Position des Si $2p$ -Rumpfniveaus relativ zum Fermi-niveau ergibt sich, dass das Fermi-niveau ($0,63 \pm 0,05$) eV über dem Valenzbandmaximum liegt [HHP83].

Mit *current-imaging tunneling spectroscopy* (CITS) können elektronische Zustände ortsaufgelöst spektroskopiert werden. Damit gelang es, den Zuständen der Si(111)-(7×7) Oberfläche die in Tabelle 4.1 angegebenen Atomgruppen des DAS-Modells zuzuordnen [HTD86]. S_2 und S_3 liegen relativ weit unterhalb des Fermi-niveaus. Sie werden hauptsächlich den Restatomen und den rückwärtigen Bindungen der Adatome zugeschrieben. Die Zustände S_1 und U_1 können den Adatomen zugeordnet werden. Da der S_2 -Zustand deutlich unterhalb des Fermi-niveaus liegt, sind die *db*s der Restatome und des Atoms im *corner hole* mit je zwei Elektronen gefüllt. Somit verteilen sich die restlichen fünf Elektronen auf die 12 *db*s der Adatome [Nor86].

Zustand	relative Lage zu E_F	Zuordnung
U_2	+1,6 eV	zwischen den Adatomen
U_1	+0,5 eV	Adatome
S_1	-0,15 eV	Adatome
S'_1	-0,5 eV	wahrscheinlich Adatome in der Nähe des <i>corner holes</i>
S_2	-0,8 eV	Restatome und <i>corner hole</i>
S_3	-1,8 eV	rückwärtige Bindungen der Adatome, weitere Si–Si Bindungen an der Grenze zum Vakuum um das <i>corner hole</i>

Tabelle 4.1: Elektronische Zustände der Si(111)-(7×7) Oberfläche.

Die von den Zuständen S_1 und U_1 erzeugte endliche Zustandsdichte am Fermi-niveau bedeutet nicht notwendigerweise, dass die Oberfläche metallisch ist. Denn Metalle zeichnen sich zusätzlich durch delokalisierte Elektronen in einem teilweise gefüllten Band aus und sind bis $T = 0$ leitfähig. Aus dem Dispersionsverhalten des Zustandes S_1 , EELS-Messungen und neueren theoretischen Arbeiten, auf die im folgenden näher eingegangen wird, ergeben sich zwar Hinweise auf ein metallisches Verhalten, aber auch auf ungewöhnliche Eigenschaften des metallischen Bandes, die die Relaxationsrate entscheidend beeinflussen können.

Von einer kleinen Dispersion kann auf einen lokalisierten Zustand und von einer großen Dispersion auf einen delokalisierten geschlossen werden. Winkelaufgelöste Photoemissions-spektroskopie (*angle-resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy*, ARUPS) zeigt, dass die Zustände S_1 und S_2 weitestgehend schwach dispergieren [NMR82, UHN⁺85]. In einer neueren Arbeit von Uhrberg und Mitarbeitern erweist sich jedoch der S_1 Zustand zumindest im Bereich um einen $\bar{\Gamma}$ -Punkt der (7×7) Brillouinzone im wiederholten Zonenschema als Ausnahme [UKC98]. Es gibt dort ein ausgeprägtes Energieminimum und eine Zunahme der Intensität¹. Der Zustand S'_1 zeigt fast keine Dispersion. Die Autoren interpretieren deshalb S'_1 als ein relativ flaches doppelt besetztes Band und S_1 als die Überlagerung eines ebenfalls flachen doppelt besetzten Bandes mit einem halb gefüllten Band großer Dispersion, das an dem einen $\bar{\Gamma}$ -Punkt der (7×7) Brillouinzone zu dem ausgeprägten Energieminimum sowie der Intensitätszunahme führt.

Damit setzen sich die Adatomzustände U_1 , S_1 und S'_1 wahrscheinlich aus insgesamt vier Bändern zusammen. Wieder mit Hilfe von CITS erhält man Hinweise, welchen Adatomen diese Bänder zugeordnet werden können. Die Adatome lassen sich in vier Gruppen äquivalenter Atome einteilen: In beiden Hälften der Einheitsmasche gibt es jeweils drei dem *corner hole* benachbarte Adatome und drei weitere Adatome im Zentrum der Einheits-

¹Abbildung 3 der Veröffentlichung von Uhrberg und Mitarbeitern enthält die Dispersionskurven. Dort sind die Messpunkte im Bereich um den Symmetriepunkt, an dem das Energieminimum und die Zunahme der Intensität auftritt, ausgefüllt dargestellt.

masche. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der fünf Elektronen in den *dfs* ist von Gruppe zu Gruppe verschieden. Beim Spektroskopieren der besetzten Zustände mit CITS ist der Tunnelstrom, der an den Adatomen in der Hälfte mit dem Stapelfehler gemessen wird größer als der Strom an den Adatomen in der anderen Hälfte [HTD86]. Ebenso ist er in beiden Hälften an den Adatomen, die dem *corner hole* benachbart sind, größer als an den zentralen Adatomen. Rechnungen bestätigen diese Beobachtungen [MFY91, SVB+93]. Für die Zustände mit einem größeren Tunnelstrom ist die berechnete Bindungsenergie höher. Zumindest für die zweite Beobachtung gibt es eine anschauliche Erklärung. Die drei zentralen Adatome in einer Hälfte der Einheitsmasche sind an zwei Ringe gebunden, die aus jeweils sechs Atomen bestehen und von denen jeder ein Restatom enthält. Dagegen sind die dem *corner hole* benachbarten Adatome jeweils nur an einen solchen Ring gebunden. Daher sind die drei zentralen Adatome in der Lage, mehr Ladung an die Restatome abzugeben als die drei anderen Adatome. Somit könnte der Zustand S'_1 , der energetisch tiefer liegt als S_1 , an den sechs Adatomen lokalisiert sein, die einem *corner hole* benachbart sind [UKC98]. Mit den experimentellen und theoretischen Ergebnissen ist aber ebenso vereinbar, dass von diesen sechs Adatomen nur die drei in der Hälfte mit dem Stapelfehler zu dem S'_1 Zustand beitragen.

Das halb gefüllte Band mit großer Dispersion ist wahrscheinlich für das metallische Verhalten verantwortlich, das in EELS-Experimenten beobachtet wird. Backes und Ibach gelingt es, den quasielastischen Peak im Elektronenenergieverlustspektrum, das bei Raumtemperatur gemessen wurde, bis etwa 50 meV mit der Dielektrizitätskonstanten eines zweidimensionalen Elektronengases im Drude-Modell auf einem Material mit frequenzunabhängiger Dielektrizitätskonstanten zu beschreiben [BI81].

<i>hopping</i> -Integral i [meV]	τ_c [s]	Übergang
$t_D \approx 70$	$1 \cdot 10^{-14}$	innerhalb der Adatomdimere
$t_R \approx 90$	$8 \cdot 10^{-15}$	innerhalb der Adatomringe
$s \approx 25$	$3 \cdot 10^{-14}$	zwischen Adatomdimeren und Adatomringen sowie zwischen benachbarten Adatomdimeren

Tabelle 4.2: Von Ortega und Mitarbeitern berechnete *hopping*-Integrale für ein stark vereinfachtes Modell der (7×7) Rekonstruktion. Die Korrelationszeiten τ_c können aus den Integralen i mit $i\tau_c \approx \hbar$ abgeschätzt werden.

Neuere Rechnungen bestätigen, dass die fünf in den *dfs* der Adatome lokalisierten Elektronen ein zweidimensionales Elektronengas bilden, das für die endliche Zustandsdichte am Fermi-niveau verantwortlich ist [OFY98, FYO97]. Stark vereinfachend werden nur die Adatome der komplizierten (7×7) -Rekonstruktion berücksichtigt und in den zwei Gruppen der sogenannten Adatomdimere, das sind die zentralen Adatome, und in die der sogenannten Adatomringe, das sind die Adatome in der Nähe eines *corner holes*, zusam-

mengefasst (s. Abbildung 4.3 (c)). Der Grundzustand, in dem sich drei Elektronen auf die Adatomringe und die restlichen zwei Elektronen auf die Adatomdimere verteilen, ist dreifach entartet. Diese drei Zustände, die sich in der Besetzung der Adatomdimere unterscheiden, sind in dem Modell letztendlich für die Metallizität der $\text{Si}(111)$ - (7×7) Oberfläche verantwortlich. Die Übergänge zwischen den verschiedenen *db*-Zuständen werden durch die in Tabelle 4.2 angegebenen *hopping*-Integrale charakterisiert. Durch diese Übergänge wird die Entartung des Grundzustandes aufgehoben und zwei Elektronen können sich entlang der Adatomdimere bewegen. Die Korrelationszeiten für Übergänge innerhalb der Adatomdimere und innerhalb der Adatomringe sind einiges kürzer als die zwischen diesen beiden Atomgruppen. Dieses Ergebnis ist konsistent mit der vorgenommenen Aufteilung der Atome. Die Korrelationszeiten sind ungefähr eine Größenordnung länger als bei idealen Metallen. Für diese ist 10^{-15} s eine typische Korrelationszeit [AM76]. Dennoch liegen die für die $\text{Si}(111)$ - (7×7) Oberfläche berechneten Zeiten noch im metallischen Bereich. Die Rechnungen von Ortega und Mitarbeitern ergeben ein Band am Fermi-niveau, das sich aus den Zuständen der Adatomdimere ableitet und bei dem es sich wahrscheinlich um das Band handelt, das zu dem Energieminimum und dem Intensitätsanstieg von S_1 am $\bar{\Gamma}$ -Punkt führt. Daneben gibt es je zwei Bänder der Adatomringe etwa 100 meV und 250 meV über sowie unter dem Fermi-niveau. Die beiden Bänder unter dem Fermi-niveau könnten dann dem Zustand S'_1 bzw. dem flachen Band des Zustandes S_1 und die Bänder über dem Fermi-niveau dem Zustand U_1 zugeschrieben werden.

4.1 Kernspinrelaxationsexperimente

Die elektronische Struktur der $\text{Si}(111)$ - (7×7) Oberfläche wird in der Literatur relativ ausführlich behandelt. Dennoch deuten gerade die neueren Messungen von Uhrberg und Mitarbeitern darauf hin, dass die Struktur um das Fermi-niveau komplizierter ist als bisher angenommen [UKC98]. Da die Relaxationsrate bei Fermi-Kontaktwechselwirkung gerade von der Dichte der besetzten und unbesetzten Zustände am Fermi-niveau bestimmt wird, können mit dem ^8Li -Experiment wichtige ergänzende Informationen zur elektronischen Struktur gewonnen werden. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, müssen bei der Messung nur etwa 10^{10} der 10^{15} Adsorptionsplätze einer Probenoberfläche mit Lithiumatomen besetzt werden. Daher liefert das Experiment Informationen über die Wechselwirkung der sauberen Oberfläche mit den Sonden. Die Wechselwirkung zwischen den Lithiumatomen kann vernachlässigt werden.

In Abbildung 4.4 ist die Relaxationsrate als Funktion der Probertemperatur dargestellt. Neben den im Rahmen der vorliegenden Arbeit mit Hilfe der β -NMR gemessenen Datenpunkten sind Relaxationsraten aufgetragen, die mit der in Marburg angewandten NMR-Methode bei Verwendung von ^6Li -Sondenatomen von H. Kleine bestimmt wurden [Kle98, KJF]. Die bei 0,8 T gemessene Relaxationsrate der ^8Li -Sondenatome ist zwischen 100 K, der tiefsten mit dem Probenhalter erreichbaren Temperatur, und 300 K etwa konstant und beträgt $0,25 \text{ s}^{-1}$ (s. auch Abbildung 4.9). Sie nimmt dann mit der Temperatur zu und erreicht bei 900 K einen Wert von ungefähr 4 s^{-1} .

Der Temperaturbereich über 900 K ist dem ^8Li -Experiment nicht mehr zugänglich, da Lithium ab dieser Temperatur, wie aus den TPD-Spektren in Abbildung 5.2 ersicht-

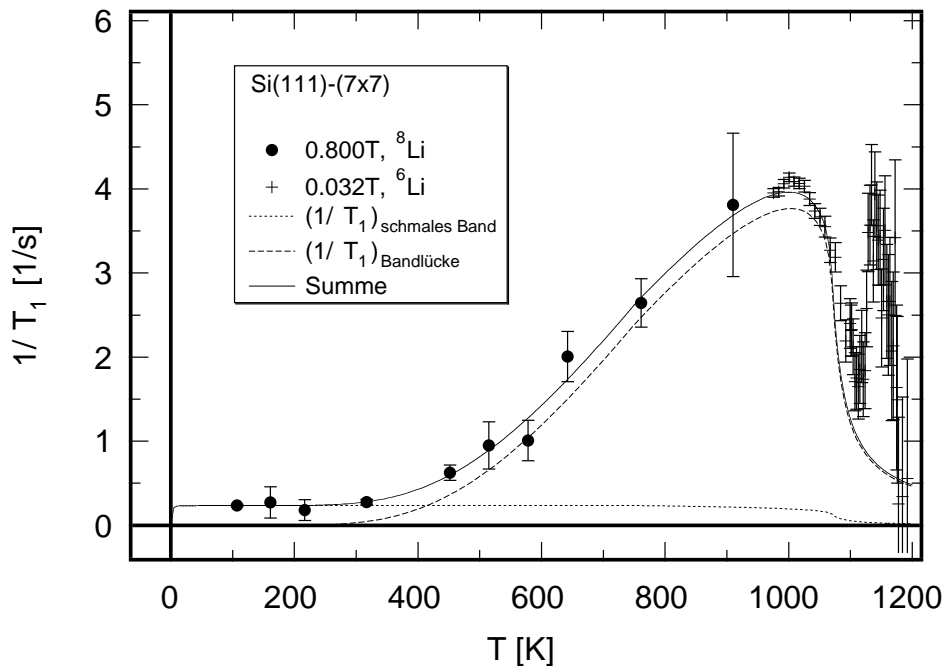


Abbildung 4.4: Relaxationsraten von ^8Li sowie ^6Li adsorbiert auf der Si(111)-(7 \times 7) Oberfläche. Zusätzlich ist die Anpassung eines Modells dargestellt, in dem die Elektronen eines schmalen Bandes am Ferminiveau sowie die eines Valenz- und Leitungsbandes zur Kernspinrelaxation führen.

lich, von der Si(111)-(7 \times 7) Oberfläche desorbiert, dann auf der Kammerwand adsorbiert und auch mit von dort emittierten β -Elektronen die Zähler auslösen kann. Bei thermischer Desorption ist es aber möglich die in Marburg realisierte NMR-Methode anzuwenden. Die mit dieser Methode bei Verwendung von ^6Li -Sondenatomen bestimmte Relaxationsrate schließt sich stetig an die der ^8Li -Sondenatome an, nimmt mit steigender Temperatur zuerst zu und fällt dann immer steiler ab. Ab 1100 K wird die Relaxationsrate wieder größer, erreicht bei 1150 K ein Maximum und wird dann bis zu einem mit Null verträglichen Wert kleiner.

Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, dass die Relaxationsraten von ^8Li und ^6Li nicht durch diffusive quadrupolare sondern durch magnetische Wechselwirkung bestimmt werden. Dann wird ein neues Modell vorgestellt, das die ^8Li -Daten bei Fermi-Kontaktwechselwirkung sehr gut beschreiben kann. Das Modell beruht auf einer elektronischen Struktur um das Ferminiveau, die sich aus der Literatur ergibt und aufgrund derer die Relaxationsrate nicht, wie bei Metallen üblich, gemäß Gleichung (3.18) proportional zur Temperatur ist.

4.1.1 Welcher Relaxationsmechanismus liegt vor?

Vergleich mit ${}^6\text{Li}$ - und ${}^7\text{Li}$ -Daten

Die ${}^6\text{Li}$ -Daten und hier nicht gezeigte Relaxationsraten von ${}^7\text{Li}$, die bei Temperaturen von über 1030 K gemessen wurden, lassen sich in einem von H. Kleine vorgeschlagenen Modell erklären [Kle98, KJF]. Auf der Si(111)-Oberfläche gibt es zwischen 1110 K und 1140 K einen reversiblen Phasenübergang von der (7×7) in eine („1×1“) Struktur [Lan64], der den Verlauf der Relaxationsraten in diesem Temperaturbereich prägt. Dabei führt der mit der Temperatur zunehmende Flächenanteil der im Gegensatz zur (7×7) Phase wahrscheinlich halbleitenden („1×1“) Phase zum Abfall der Relaxationsrate bis 1100 K. Es wird angenommen, dass auf den (7×7) rekonstruierten Domänen Korringarelaxation vorliegt und auf den („1×1“) Domänen keine Depolarisation stattfindet. Eine kurze Beschreibung des Modells, mit dem die Abnahme der Relaxationsrate verstanden werden kann, ist in Anhang B zu finden. Der Peak zwischen 1100 K und 1200 K wird von den kritischen Fluktuationen des Phasenübergangs verursacht.

An dieser Stelle soll zunächst nur die Art der Wechselwirkung zwischen den ${}^6\text{Li}$ - bzw. ${}^7\text{Li}$ -Sondenatomen und der Oberfläche näher betrachtet werden. In Abschnitt 3.1.2 wurde gezeigt, dass die magnetische Wechselwirkung für quadrupolar polarisiertes ${}^7\text{Li}$ 21-mal stärker ist als für dipolar polarisiertes ${}^6\text{Li}$. Normiert man die Relaxationsraten von ${}^6\text{Li}$ um diesen Faktor auf die von ${}^7\text{Li}$, verlaufen die Datenpunkte der beiden Isotope parallel zueinander [Kle98]. Die Differenz von etwa 60 s^{-1} kann durch quadrupolare Relaxation erklärt werden. Da die quadrupolare Wechselwirkung für ${}^7\text{Li}$ 800 bis 3200 mal stärker ist als für ${}^6\text{Li}$, kann ein quadrupolarer Untergrund bei ${}^7\text{Li}$ von 60 s^{-1} in den ${}^6\text{Li}$ -Daten nicht beobachtet werden und bei ${}^6\text{Li}$ liegt nur magnetische Wechselwirkung vor. Die magnetischen Wechselwirkungsstärken von ${}^6\text{Li}$ und ${}^8\text{Li}$ sind im Rahmen der hier erreichten Messgenauigkeit gleich (s. Tabelle 3.2). Weil die Relaxationsraten der beiden Isotope stetig aneinander anschließen, liegt folglich auch bei den ${}^8\text{Li}$ -Daten um 950 K nur magnetische Wechselwirkung vor.

Magnetfeldabhängigkeit der ${}^8\text{Li}$ -Daten

Um den Wechselwirkungsmechanismus unter 950 K zu untersuchen, soll hier die Magnetfeldabhängigkeit der ${}^8\text{Li}$ -Daten näher betrachtet werden. In Abbildung 4.5 sind neben den in Abbildung 4.4 eingetragenen Relaxationsraten Daten dargestellt, die bei 0,130 T und 0,065 T von R. Veith und H. Winnefeld gemessen wurden [Win00, FVE⁺99, Vei96]. Ab 500 K sind die Relaxationsraten in dem damals zur Verfügung stehenden Magnetfeldbereich zu groß, als dass sie mit akzeptabler Statistik hätten bestimmt werden können. Da bei 0,130 T und 0,650 T alleine keine Magnetfeldabhängigkeit zu erkennen ist und die Daten mit einer Ursprungsgeraden verträglich sind, wurde Korringarelaxation angenommen. Die extrapolierte Korringagerade schließt sich allerdings nicht stetig an die ${}^6\text{Li}$ -Daten an, sondern erreicht bei 1000 K nur etwa 50 % der Relaxationsrate von ${}^6\text{Li}$. Diese Diskrepanz war die ursprüngliche Motivation für die Messungen bei 0,8 T.

Die Relaxationsraten bei 0,8 T schließen sich zwar stetig an die ${}^6\text{Li}$ -Daten an (s. Abbildung 4.4), sie sind aber ab 200 K kleiner als die bei 0,130 T und 0,065 T und nicht mit einer Ursprungsgeraden verträglich. Bis 200 K sprechen die Daten nicht gegen

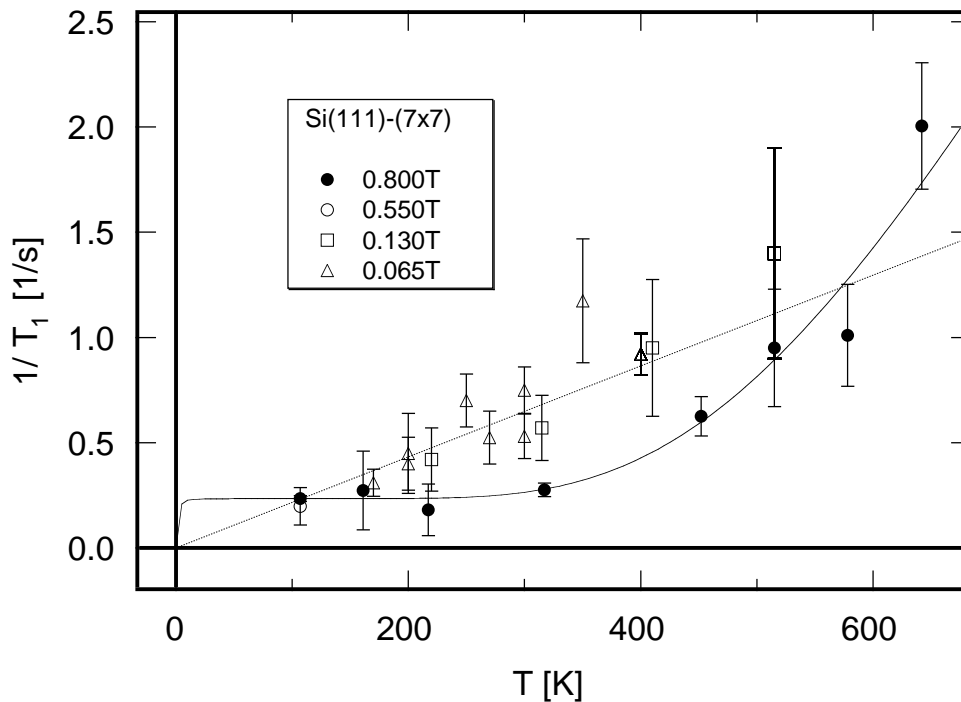


Abbildung 4.5: Relaxationsraten gemessen an der Si(111)-(7×7) Oberfläche bei verschiedenen Magnetfeldern. Die Daten bei 0,065 T und 0,130 T wurden der Dissertation von H. Winnefeld entnommen [Win00]². Die Ursprungsgerade ist an diese beiden Datensätze angepasst.

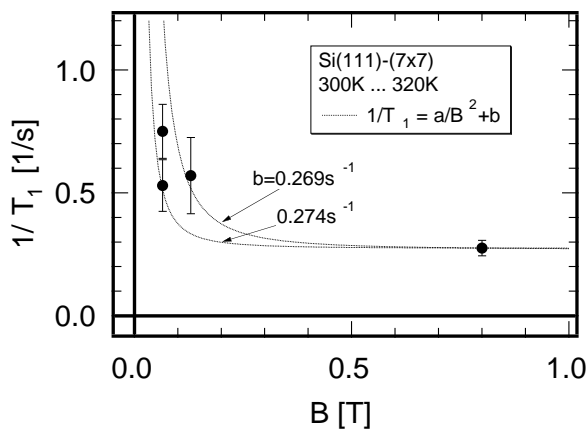


Abbildung 4.6: Magnetfeldabhängigkeit der Relaxationsrate für die Si(111)-(7×7) Oberfläche zwischen 300 K und 320 K. Die Anpassungen an die Daten setzen sich aus einem magnetfeldunabhängigen Anteil (b) und einem diffusiven magnetfeldabhängigen Anteil (a/B^2) zusammen. Nur für Werte von b zwischen $0,269\text{ s}^{-1}$ und $0,274\text{ s}^{-1}$ werden die Daten gut beschrieben. a ist so gewählt, dass der Punkt $(0,8\text{ T}; 0,28 \pm 0,03\text{ s}^{-1})$ auf den Kurven liegt.

eine Magnetfeldunabhängigkeit, d.h. es könnte Fermi-Kontaktwechselwirkung vorliegen. Auch ab 200 K ist der magnetfeldabhängige Anteil an den bei 0,8 T gemessenen Daten klein. Abbildung 4.6 soll dies für den Temperaturbereich von 300 K bis 320 K beispielhaft

verdeutlichen.

Die Zunahme des magnetfeldabhängigen Anteils ab 200 K und die Abnahme der Relaxationsrate mit steigendem Magnetfeld deuten darauf hin, dass der magnetfeldabhängige Anteil durch Diffusion verursacht werden könnte (s. Abschnitt 3.1.4). Bei den hier relativ tiefen Temperaturen und zumindest bei dem in den Messungen höchsten Magnetfeld von 0,8 T ist sehr wahrscheinlich $\omega\tau_c \gg 1$. Wie in Abschnitt 3.1.4 erklärt, ist in diesem Grenzfall die Spektraldichtefunktion für jede Anordnung der Plätze proportional zu $1/(\omega^2\tau_c)$. Dann kann die Magnetfeldabhängigkeit der Relaxationsrate mit einem konstanten, sehr wahrscheinlich durch Fermi-Kontaktwechselwirkung verursachten Anteil und einem zu $1/B^2$ proportionalen Anteil beschrieben werden. In Abbildung 4.6 ist dies für die Daten um 300 K gezeigt. Wie dort zu sehen, kann der diffusive Anteil bei 0,8 T vernachlässigt werden.

Abbildung 4.5 zeigt zwischen 200 K und 500 K keine wesentliche Änderung der Magnetfeldabhängigkeit. Daher kann in diesem Temperaturbereich der diffusive Anteil bei 0,8 T sehr wahrscheinlich vernachlässigt werden.

4.1.2 Neues Modell der Kernspinrelaxation bei Fermi-Kontaktwechselwirkung

Wie eben gezeigt, liegt bei 0,8 T bis 500 K und bei 900 K sehr wahrscheinlich Relaxation durch Fermi-Kontaktwechselwirkung mit delokalisierten Elektronen vor. Da die Relaxationsrate zwischen 500 K und 900 K einfach nur stetig ansteigt, ist anzunehmen, dass auch hier ausschließlich dieser Relaxationsmechanismus vorliegt. Die Daten können in dem Modell, das nun vorgestellt wird, auf Grundlage der Fermi-Kontaktwechselwirkung beschrieben werden.

Motivation

In einem EELS-Experiment von Demuth und Persson wurde die temperaturabhängige Verbreiterung des quasielastischen Peaks an einem p-dotierten Kristall zwischen 15 K und 300 K untersucht [DPSS83, PD84]. Die Verbreiterung kann durch ein halbbesetztes, nur etwa 1 meV breites Band am Fermi-niveau erklärt werden. Aus dem Verlauf der Energieverlustspektren bei höheren Energien als am quasielastischen Peak schließen die Autoren, dass sich das schmale Band in der Mitte einer Bandlücke, die von zwei Oberflächenzuständen im Abstand von 80 meV gebildet wird, befindet³.

Das schmale Band am Fermi-niveau könnte das von Uhrberg und Mitarbeitern vorgeschlagene Band sein, das in Photoemissionsspektren zur großen Dispersion und zur Intensitätszunahme des S_1 Zustandes an einem Symmetriepunkt der (7×7)-Brillouinzone führt. Die Elektronen dieses Bandes sind, wie die bereits erwähnten Messungen mit CITS von Hamers und Mitarbeitern sowie Rechnungen von Ortega und Mitarbeitern zeigen, an

²In Ref. [FVE+99] sind für dieselben Datensätze andere Magnetfeldern angegeben. Nach Durchsicht der Laborbücher erwiesen sich 0,065 T und 0,130 T als die richtigen Feldstärken.

³Bis zum Ende dieses Abschnitts werden die beiden Oberflächenzustände, die die Bandlücke bilden, verkürzt als „Valenz“- und „Leitungsband“ bezeichnet.

den zentralen Adatomen lokalisiert. Da der Abstand zwischen den Adatomen relativ groß ist, verwundert es nicht, dass dieses Band so schmal ist.

Im nächsten Abschnitt wird sich herausstellen, dass die Lithiumatome bevorzugt an diese Adatome binden. Daher können die Elektronen des schmalen Bandes zur Kernspinrelaxation durch Fermi-Kontaktwechselwirkung führen. Für den Temperaturbereich, in dem die Relaxationsraten gemessen wurden, ist $k_B T$ viel größer als die Breite dieses Bandes. In Abschnitt 3.1.3 wurde gezeigt, dass dann die Relaxationsrate nicht proportional zur Temperatur ist, d.h. es liegt dann keine Korringarelaxation vor. Die berechnete Relaxationsrate ist für ein 1 meV breites Band ab etwa 30 K temperaturunabhängig (siehe Abbildung 3.2). Wie in den Abbildungen 4.4 und 4.9 zu erkennen, sind die gemessenen Relaxationsraten zumindest bis 320 K tatsächlich konstant.

Bei tiefen Temperaturen ist das „Valenzband“ der von Demuth und Persson vorgeschlagenen Bandstruktur voll besetzt. Daher können die Elektronen dieses Bandes nicht zur Kernspinrelaxation beitragen. Da die Fermikante in einem $k_B T$ breiten Energiebereich aufgeweicht ist ($k_B \cdot 300 \text{ K} \approx 25 \text{ meV}$), werden bei höheren Temperaturen Elektronen aus dem „Valenzband“ durch thermische Anregung ins „Leitungsband“ angehoben. In den Bändern nimmt so die Zahl der besetzten bzw. unbesetzten Zustände mit der Temperatur zu. Folglich steigt die Relaxationsrate an. Die gemessenen Relaxationsraten zeigen dieses Verhalten ab 320 K.

Modellfunktion

Um zu untersuchen, ob die von Persson und Demuth vorgeschlagene Bandstruktur tatsächlich zu der beobachteten Kernspinrelaxation führt, wird ein Modell aufgestellt, das sich aus eben dieser elektronischen Struktur und den in Kapitel 3 dargelegten Überlegungen zur Fermi-Kontaktwechselwirkung ergibt.

In Analogie zu der von Persson und Demuth angegebenen Zustandsdichte $\text{DOS}(E)$ setzt sich in dem Modell die lokale elektronische Zustandsdichte $\text{LDOS}(E, 0)$ aus einem schmalen halbbesetzten Band (SB) am Fermineiveau sowie zwei Bändern (VB, LB) über und unter dem Fermineiveau zusammen. $\text{LDOS}(E, 0)$ ist für die noch zu ermittelnden freien Parameter, die sich aus der Anpassung an die Daten ergeben, in Abbildung 4.7 dargestellt. Die Bänder sind wie in Kapitel 3 nur aus numerischen Gründen Gauß-förmig und durch Gleichung (3.19) gegeben. Dann ist

$$\begin{aligned} \text{LDOS}(E, 0) = & \text{LDOS}_{\text{LS}_{\text{SB}}(0), \sigma_{\text{SB}}, \overline{E}_{\text{SB}}}(E, 0) \\ & + \text{LDOS}_{\text{LS}_{\text{VB}}(0), \sigma_{\text{VB}}, \overline{E}_{\text{VB}}}(E, 0) \\ & + \text{LDOS}_{\text{LS}_{\text{LB}}(0), \sigma_{\text{LB}}, \overline{E}_{\text{LB}}}(E, 0) \quad , \end{aligned} \quad (4.1)$$

wobei $\text{LS}(0)$ die gesamte lokale Zustandsdichte am Kernort, σ die Breite und \overline{E} die energetische Position der Bänder bezeichnen. Damit zum einen die Zahl der freien Parameter möglichst gering ist und zum anderen eine gute Anpassung an die Daten gewährleistet werden kann, wurden folgende Annahmen gemacht:

- Das schmale Band befindet sich in der Mitte der Bandlücke E_{gap} .
- Die gesamte Zustandsdichte des „Valenzbandes“ ist gleich der des „Leitungsbandes“.

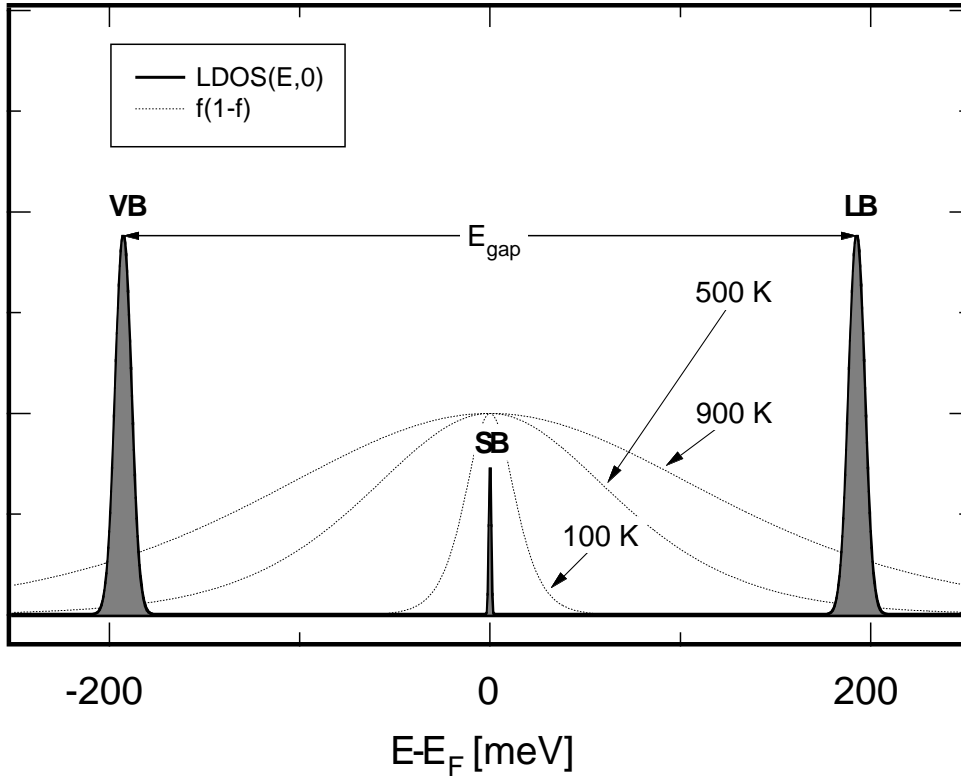


Abbildung 4.7: Modell der Bandstruktur um das Fermi-niveau. Die lokale elektronische Zustandsdichte $\text{LDOS}(E, 0)$ setzt sich aus einem schmalen halbbesetzten Band am Fermi-niveau (SB) sowie einem „Valenz-“ und „Leitungsband“ (VB und LB) zusammen. Zusätzlich ist die die Relaxationsrate mitbestimmende Funktion $f(E)(1 - f(E))$ dargestellt.

- Das „Valenz-“ und „Leitungsband“ haben dieselbe Breite.

Unter Berücksichtigung dieser Annahmen ergibt sich die Modellfunktion $(1/T_1)_{\text{FK}}$ für die Relaxationsrate dann aus Gleichung (3.17) zusammen mit der in Gleichung (4.1) definierten Zustandsdichte.

Demuth und Persson schätzen aus der Breite des schmalen Bandes die Oberflächendichte der Elektronen dieses Bandes zu einem Elektron je (7×7) Einheitsmasche ab. Die Rechnungen von Ortega und Mitarbeitern ergeben mit zwei Elektronen je Einheitsmasche eine ähnlich kleine Dichte [OFY98]. Das schmale Band muss für das *Fermi-level pinning* der $\text{Si}(111)$ - (7×7) Oberfläche verantwortlich sein. Daher gleicht die Ladung dieses Oberflächenbandes die Ladung der Raumladungszone aus. Um diese Ladungsneutralität herzustellen, ändert sich die Ladung in dem Oberflächenband mit der Temperatur. Das Modell setzt aber voraus, dass die Zahl der Elektronen des schmalen Bandes nicht stark von der Temperatur abhängt. Da die Oberflächendichte dieser Elektronen sehr klein ist, ist zunächst nicht klar, ob die Voraussetzung gegeben ist. Nach Berechnungen analog zu denen in Ref. [Mö95] variiert die Ladung des Oberflächenbandes bei den hier verwendeten Kristallen im Temperaturbereich von 100 K bis 900 K zwischen etwa $-10 \cdot 10^{10} \text{ e/cm}^2$ und $+5 \cdot 10^{10} \text{ e/cm}^2$. Die Änderung der Ladungsdichte beträgt damit nur 0,01 Elektronen

je Einheitsmasche. Somit ist, wie im Modell vorausgesetzt, die Zahl der Elektronen weitestgehend temperaturunabhängig. Außerdem ist damit gezeigt, dass das schmale Band tatsächlich zum *Fermi-level pinning* der Si(111)-(7×7) Oberfläche führen kann.

Anpassung an die experimentellen Daten

Parameter	Wert	Grenzen	
E_{gap} [meV]	390	[340; 440]	a
σ_{SB} [meV]	1]0; 20]	a
$\sigma_{\text{VB}} = \sigma_{\text{LB}}$ [meV]	4]0; 50]	a
$\text{LS}_{\text{SB}}(0)$ [\AA^{-3}]	0,001]0; 0,011]	a
$\text{LS}_{\text{VB}}(0) = \text{LS}_{\text{LB}}(0)$ [\AA^{-3}]	0,021]0; 0,057]	a
$\text{LDOS}(\overline{E}_{\text{SB}}, 0)$ [$\text{eV}^{-1}\text{\AA}^{-3}$]	0,4]0,2; ∞ [b
$\text{LDOS}(\overline{E}_{\text{VB}}, 0) = \text{LDOS}(\overline{E}_{\text{LB}}, 0)$ [$\text{eV}^{-1}\text{\AA}^{-3}$]	2]0,5; ∞ [b

Tabelle 4.3: Parameter der Anpassung des Modells an die Relaxationsdaten in den Abbildungen 4.4 und 4.9.

a: angepasst

b: aus σ und $\text{LS}(0)$ berechnet

In Abbildung 4.4 ist die Anpassung der Modellfunktion an die mit ^8Li gemessenen Relaxationsraten dargestellt. Die Daten werden sehr gut wiedergegeben. Die Parameter der Anpassung sind in Tabelle 4.3 aufgeführt und werden im folgenden diskutiert.

Der Phasenübergang $(7\times 7)\leftrightarrow(1\times 1)$ macht sich erst ab etwa 1000 K und damit nur in den ^6Li -Daten bemerkbar. Die Parametrisierung der sogenannten langreichweitigen Ordnung $O(T, l)$, die gleich dem Flächenanteil der (7×7) Domänen ist, wurde dem von H. Kleine entwickelten Modell entnommen. Sie ist in Anhang B angegeben. Wie in Abbildung 4.4 zu sehen, können mit $O(T, l) \cdot (1/T_1)_{\text{FK}}$ die ^8Li - und ^6Li -Daten konsistent beschrieben werden.

Die Temperaturabhängigkeit des Anteils der Relaxationsrate, der von dem Band am Fermi-niveau herrührt, wird von der Breite dieses Bandes bestimmt. Diese Abhängigkeit wurde schon in Abbildung 3.2 gezeigt. Der Anteil des „Valenz-“ und „Leitungsbandes“ ist für verschiedene Breiten und Bandlücken in Abbildung 4.8 dargestellt. Je kleiner die Bandlücke und je breiter die Bänder sind, um so kleiner ist die Temperatur, ab der die Relaxationsrate ansteigt. Wenn die Breite der Bänder im Vergleich zur Größe der Bandlücke klein ist, steigt die Relaxationsrate ab dieser Temperatur steil an. Bei einer Bandlücke von 400 meV weisen die Kurven zwischen 600 K und 900 K einen Wendepunkt auf. Der Wendepunkt deutet die beginnende Sättigung an. Die Temperatur, bei der der

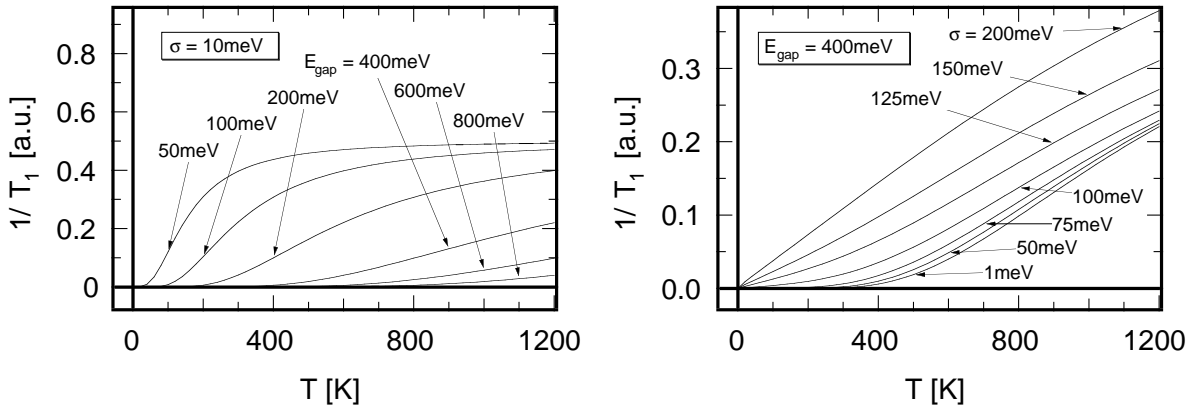


Abbildung 4.8: Anteil des Gauß-förmigen „Valenz-“ und „Leitungsbandes“ an der Relaxationsrate. Die beiden Bänder haben dieselbe Breite: $\sigma_{VB} = \sigma_{LB} \equiv \sigma$. Die gesamte lokale Zustandsdichte $LS(0)$ wurde so normiert, dass $\int LDOS_{LS(0),\sigma,\bar{E}}^2(E, 0) dE = 1/2\sqrt{\pi} \cdot LS^2(0)/\sigma = \text{const.}$

Wendepunkt liegt, ist um so kleiner je breiter die Bänder sind.

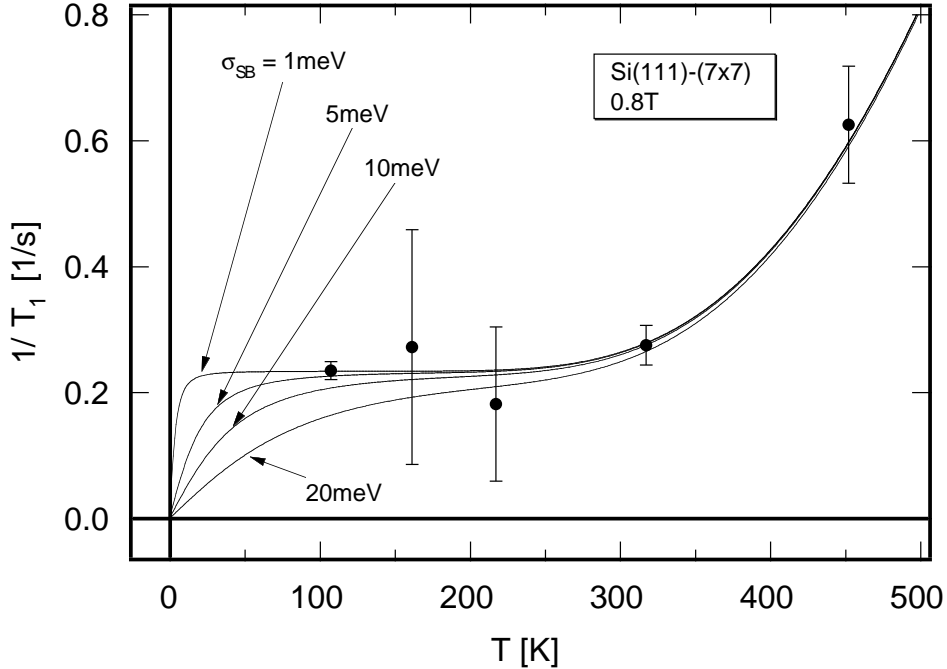


Abbildung 4.9: Anpassung des Modells an die Relaxationsdaten für verschiedene Breiten des schmalen Bandes am Fermi-niveau.

Die **Breite des schmalen Bandes am Fermineveau** bestimmt, ab welcher Temperatur der Beitrag dieses Bandes zur Relaxationsrate konstant ist. Die gemessene Rate ist schon ab der tiefsten Temperatur (110 K) bis 320 K konstant. Daraus ergibt sich, dass die Breite kleiner als ungefähr 20 meV ist. In Abbildung 4.9 ist die Anpassung des Modells für verschiedene Breiten bei sonst gleichen Parametern dargestellt. Die Kurve mit $\sigma_{\text{SB}} = 5$ meV liegt bei 30 K noch deutlich unter ihrem Sättigungswert. Daher ist es möglich, die Richtigkeit des vorgestellten Modells vorausgesetzt, über die Messung der Relaxationsrate bei 30 K Spektroskopie am Fermineveau mit einer Auflösung von 5 meV zu betreiben. Ein Umbau des bestehenden, in Abschnitt 2.2.2 beschriebenen Kryostaten zur Kühlung mit flüssigem Helium wird zur Zeit vorbereitet und kann diese Messungen ermöglichen [Sch].

Die **gesamte lokale Zustandsdichte** $LS_{\text{SB}}(0)$ bestimmt zusammen mit der Breite des Bandes aufgrund von Gleichung (3.21) den Sättigungswert der Relaxationsrate. Sie ist kleiner als ungefähr $0,011 \text{ \AA}^{-3}$.

Die ein oder zwei Elektronen des schmalen Bandes je Einheitsmasche können somit zu einer Relaxationsrate von etwa $0,25 \text{ s}^{-1}$ führen. Es ist auf den ersten Blick überraschend, dass die Relaxationsraten an der Oberfläche eines metallischen Substrats trotz einer erheblich höheren Flächendichte der Elektronen von derselben Größenordnung sind. Beispielsweise beträgt die Korringarelaxationsrate an der Ru(001) Oberfläche bei 1000 K etwa 1 s^{-1} [EAP⁺98, Kir98]. Daraus ergibt sich mit Gleichung (3.18) eine lokale elektronische Zustandsdichte am Fermineveau $\text{LDOS}(E_{\text{F}}, 0)$ von $(0, 13 \pm 0, 01) \text{ eV}^{-1} \text{ \AA}^{-3}$. Ruthenium hat die Elektronenkonfiguration [Kr] $4s^2 4p^6 4d^7 5s$ und gehört damit zu den Übergangsmetallen. Die Zustandsdichte wird von den d -Zuständen dominiert. Ruthenium besitzt eine nicht vollbesetzte d -Schale, so dass das Fermineveau die d -Bänder schneidet. Im Gegensatz zur Zustandsdichte des Siliciums ist die Zustandsdichte der d -Zustände des Rutheniums relativ breit: Sie erstreckt sich von -7 eV bis $+3 \text{ eV}$ relativ zum Fermineveau [Huf98]. Nähert man die Zustandsdichte grob mit einer Gauß-Kurve der Breite 1 eV an, ergibt Gleichung (3.17), wie erwartet, einen linearen Anstieg der Relaxationsrate mit der Temperatur und für die gesamte lokale Zustandsdichte am Kernort $LS(0) \approx 0, 3 \text{ \AA}^{-3}$. Dieser Wert ist 30 mal größer als für die Si(111)-(7×7) Oberfläche. Dennoch sind die Relaxationsraten von derselben Größenordnung, weil das metallische Band der Siliciumoberfläche etwa 50 mal schmaler ist. Bei Silicium können alle Elektronen des schmalen Bandes am Relaxationsmechanismus teilnehmen, bei Ruthenium nur ein kleiner Teil der d -Elektronen.

Die Temperatur, ab der der Anteil des „Valenz-“ und „Leitungsbandes“ an der Relaxationsrate ansteigt, ist von Größe der **Bandlücke** und der **Breite des „Valenz-“ und „Leitungsbandes“** abhängig. Die Relaxationsrate steigt ab 320 K relativ steil an. Daher lassen sich die Daten mit einer im Vergleich zur Bandlücke kleinen Breite gut beschreiben. Die Anpassung ergibt für die Bandlücke $(390 \pm 50) \text{ meV}$. Die Breite der Bänder ist kleiner als etwa 50 meV.

Wie schon erwähnt, könnte es sich bei dem schmalen Band am Fermineveau um das Band handeln, das in Photoemissionsmessungen zu der großen Dispersion und dem Intensitätsanstieg des S_1 Zustandes an einem Symmetriepunkt der (7×7) Brillouinzone führt. Die nächsten besetzten und unbesetzten Zustände sind das flache Band des S_1 Zustandes und der U_1 Zustand. Ihr Abstand ist mit 650 meV zwar etwas größer als die hier bestimmte Breite der Bandlücke (s. Tabelle 4.1), dennoch könnten sie dem „Valenz-“ und

„Leitungsband“ des vorgestellten Modells entsprechen. Denn mehrere Ursachen können zu dem Unterschied in der Bandlücke führen. Zum einen wurde in dem Modell vereinfachend angenommen, dass die Bandstruktur symmetrisch zum Fermi-niveau ist, zum anderen deuten die Spektren der Photoemission bzw. inversen Photoemission darauf hin, dass die Auflösung nicht ausreicht, die energetische Position der Zustände genau zu bestimmen.

Im nächsten Abschnitt wird erläutert, dass Lithium zumindest bei tiefen Temperaturen bevorzugt an die zentralen Adatome bindet. Da die Relaxationsrate der ^8Li -Sondenatome wohl nur von den Zuständen S_1 und U_1 bestimmt wird, sind die Elektronen dieser Zustände wahrscheinlich ebenfalls an den zentralen Adatomen lokalisiert. Daher kann der einzig weitere besetzte und an den Adatomen lokalisierte Zustand, S'_1 , den sechs Adatomen zugeordnet werden, die einem *corner hole* benachbart sind. Diese Zuordnung entspricht der, die Uhrberg und Mitarbeiter aufgrund der CITS-Messungen von Hamers et al. vorgenommen haben.

Zusammengefasst ergibt sich folgende Interpretation der Relaxationsraten: Nur wenn die Breite von $f(E)(1 - f(E))$ — also $k_B T$ — sehr viel kleiner als die Breite des schmalen Bandes ist, steigt die Relaxationsrate wie bei Metallen üblich proportional zur Temperatur an. Ist die Temperatur so groß, dass $f(E)(1 - f(E))$ im Bereich des schmalen Bandes näherungsweise konstant ist, und so klein, dass diese Funktion noch keinen wesentlichen Überlapp mit dem „Valenz-“ und „Leitungsband“ hat, können alle Elektronen des schmalen Bandes aber noch keine Elektronen der beiden anderen Oberflächenzustände am Relaxationsprozess teilnehmen und die Relaxationsrate ist temperaturunabhängig. Ab etwa 320 K überlappt $f(E)(1 - f(E))$ mit dem „Valenz-“ und „Leitungsband“. Die Relaxationsrate steigt an. Ab 900 K bilden sich Bereiche mit einer halbleitenden (1×1) Struktur, auf denen die Polarisation erhalten bleibt. Die Relaxationsrate fällt zur Phasenübergangstemperatur hin ab.

Dieses relativ einfache Modell der elektronischen Bandstruktur um das Fermi-niveau gibt die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsraten sehr gut wieder. Aufgrund der schmalen Bänder dieser Struktur liegt nicht, wie bei metallischen Oberflächen üblich, Korringarelaxation vor. Die Relaxationsrate ist von der Breite der Bänder abhängig. Damit ist es im Rahmen dieses Modells mit dem ^8Li -Experiment möglich hochauflösende Spektroskopie am Fermi-niveau der Si(111)-(7×7) Oberfläche und prinzipiell auch am Fermi-niveau anderer Oberflächen mit ähnlicher Bandstruktur zu betreiben.

Vergleich mit weiteren Experimenten

Auf drei weitere Effekte, die die Relaxationsrate im Prinzip beeinflussen können, hier aber sehr wahrscheinlich vernachlässigt werden können, soll im folgenden kurz eingegangen werden:

- Demuth und Persson haben die Verbreiterung des quasielastischen Peaks im EELS-Experiment nur von 20 K bis 300 K an einer p-dotierten Probe untersucht. In diesem Temperaturbereich ist die Verbreiterung mit einer konstanten Elektronendichte vereinbar. Stroschio und Ho haben solche Untersuchungen bis 900 K und für verschieden stark n-dotierte Proben durchgeführt [SH85]. Sie können ihre Daten durch drei Beiträge zur Verbreiterung relativ gut erklären. Einen Beitrag liefert das schmale metallische Band an der Oberfläche, das schon von Demuth und Persson

vorgeschlagen wurde, zwei weitere Beiträge liefern freie Elektronen im Leitungsband des Festkörpers, die durch Ionisierung der Dotieratome bzw. durch thermische Anregung aus dem Valenzband des Festkörpers erzeugt werden. Die beiden Oberflächenzustände im Abstand von 390 meV haben offensichtlich keinen Einfluss auf die Verbreiterung. Umgekehrt liefern die freien Elektronen im Leitungsband des Festkörpers keinen Beitrag zur Kernspinrelaxationsrate. Diese Beobachtungen können auf die unterschiedliche Oberflächenempfindlichkeit beider Methoden zurückgeführt werden:

- Die Kernspinrelaxationsrate wird durch Fluktuationen der elektrischen und magnetischen Felder am Kern der Sondenatome bestimmt. Diffundieren die Sondenatome nicht in den Festkörper, ist die Methode nur auf Felder an der Oberfläche empfindlich. Die Konzentration der thermisch aus dem Valenz- ins Leitungsband angeregten Elektronen an der Oberfläche beträgt aufgrund des *Fermi-level pinnings* selbst bei 900 K nur etwa 0,25 Elektronen je (7×7) Einheitsmasche. Dagegen wird das schmale Oberflächenband am Fermi-niveau von mindestens ein oder zwei Elektronen besetzt. Darüberhinaus ist es viel schmaler als das Leitungsband des Festkörpers. Daher kann der Beitrag der Elektronen im Leitungsband zur Relaxationsrate vernachlässigt werden.
- Im Gegensatz dazu werden die Elektronenenergieverlustspektren zumindest im Bereich des quasielastischen Peaks nicht nur von oberflächennahen Elektronen beeinflusst. Die auf die Oberfläche treffenden Elektronen verlieren durch die Erzeugung von Plasmonen Energie. Das elektrische Feld eines Oberflächenplasmons fällt auf einer Länge, die gleich dem Inversen des Impulsübertrags parallel zur Oberfläche q_{\parallel} ist, exponentiell ins Vakuum und ins Innere des Kristalls ab. Gemäß der Dipolstreuungstheorie gilt: $q_{\parallel} \approx (\hbar\omega/2E)k$. Daher ist für Energieverluste $\hbar\omega$ von einigen meV und für eine typische Primärelektronenenergie von $E = \hbar^2 k^2 / 2m = 10$ eV der Impulsübertrag sehr klein. Somit ist die Methode empfindlich bis zu einer Probentiefe von etwa $d \approx 1/q_{\parallel} \approx 10^4$ Å. Diese Länge ist im allgemeinen größer als die Breite der Raumladungszone, die sich in der Regel über einige Hundert bis einige Tausend Ångström erstreckt.
- Neben dem Phasenübergang $(7 \times 7) \leftrightarrow (1 \times 1)$ zwischen 1100 K und 1140 K gibt es wahrscheinlich bei 830 K einen weiteren Phasenübergang der Si(111) Oberfläche. Ab dieser Temperatur fällt die Intensität einiger Beugungsreflexe der (7×7) -Periodizität im RHEED-Bild mit steigender Temperatur schneller ab und die Intensität des spekularen Reflexes, die bis zu dieser Temperatur abnimmt, nimmt zu [IDI91]. Es ist nicht geklärt, wie sich die Oberflächenstruktur ändert. Die Autoren vermuten, dass die Adatome abgetragen werden. Bis etwa 830 K wird auch die Intensität am S_2 -Zustand in Photoemissionsspektren kontinuierlich kleiner [Bro99]. Es ist aber äußerst unwahrscheinlich, dass dieser Phasenübergang zu dem schon ab 320 K beobachteten Anstieg der Relaxationsrate führt.
- Neben den beiden eben diskutierten intrinsischen Effekten der Si(111)- (7×7) Oberfläche kommt auch eine Änderung des Adsorptionsplatzes von Lithium kaum als Ursache für die beobachtete Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate in Frage.

Zumindest bei tiefen Temperaturen stellt nur das schmale halbbesetzte metallische Band am Fermi-niveau Elektronen bereit, die zur Kernspinrelaxation führen können. Dieses Band ist an den zentralen Adatomen lokalisiert. Da Lithium zumindest bei tiefen Temperaturen bevorzugt an diese Adatome bindet, würde eine Änderung des Adsorptionsplatzes eine kleinere Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen dieses Bandes am Lithiumkern und damit eine kleinere Relaxationsrate verursachen. Im Experiment wird aber ein Anstieg der Relaxationsrate verursacht.

Mit ARUPS wurde in einer neuen Arbeit bei sehr guter Winkel- und Energieauflösung ($0,3^\circ$ und 20 meV) die elektronische Struktur der $\text{Si}(111)$ - (7×7) Oberfläche bei 16 K untersucht [LAH]. Die Messungen ergeben für den S_1 Zustand eine Breite von 280 meV , wobei nicht eindeutig geklärt werden konnte, ob der Zustand bis an das Fermi-niveau heranreicht. Die Daten sind auch mit einer Lücke zwischen dem S_1 Zustand und dem Fermi-niveau von bis zu 20 meV kompatibel. Es kann ebenfalls nicht ausgeschlossen werden, dass der S_1 Zustand, wie von Uhrberg und Mitarbeitern vorgeschlagen, aus mehreren Bändern besteht. Auch die Kernspinrelaxationsraten sprechen nicht gegen eine so kleine Bandlücke. Denn sie könnte erst bei Temperaturen unter 100 K beobachtet werden. Gäbe es eine solche Bandlücke, müsste einer der beiden Zustände, zwischen denen die Bandlücke liegt, analog zu dem schmalen Band in dem vorgestellten Modell schmaler als etwa 20 meV sein, um zu der beobachteten Sättigung der Relaxationsrate zwischen 100 K und 320 K zu führen.

4.2 Alkalimetall-induzierte Metall-Halbleiter-Übergänge

Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, dass die Adatome auf der metallischen $\text{Si}(111)$ - (7×7) Oberfläche wahrscheinlich einen nur wenige Millielektronenvolt breiten Zustand am Fermi-niveau oder zumindest in dessen Nähe erzeugen. Dieser Zustand ist so schmal, dass schon bei 100 K alle Elektronen des Zustandes am Relaxationsprozess teilnehmen können. In diesem Abschnitt soll mit Hilfe des ^8Li -Relaxationsexperiments untersucht werden, wie sich bei 100 K , ausgehend von der sauberen $\text{Si}(111)$ - (7×7) Oberfläche, die elektronische Struktur am Fermi-niveau bei Lithiumadsorption entwickelt. Wie bereits zu Beginn dieses Kapitels erwähnt, ist die $\text{Si}(111)$ - (7×7) Oberfläche eine der am besten untersuchten Halbleiteroberflächen. Die Adsorption von Alkalimetallen kann daher als Modellsystem für die Ausbildung einer Metall-Halbleitergrenzschicht dienen.

Der Wahl der Proben-temperatur kommt eine besondere Bedeutung zu. Für das NMR-Experiment ist es praktisch die Temperatur so tief wie möglich zu wählen, um den Asymmetrieeffekt zu maximieren und um Relaxation durch Diffusion zu unterdrücken. Außerdem führen auf der sauberen Oberfläche bei 100 K nur die Elektronen des schmalen Adatomzustandes zur Relaxation. Dieser Umstand sollte die Interpretation der Relaxationsdaten zumindest bei kleinen Bedeckungen erleichtern.

Die meisten Veröffentlichungen behandeln die Alkalimetalladsorption bei Raumtemperatur und zeigen für Lithium in Bezug auf die elektronische Struktur sowie die Morphologie ein anderes Verhalten auf als für Natrium, Kalium und Cäsium. Das unterschiedliche Adsorptionsverhalten wird unter anderem im $\text{Si } 2p$ -Rumpfniveauspektrum deutlich.

Während die Verschiebungen der durch Na, K und Cs induzierten Komponenten relativ klein sind, werden bei Lithiumadsorption vier um bis zu 1,6 eV verschobene Komponenten erzeugt [GLPF93]. Diese Komponenten werden als die Bildung von Lithiumsiliciden interpretiert, in denen bis zu vier Lithiumatome an ein Siliciumatom gebunden sind.

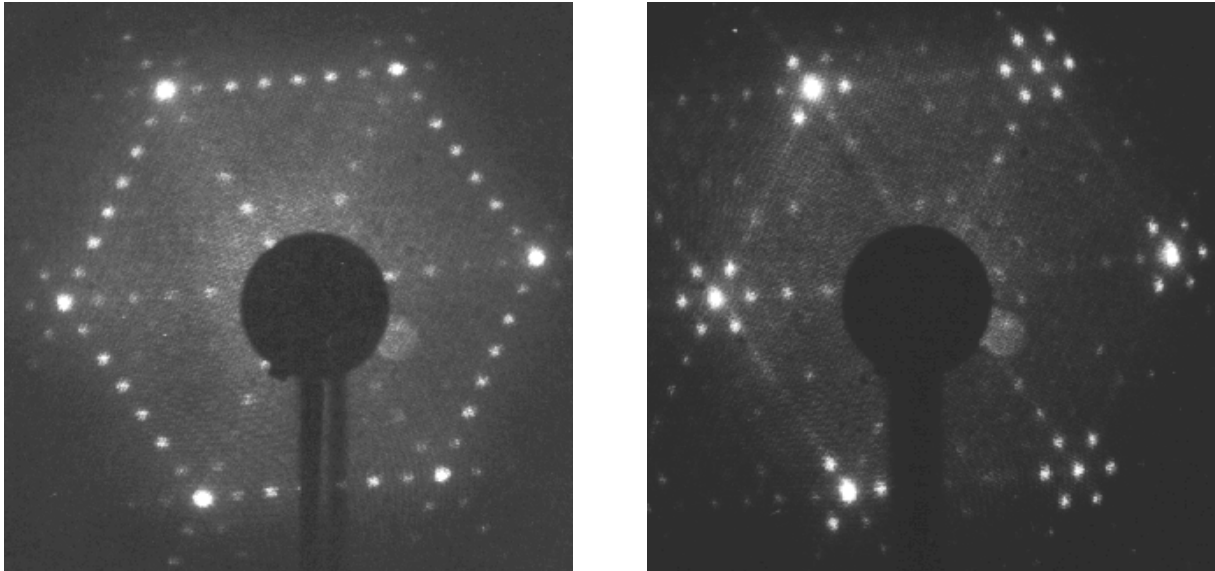
(a) 300 K, $\Theta = 1,0$ (b) 150 K, $\Theta = 1,1$

Abbildung 4.10: LEED-Beugungsbilder (Elektronenenergie 62 eV) der Li/Si(111)-(7 × 7) Oberfläche bei 300 K und 150 K sowie Lithiumbedeckungen von jeweils ungefähr Eins. Bei 300 K wird das sogenannte δ -(7 × 7) Bild beobachtet. Bilder aus Ref. [Wei95].

Neuere Arbeiten zeigen, dass das Adsorptionsverhalten von Lithium sehr stark von der Proben­temperatur beeinflusst wird [Wei95, Sch96, Rot97]. So ist zum Beispiel das mit LEED beobachtete Beugungsbild nicht nur von der Bedeckung, sondern auch von der Proben­temperatur abhängig [Wei95]. Bei einer Bedeckung von etwa 1,0 wird das sogenannte δ -(7 × 7) Bild⁴ beobachtet (s. Abbildung 4.10). Dieses Beugungsbild enthält nur noch die (7 × 7)-Reflexe, die auf den Verbindungslinien benachbarter (1 × 1)-Reflexe liegen. Wahrscheinlich ist mit diesem Bild im allgemeinen keine geordnete Oberflächenstruktur verbunden, da es sich durch Adsorption verschiedenster Elemente erzeugen lässt [MI88]. Während die Reflexe dieses Beugungsbildes bei Raumtemperatur etwa dieselbe Intensität haben, ist in Abbildung 4.10 deutlich zu erkennen, dass bei 150 K die sechs Reflexe um die (1 × 1)-Reflexe, die zu einer (7 × 7)-Periodizität passen, viel heller als die anderen Reflexe auf den Verbindungslinien sind.

⁴Dieses Beugungsbild wurde zum ersten Mal von Daimon und Ino beobachtet [DI85]. Um es von den sogenannten α -, β - und γ -Bildern zu unterscheiden, die bei der Adsorption von Aluminium auftreten, erhielt es diesen Namen.

Messungen der Austrittsleistungsänderung und Photoemissionsmessungen, wie sie im folgenden vorgestellt werden, zeigen, dass sich Lithium bei tiefen Temperaturen so ähnlich verhält wie die anderen Alkalimetalle bei Raumtemperatur und insbesondere keine Lithiumsilicide unterschiedlichster Stöchiometrie bildet. Die $\text{Si}(111)$ - (7×7) Oberfläche wird durch Alkalimetalladsorption bei der für das jeweilige Element „richtigen“ Temperatur im Submonolagenbereich halbleitenden. Es wird sich herausstellen, dass sowohl dieser Übergang als auch der Übergang von der halbleitenden zur wieder metallischen Oberfläche bei größeren Bedeckungen das Relaxationsverhalten von ^8Li entscheidend beeinflussen. Daher werden vor den Relaxationsmessungen zunächst eben diese Photoemissionsspektren und Messungen der Austrittsleistungsänderung vorgestellt, anhand derer die einzelnen Phasen der Alkalimetalladsorption ebenfalls deutlich werden.

4.2.1 Bedeckungsabhängigkeit der Austrittsarbeit

In Abbildung 4.11 ist die Austrittsleistungsänderung für Lithium als Funktion der Bedeckung sowie für Natrium, Kalium und Cäsium als Funktion der Belegungszeit dargestellt. Die Austrittsleistungskurve von Lithium lässt sich grob in fünf Abschnitte unterschiedlicher Steigung aufteilen. Die Steigung wird von Abschnitt (a) mit einem steilen Abfall bis zu Abschnitt (e), in dem die Kurve leicht bis zum Sättigungswert ansteigt, stetig größer.

Beim Vergleich mit den anderen Alkalimetallen ist zu beachten, dass dort die Belegungszeit nicht proportional zur Bedeckung ist. Für Natrium-, Kalium- und Cäsiumadsorption wird bei 300 K eine Sättigungsbelegung beobachtet. Wie aus den TPD-Spektren in Kapitel 5 ersichtlich, gibt es im Fall von Lithium bis zum Einsatz der Multilagendesorption bei 500 K keine Sättigungsbelegung. Selbst bei einer Probenoberfläche von 400 K kann während der Exposition kein desorbierendes Lithium nachgewiesen werden, was auf einen belegungsunabhängigen Haftkoeffizienten nahe Eins schließen lässt [Chr91].

Abschnitt (a) und (b)

Alle vier Datensätze zeigen bei kleinen Bedeckungen dasselbe Verhalten: Die Austrittsarbeit fällt zuerst steil linear und dann flacher ab. Dieser Knick der Austrittsleistungskurve ist in der Abbildung mit einem Pfeil gekennzeichnet und tritt für Lithium bei $\Theta = 0,15$ auf. Wie ein Vergleich mit STM-Untersuchungen zeigt, wird der Übergang für Natrium bei $\Theta = 0,12$ und damit im Rahmen der Fehler bei derselben Bedeckung beobachtet [PNHH98].

Bei Halbleitern setzt sich die Austrittsarbeit aus der Elektronenaffinität und der Bandverbiegung zusammen (s. Abbildung 3.3). Für die Natriumadsorption wurde die Bandverbiegung mit Photoemissionsmessungen der Bindungsenergie der Volumenkomponente des Si $2p$ -Rumpfniveaus bestimmt [PNHH98]. In der ersten Phase der Adsorption ändert

⁵Bei der Diodenmethode wird die Austrittsleistungsänderung über den Anlaufstrom einer Elektronenstrahl-Diode gemessen. Als Kathode dient ein heißes Filament. Die Probenoberfläche ist die Anode. Ändert sich die Austrittsarbeit der Probe um $\Delta\Phi$, verschiebt sich die charakteristische Stromspannungskurve der Diode um $\Delta\Phi/e$.

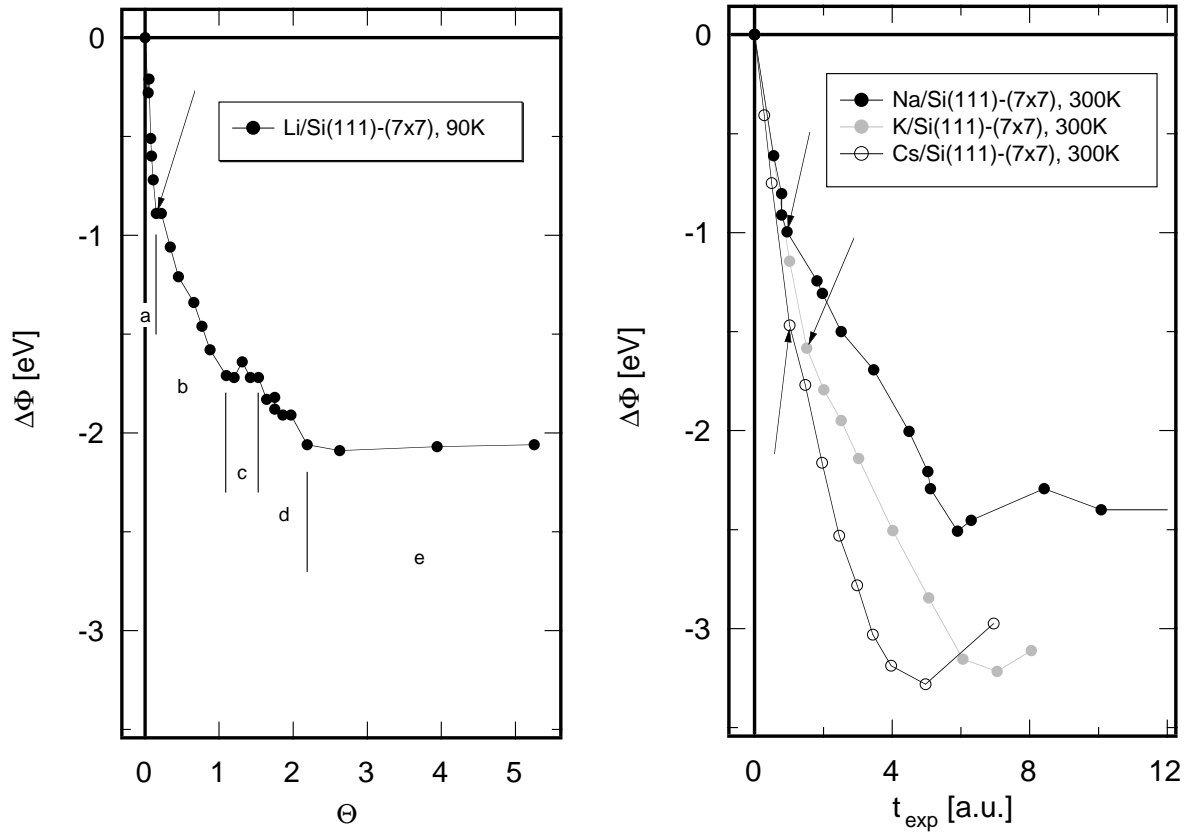


Abbildung 4.11: Austrittsarbeitsänderung $\Delta\Phi$ als Funktion der Lithiumbedeckung Θ bzw. für die anderen Alkalimetalle als Funktion der Expositionszeit t_{exp} . Bei den in den Legenden angegebenen Temperaturen wurden die Proben belegt und die Messungen durchgeführt. $\Delta\Phi$ wurde für Lithium mit der Diodenmethode⁵ [Rot97], für Natrium mit der Kelvinsondenmethode [PNHH98] und für Kalium sowie Cäsium über die Verschiebung der niederenergetischen Kante in Photoemissionsspektren bestimmt [MR90].

sich die Bandverbiegung nicht, d.h. die Adatomzustände *pinnen* das Fermi-niveau wie auf der sauberen Oberfläche 0,63 eV über dem Valenzbandmaximum. Danach verschiebt sich das Fermi-niveau bis zum Minimum der Austrittsarbeitskurve stetig in Richtung des Valenzbandmaximums und erzeugt so den Knick in der Austrittsarbeitskurve.

Leider liegen solche Messungen für Lithium nicht vor. Die Photoemissionsmessungen werden aber zumindest bei kleinen Bedeckungen eine ähnliche Entwicklung der elektronischen Struktur im Valenzbandbereich aufzeigen. Daher ist es wahrscheinlich, dass nicht nur bei Natrium sondern auch bei den anderen Alkalimetallen der anfänglich steile lineare Abfall der Austrittsarbeit wegen der Änderung der Bandverbiegung flacher wird⁶. Bei

⁶Dieser Interpretation widerspricht die Deutung der Änderung der Bandverbiegung von Paggel und Mitarbeitern als Verschiebung des Fermi-niveaus in Richtung der Position im Festkörper. Eine solche Verschiebung sollte nämlich bei p-dotierten Kristallen einen flacheren Abfall der Austrittsarbeit und bei n-dotierten einen steileren Abfall erzeugen. Nun wurden zur Messung mit Natrium p-dotierte Kristalle

der Diskussion der Photoemissionsmessungen des Valenzbandbereichs wird sich zeigen, dass diese gemeinsame Charakteristik der Austrittsarbeitkurven eng mit dem Metall-Halbleiter-Übergang verknüpft ist.

Weil sich in der ersten Phase der Adsorption die Bandverbiegung nicht ändert, kann, sofern die Bedeckung bekannt ist, die Änderung der Austrittsarbeit und der Elektronenaffinität pro Alkaliatom in der (7×7)-Einheitsmasche bestimmt werden. Sie beträgt für Lithium 130 meV und für Natrium 150 meV. Dieser kaum signifikante Unterschied könnte durch die größere Polarisierbarkeit von Natrium verursacht werden. Bietet man Lithium bei Raumtemperatur an, zeigt die Austrittsarbeit bis $\Theta = 0,15$ zwar denselben steilen linearen Abfall, bei höheren Bedeckungen wird die Austrittsarbeitverringerng allerdings größer als bei tiefen Temperaturen [Wei95, Rot97]. Damit ist der Knick weit weniger ausgeprägt und die Lithiumadsorption wird mit der Adsorption der anderen Alkalimetalle nicht mehr vergleichbar.

Abschnitt (c)

Im Minimum der Austrittsarbeitkurve von Natrium verschiebt sich das Fermi-niveau innerhalb eines kleinen Bedeckungsbereiches aus der Nähe des Valenzbandmaximums in Richtung der Mitte der Bandlücke und wird ziemlich genau an derselben Position wie auf der sauberen Oberfläche *gepinnt* [PNHH98]. Wie ein Vergleich der Photoemissionsspektren zeigen wird, entspricht dieser Phase vermutlich Abschnitt (c) der Lithiumadsorption. Die Änderung der Bandverbiegung kann dann die fortschreitende Verringerung der Elektronenaffinität kompensieren und führt dazu, dass sich die Austrittsarbeit in diesem Bedeckungsbereich kaum ändert.

Abschnitt (d) und (e)

Kurz nach dem Minimum wird für Natrium, Kalium und Cäsium bei Raumtemperatur Sättigungsbelegung erreicht. Lithium zeigt bei 90 K keine Sättigungsbelegung. Daher kann in Abschnitt (d) die Elektronenaffinität und die Austrittsarbeit weiter abfallen, während sich die Position des Fermi-niveaus vermutlich nicht mehr ändert.

Wahrscheinlich deutet der Übergang zu Abschnitt (e), in dem die Austrittsarbeit ihren Sättigungswert erreicht, die Metallisierung der Oberfläche an. Denn erst auf einer schon metallischen Lithiumschicht sollte sich die Austrittsarbeit durch weitere Adsorption nicht mehr wesentlich ändern.

und zur Messung mit Lithium n-dotierte Kristalle verwendet. Der anfänglich steile Abfall wird aber in beiden Untersuchungen flacher, d.h. beide Kristalle verhalten sich so, als wären sie p-dotiert. Photoemissionsmessungen am n-dotierten Kristall zeigen dasselbe Verhalten: Durch die sogenannte Oberflächenphotospannung (*surface photovoltage*, SPV) — sie wird in Kapitel 6 erklärt — werden die Spektren der sauberen Si(111)-(7×7) Oberfläche bei 90 K nicht, wie für einen n-dotierten Kristall zu erwarten, zu kleineren kinetischen Energien, sondern um 400 meV zu größeren kinetischen Energien verschoben. Daher muss der zur Messung mit Lithium verwendete Kristall an der Oberfläche p-dotiert sein. Als Akzeptoren könnten Kohlenstoffatome in Siliciumcarbid Verbindungen wirken. Denn polierte und temperaturbehandelte Kristalle enthalten in oberflächennahen Schichten Kohlenstoff [FKL84]. Möglicherweise wird aber, entgegen der von Paggel und Mitarbeitern vorgeschlagene Interpretation, das Fermi-niveau auch in Abschnitt (b) der Austrittsarbeitkurve von den Oberflächenzuständen *gepinnt*, die sich, wie im folgenden gezeigt wird, zu kleineren kinetischen Energien verschieben.

4.2.2 Entwicklung der elektronischen Struktur bei Lithiumadsorption

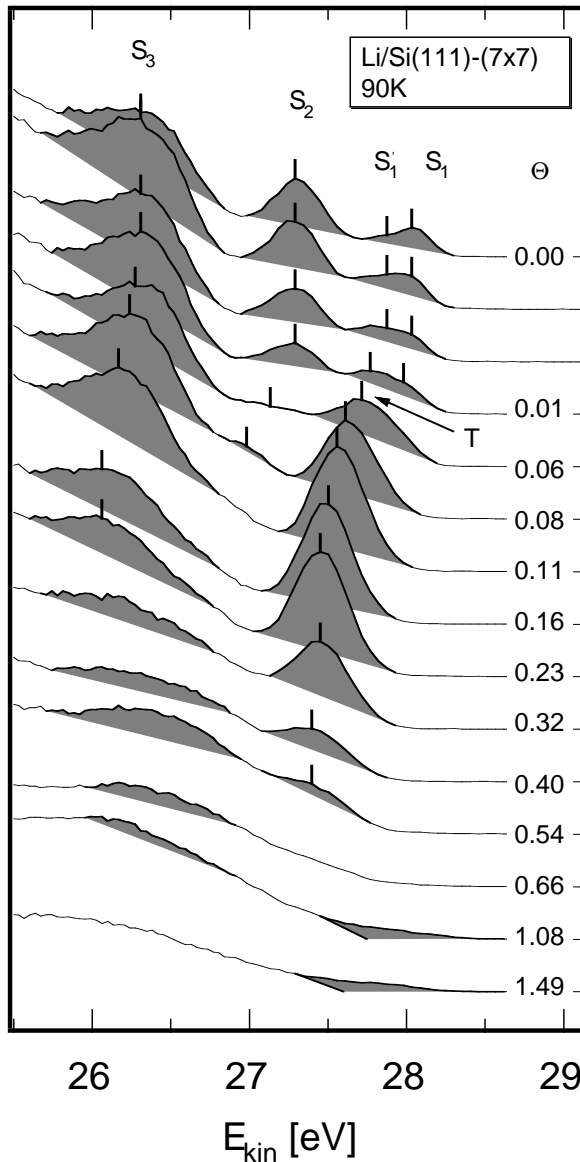


Abbildung 4.12: UP-Spektren der Si(111)-(7×7) Oberfläche mit variabler Lithiumbedeckung, gemessen bei einer Photonenenergie von 21,2 eV (He I-Strahlung) in normaler Emission. Die Verbindungslinien von der UV-Quelle und dem HMA (*hemispherical mirror analyser*) zur Probenmitte schließen einen Winkel von 45° ein. An die Probe wurde eine Vorspannung von 10 V angelegt. Die Energieauflösung beträgt 50 meV. Die Lithiumbedeckung Θ wurde mit TPD bestimmt. Das Spektrum der sauberen Oberfläche zeigt die bekannten und schon weiter oben erwähnten Zustände S_1 , S'_1 , S_2 und S_3 . S'_1 ist im Spektrum der sauberen Oberfläche nur als Schulter von S_1 zu erkennen. Bis $\Theta = 0,08$ verschwindet die Intensität von S_1 vermutlich zugunsten von S'_1 völlig. Der neue Zustand ist mit T bezeichnet. Daten von Jutta Roth [Rot97].

Neben der Änderung der Austrittsarbeit weisen auch Photoemissionsmessungen von Jutta Roth auf die einzelnen Phasen der Lithiumadsorption hin [Rot97]. Ein Vergleich dieser Photoemissionsspektren mit Untersuchungen von Magnusson und Reihl zur Adsorption von Kalium und Cäsium [MR90] sowie von Paggel und Mitarbeitern zur Adsorption von Natrium [PNHH98] bestätigt, dass nicht die Lithiumadsorption bei Raumtemperatur sondern bei tieferen Temperaturen mit der Adsorption der anderen Alkalimetalle bei Raumtemperatur vergleichbar ist. Darüberhinaus kann mit winkelaufgelöster Photoemis-

sionsspektroskopie gezeigt werden, dass die Si(111)-(7×7) Oberfläche durch Alkalimetalladsorption bei der für das jeweilige Element „richtigen“ Temperatur im Submonolagenbereich halbleitend wird und bei höheren Bedeckungen, mit Ausnahme von Kalium, wieder metallisiert.

In Abbildung 4.12 sind Photoemissionsspektren des Valenzbandbereichs der sauberen Oberfläche und der mit bis zu einer Bedeckung von 1,49 belegten Si(111)-(7×7) Oberfläche dargestellt⁷. Bei höheren Bedeckungen ändern sich die Spektren kaum noch. Lithium wurde bei 90 K belegt. Dies ist auch die Temperatur, bei der die Messungen selbst durchgeführt wurden.

Abschnitt (a)

Zu Beginn der Lithiumadsorption nimmt hauptsächlich die Intensität des Restatomzustands (S_2) ab. Schon bei $\Theta = 0,06$ ist dieser Zustand fast vollständig verschwunden. Die Adatomzustände (S_1 und S'_1) zeigen dagegen zumindest bis $\Theta = 0,01$ kaum eine Veränderung.

Aus diesen Beobachtungen kann jedoch nicht geschlossen werden, dass Lithium bevorzugt an die Restatome bindet. Denn zum einen ist aufgrund der starken Coulombabstoßung zweier Elektronen in einem db zu erwarten, dass die Lithiumatome bevorzugt an die leeren db s der Adatome — das sind die db s der zentralen Adatome — binden. Diese Überlegung wird durch theoretische Ergebnisse für die Si(111)-(7×7) Oberfläche selbst [BGADPJ94] und für die GaAs(110) Oberfläche [BS93, PS93, HHS91b] bestätigt. Zum anderen wird trotz großer Ähnlichkeit zu der hier beschriebenen Entwicklung der elektronischen Struktur sowohl in STM-Aufnahmen bei Kalium- [HHS91a] als auch bei Natriumadsorption [PNHH98] beobachtet, dass die Alkaliatome hauptsächlich mit den Adatomen reagieren.

Paggel und Mitarbeiter lösen diesen scheinbaren Widerspruch für die Natriumadsorption ähnlich zu Arbeiten von Avouris und Wolkow, in denen die Adsorption von NH_3 auf der Si(111)-(7×7) Oberfläche untersucht wird [WA88, AW89]. NH_3 reagiert bevorzugt mit den Restatomen. Mit *scanning tunneling spectroscopy* (STS) atomarer Auflösung wird aber nicht nur das Verschwinden der Restatom-Zustände beobachtet, sondern an den zentralen Adatomen auch eine Intensitätszunahme der besetzten Zustände bei gleichzeitiger Intensitätsabnahme der unbesetzten Zustände. Wie schon im vorherigen Abschnitt erklärt, zeigen auf der sauberen Oberfläche die besetzten Zustände der zentralen Adatome wahrscheinlich deshalb eine kleinere Intensität als die Adatome in der Nähe der *corner holes*, weil sich in unmittelbarer Umgebung der zentralen Adatome mehr Restatome befinden, zu denen ein Elektronentransfer erfolgen kann. Dann kann die Intensitätszunahme der besetzten Zustände an den zentralen Adatomen bei Reaktion der Restatome mit NH_3 als ein Transfer der überschüssigen Elektronen in entgegengesetzter Richtung verstanden werden.

⁷Wie bereits bei der Diskussion der Austrittsenergiekurven bemerkt, wird das Spektrum der sauberen Oberfläche durch SPV gegenüber einem bei Raumtemperatur aufgenommenen Spektrum um 400 meV zu höheren kinetischen Energien verschoben. Durch Lithiumadsorption ändert sich die SPV. Da bei endlicher Lithiumbedeckung die Morphologie sowie die elektronische Struktur wesentlich von der Temperatur beeinflusst werden, lässt sich die Verschiebung nicht genau bestimmen. Aus diesem Grund kann nicht die Bindungsenergie, sondern nur die kinetische Energie der Photoelektronen angegeben werden.

Lithiumadsorption an den zentralen Adatomen könnte ebenfalls zu einem Elektronentransfer von den Restatomen zu den energetisch tief liegenden bindenden Li-Si Zuständen führen. Dies könnte erklären, warum in den Photoemissionsspektren die Intensität der Restatomzustände abnimmt und gleichzeitig die Adatomzustände zumindest bis zu einer Bedeckung von 0,01 fast unverändert bleiben. Denn die Intensität der Adatomzustände wird hauptsächlich von den Adatomen in der Nähe der *corner holes* verursacht, d.h. von den Adatomen, mit denen Lithium wahrscheinlich zunächst nicht reagiert. Lithium bindet also bei tiefen Temperaturen und bis zu einer Bedeckung von 0,01 vermutlich wie Natrium bevorzugt an die zentralen Adatome.

Diese Vermutung ist mit STM-Aufnahmen konsistent, die zeigen, dass Lithiumatome bei Raumtemperatur bis zu einer Bedeckung von $\Theta = 0,01$ nur an die Adatome binden [HKHS90]. Bis zu dieser Bedeckung sind sich Photoemissionsspektren bei tiefen Temperaturen und Raumtemperatur noch sehr ähnlich. Bei größeren Bedeckungen gibt es jedoch erhebliche Unterschiede. So verschwinden bei Raumtemperatur nicht die Restatom- sondern die Adatomzustände [Rot97, TDI90]. S_2 nimmt bis zu einer Bedeckung von etwa $\Theta = 0,2$ sogar an Intensität zu, während S_1 und S'_1 bei dieser Bedeckung schon nicht mehr zu erkennen sind.

Noch im Bedeckungsbereich von Abschnitt (a) der Austrittscharakteristik verschwindet die Intensität von S_1 bis $\Theta = 0,08$ vermutlich zugunsten von S'_1 völlig. Die Gesamtintensität dieses neuen Zustandes, in der Abbildung mit T bezeichnet, nimmt bis $\Theta = 0,16$ zu und verschiebt sich wie S_2 und S_3 zu kleineren kinetischen Energien. Bei einer Bedeckung von $\Theta = 0,16$, d.h. zu Beginn des Abschnitts (b) der Austrittscharakteristik, dispergiert der Zustand T im Gegensatz zu den Adatomzuständen der sauberen Oberfläche, von normaler Emission ausgehend, zu kleineren kinetischen Energien [Rot97]. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass die Oberfläche halbleitend ist. Für die Cäsiumadsorption wurde dasselbe Dispersionsverhalten ebenfalls bei der Bedeckung gefunden, bei der die Intensität maximal ist [MWDR91].

Generell wird bis zu diesen, in Abbildung 4.11 mit Pfeilen gekennzeichneten Bedeckungen die Entwicklung der elektronischen Struktur bei Lithiumadsorption und tiefen Temperaturen so im wesentlichen auch bei der Adsorption anderer Alkalimetalle und Raumtemperatur beobachtet. Magnusson und Reihl untersuchten mit winkelintegrierter Photoemission und winkelaufgelöster inverser Photoemission die Adsorption von Kalium und Cäsium auf der Si(111)-(7×7) Oberfläche [MR90]. Von der sauberen, metallischen Oberfläche ausgehend verschieben sich die Adatomzustände mit steigender Alkalibedeckung relativ zum Fermi-niveau zu höheren Bindungsenergien, so dass die Oberfläche halbleitend wird. Der S_1 wird dabei wie der Zustand T in den Spektren der Abbildung 4.12 zum dominierenden Oberflächenzustand. Gleichzeitig verliert der unbesetzte Zustand U_1 an Intensität und verschwindet knapp unter der Sättigungsbelegung völlig. Diese Entwicklung der elektronischen Struktur wird folgendermaßen interpretiert [WCDP93, WCRSD94]: Die Alkaliatome binden zu Beginn der Adsorption an die Adatome. Durch Hybridisierung der *ds* mit dem K 4*s*- bzw. Cs 6*s*-Orbital wird U_1 aufgefüllt und S_1 zu höheren Bindungsenergien verschoben. Dadurch verringert sich die Energiedifferenz zwischen S_1 und S_2 und die Alkaliatome binden auch an die Restatome.

Aufgrund der sehr ähnlichen Entwicklung der elektronischen Struktur im Valenzbandbereich könnte der Metall-Halbleiter-Übergang bei Lithiumadsorption in etwa so wie bei

den anderen Alkalimetallen ablaufen: Auf der sauberen metallischen Oberfläche *pinnen* die Adatomzustände das Fermi-niveau. In der ersten Phase binden die Lithiumatome bevorzugt an die zentralen Adatome. Der Li $2s$ -Zustand und das db eines solchen Adatoms bilden einen bindenden und einen antibindenden Zustand. Der energetisch tiefer liegende bindende Zustand wird durch Ladungstransfer von den Restatomen zu den Adatomen und durch das Lithiumvalenzelektron besetzt. Sobald die Intensität des Zustandes T im Photoemissionsspektrum zunimmt, binden die Lithiumatome auch an die db s in der Nähe der *corner holes* und an die Restatome. Dadurch verschiebt sich der Zustand T zu höheren Bindungsenergien. Wegen der SPV kann diese Verschiebung leider nicht überprüft werden. Dennoch deutet der Übergang vom anfänglich steilen zum flacheren Teil der Austritts-arbeitskurve, der wahrscheinlich durch die Verschiebung des Fermi-niveaus in Richtung des Valenzbandmaximums verursacht wird, darauf hin, dass sich die Adatomzustände tatsächlich zu höheren Bindungsenergien verschieben und damit das Fermi-niveau nicht mehr an der Position der sauberen Oberfläche *pinnen*. Dadurch wird, wie das Dispersionsverhalten zeigt, die Oberfläche halbleitend.

Abschnitt (b)

Wie in Abbildung 4.12 zu sehen, verbreitert sich der Zustand S_3 im Abschnitt (b) der Austritts-arbeitskurve. Die Intensität des Zustandes T nimmt, vermutlich wegen weiterer Adsorption der Lithiumatome an den db s der Adatome und der Restatome, ab. Die Spektren deuten darauf hin, dass damit wie bei Natriumadsorption alle Zustände in der Bandlücke verschwinden und sich das Fermi-niveau weiter in Richtung des Valenzbandmaximums verschieben kann. Im Spektrum mit $\Theta = 0,66$ ist der Zustand T nicht mehr zu erkennen.

Abschnitt (c)

Im Spektrum mit $\Theta = 1,08$ ist Emission aus der Bandlücke zu sehen. Im Fall der Natriumadsorption wird die Emission aus der Bandlücke, aus der sich bei höheren Bedeckungen die Fermikante entwickelt, ab dem Minimum der Austritts-arbeitskurve beobachtet. Sie schiebt das Fermi-niveau aus der Nähe des Valenzbandmaximums auf ziemlich genau dieselbe Position wie auf der sauberen Oberfläche. Dieselbe Verschiebung könnte bei Lithiumadsorption im Abschnitt (c) die weitere Verringerung der Austrittsarbeit verhindern.

Abschnitt (d) und (e)

Leider liegen für die Abschnitte (d) und (e) der Austritts-arbeitskurve keine Photoemissionsmessungen vor. Vermutlich ändert sich in diesen Abschnitten die Position des Fermi-niveaus innerhalb der Bandlücke nicht mehr. Wie bereits erwähnt, deutet der Übergang zu Abschnitt (e), in dem die Austrittsarbeit ihren Sättigungswert erreicht, die Metallisierung der Oberfläche und damit die Ausbildung der Fermikante an.

Die anderen alkalibedeckten Si(111)-(7×7) Oberflächen unterscheiden sich bei Sättigungsbelegung sehr deutlich voneinander. Im Gegensatz zur Cäsiumadsorption, bei der schon ab etwa 80 % der Sättigungsbelegung in EELS-Experimenten metallisches Verhalten beobachtet wird, erfolgt bei der Metallisierung bei Kalium erst während der Aus-

bildung der zweiten Adsorbatschicht bei tiefen Temperaturen [WCRSD94]. Im Fall der Cäsiumadsorption wird die Metallizität vermutlich durch direkte Cs–Cs Wechselwirkung verursacht. Denn anders als in metallischem Kalium ist der Abstand der nächsten Nachbarn in metallischem Cäsium mit 5,3 Å deutlich größer als der Abstand der *dfs* auf der Si(111)-(7×7) Oberfläche, der 4,4 Å beträgt. In metallischem Kalium beträgt der Abstand der nächsten Nachbarn nur 4,5 Å. Die Größe der Adsorbataatome kann aber nicht der einzige Parameter sein, der über die Metallizität bei Sättigungsbelegung entscheidet. Denn bei Natrium tritt ab dem Minimum der Austrittsarbetskurve eine neue Komponente im Na *2p*-Rumpfniveauspektrum auf. Diese Komponente zeigt bei Sättigungsbelegung eine deutliche Asymmetrie, wie sie für Metalle charakteristisch ist. Möglicherweise ist die Bedeckung bei Sättigungsbelegung für Natrium größer als für Kalium und Cäsium. Zu einem solchen Trend würde auch das noch leichtere Lithium passen, das bei Raumtemperatur keine Sättigungsbelegung zeigt.

4.2.3 Kernspinrelaxationsexperimente

Anhand der Messungen der Austrittsarbetsänderung und anhand der Photoemissionspektren konnte gezeigt werden, dass sich die Lithiumadsorption auf der Si(111)-(7×7) Oberfläche in mehrere Phasen aufteilen lässt, die generell für die Alkalimetalladsorption auf dieser Oberfläche charakteristisch sind und die unter anderem durch einen Metall-Halbleiter-Übergang sowie die nachfolgende Metallisierung der halbleitenden Schicht bestimmt werden. Wie bereits in der Einleitung erwähnt sind Messungen der T_1 -Zeit hervorragend dazu geeignet, Metall-Halbleiter-Übergänge zu untersuchen, da die T_1 -Zeit bei Fermi-Kontaktwechselwirkung von der lokalen elektronischen Zustandsdichte am Fermi-niveau bestimmt wird.

In Abbildung 4.13 ist die Relaxationsrate als Funktion der Lithiumbedeckung aufgetragen. Um Relaxation durch Diffusion zu unterdrücken wurde bei der tiefsten realisierbaren Temperatur und dem höchsten Magnetfeld gemessen. Die Relaxationsrate steigt von der sauberen Oberfläche ausgehend bis zu einer Bedeckung von 0,1 von etwa $0,2 \text{ s}^{-1}$ auf $0,5 \text{ s}^{-1}$ an. Anschließend wird sie stetig kleiner und ist bei $\Theta = 1,2$ mit Null verträglich. Bis zu einer Bedeckung von 4 nimmt die Relaxationsrate dann wieder langsam zu und erreicht, wie weiter unten noch genauer diskutiert wird, einen Wert, der zum Beispiel auch für eine dicke Lithiumschicht auf der Ru(001) Oberfläche gemessen wurde [Kir98].

Die Adsorption von Lithium auf der Si(111)-(7×7) Oberfläche wurde mit Kernspinrelaxationsmessungen an ^8Li bereits von R. Veith untersucht [Vei96]. Diese Messungen wurden bei 140 K und 200 K sowie 0,065 T durchgeführt. Die bei 140 K gemessenen Relaxationsraten sind denen in Abbildung 4.13 recht ähnlich. Die Unterschiede zwischen den Messungen sind wahrscheinlich zumindest teilweise auf diffusive Relaxation zurückzuführen. Möglicherweise ändert sich aber auch der auf Fermi-Kontaktwechselwirkung beruhenden Anteil an der Relaxationsrate. Denn die bei der Diskussion der Photoemissionspektren und der Austrittsarbeiten beschriebene Änderung des Adsorptionsverhaltens von Lithium zwischen 90 K und 300 K könnte zumindest teilweise auch zwischen 140 K und 200 K bzw. zwischen 140 K und 110 K auftreten.

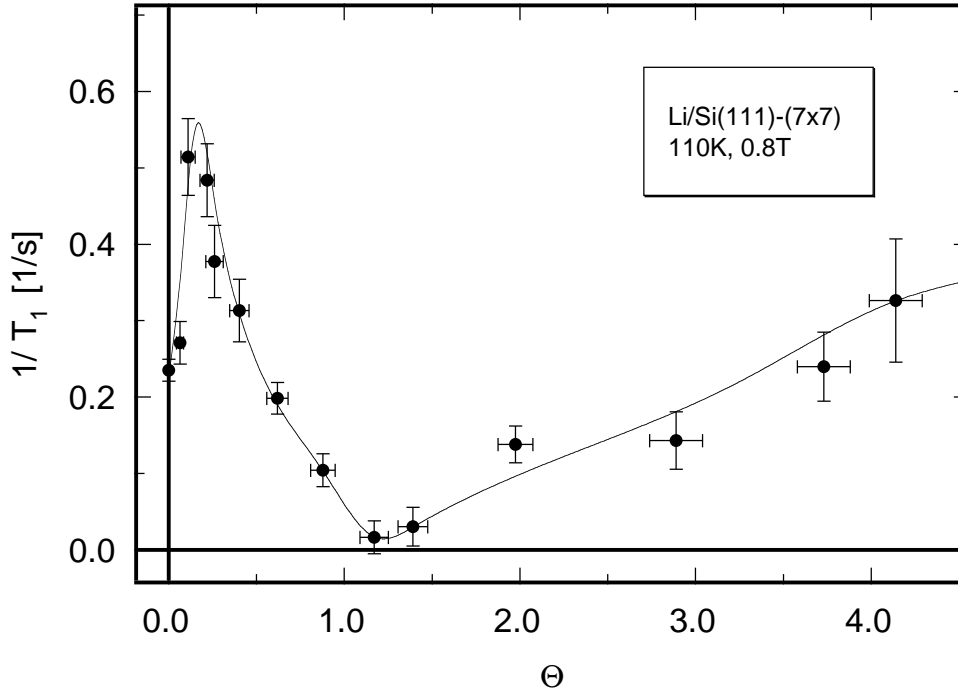


Abbildung 4.13: Relaxationsraten für die Si(111)-(7×7) Oberfläche als Funktion der Lithiumbedeckung.

Magnetfeldabhängigkeit

Bevor näher auf die Bedeckungsabhängigkeit eingegangen wird, soll im folgenden analog zur Diskussion der Magnetfeldabhängigkeit auf der sauberen Oberfläche gezeigt werden, dass diffusive Relaxation tatsächlich ausgeschlossen werden kann und Fermi-Kontaktwechselwirkung den bestimmenden Relaxationsmechanismus darstellt.

In Abbildung 4.14 ist die Relaxationsrate für vier verschiedene Bedeckungen als Funktion der Magnetfeldstärke dargestellt. Die Ergebnisse der Anpassung einer Konstanten an die vier Datensätze sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst. χ^2 ist für alle Bedeckungen mit Eins verträglich, d.h. die Relaxationsrate ist für diese Bedeckungen im Rahmen der Fehler magnetfeldunabhängig und könnte auf Fermi-Kontaktwechselwirkung beruhen.

Um abzuschätzen, wie groß ein eventuell doch vorhandener diffusiver und damit magnetfeldabhängiger Anteil an der Relaxationsrate ist, ist in Abbildung 4.14 zu jeder Bedeckung die Kurve eingezeichnet, für die $1/T_1 \propto 1/B^2$ gilt und die durch den Punkt bei dem höchsten Magnetfeld geht. Denn wie bereits in Abschnitt 4.1.1 für den Fall der sauberen Oberfläche erläutert, würde ein diffusiver Anteil bei der hier relativ tiefen Temperatur und dem relativ großen Magnetfeld von 0,8 T sehr wahrscheinlich diese Abhängigkeit zeigen. Bis auf die Relaxationsrate bei $\Theta = 0,26$ und $B = 0,55$ T weichen alle anderen Punkte bei kleinerem Magnetfeld ganz deutlich von diesen Kurven ab. Nur bei $\Theta = 0,26$ liegt der Punkt bei kleinerem Magnetfeld relativ knapp unterhalb dieser Kurve. Da aber auch bei dieser Bedeckung die Relaxationsrate mit einer Konstanten verträglich ist und die Punkte bei der nur geringfügig kleineren Bedeckung von $\Theta = 0,22$ ganz eindeutig un-

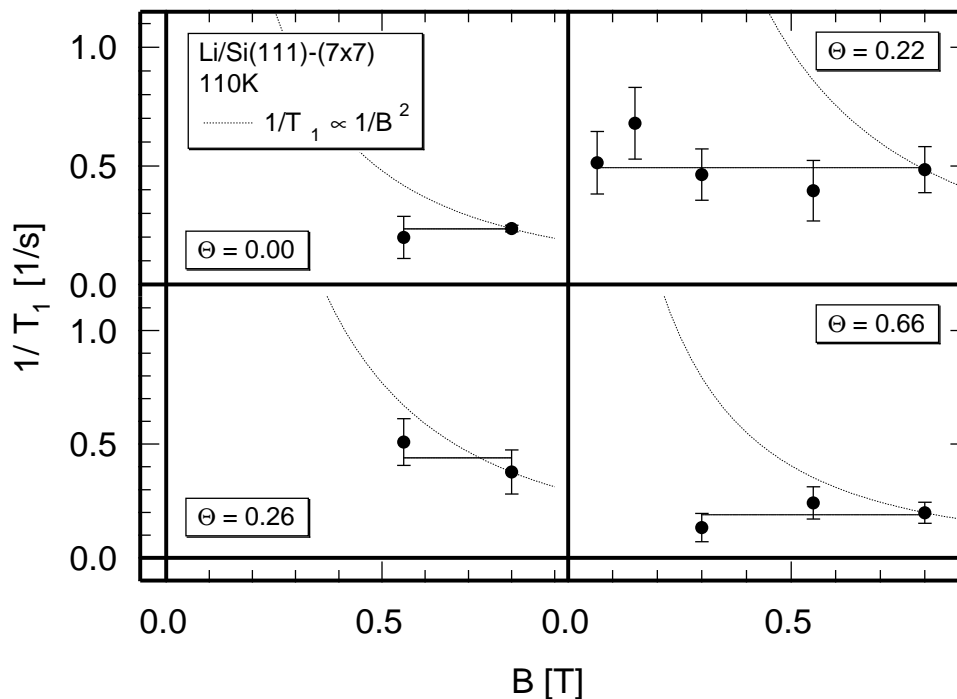


Abbildung 4.14: Magnetfeldabhängigkeit der Relaxationsrate für die Si(111)-(7x7) Oberfläche bei verschiedenen Lithiumbedeckungen. Die Kurven mit $1/T_1 \propto 1/B^2$ stellen die Anpassung des Modells zur Relaxation durch Diffusion an die Datenpunkte bei dem höchsten Magnetfeld dar.

Θ	$1/T_1$ [s^{-1}]	χ^2
$0,00 \pm 0,00$	$0,234 \pm 0,014$	$0,17 \pm 1,41$
$0,22 \pm 0,04$	$0,493 \pm 0,053$	$2,22 \pm 0,71$
$0,26 \pm 0,05$	$0,439 \pm 0,071$	$0,86 \pm 1,41$
$0,66 \pm 0,06$	$0,190 \pm 0,033$	$1,39 \pm 1,00$

Tabelle 4.4: Ergebnisse der Anpassungen einer Konstanten an die Relaxationsraten in Abbildung 4.14. Im Fehler der Relaxationsraten ist der statistische Anteil und ein zweiter Anteil berücksichtigt, der sich aus dem Fehler in der Bedeckung und der in Abbildung 4.13 dargestellten Bedeckungsabhängigkeit ergibt.

terhalb der Kurve liegen, kann bei $\Theta = 0,26$ wie bei den anderen drei Bedeckungen der magnetfeldabhängige diffusive Anteil an den Relaxationsraten bei 0,8 T nur sehr gering sein.

Darüberhinaus ist zumindest der absolute diffusive Anteil an den beiden Datenpunkten zwischen $\Theta = 1,0$ und $\Theta = 1,5$ in Abbildung 4.13 klein. Da also die Abhängigkeit

der Relaxationsrate von der Lithiumbedeckung auf jeden Fall nicht wesentlich von der Diffusion bestimmt ist und die Relaxation auf der sauberen Oberfläche durch Fermi-Kontaktwechselwirkung erklärt werden konnte, wird die Bedeckungsabhängigkeit ebenfalls auf Grundlage der Fermi-Kontaktwechselwirkung interpretiert.

Bedeckungsabhängigkeit

Von $\Theta = 0$ bis $\Theta = 0,1$, d.h. im Bedeckungsbereich des **Abschnitts (a)** der Austrittsarbeitkurve, verdoppelt sich die Relaxationsrate. In Abschnitt (b) fällt sie wieder ab. Damit wird das Maximum etwa bei der Bedeckung erreicht, bei der die Dispersion der Adatomzustände darauf hindeutet, dass die Oberfläche halbleitend ist. Dieses Ergebnis mag auf den ersten Blick überraschen. Denn statt einem Anstieg der Relaxationsrate würde man wegen der Abnahme der Zustandsdichte freier Ladungsträger am Fermi-niveau bei einem Metall-Halbleiter-Übergang auch eine Abnahme der Relaxationsrate erwarten.

Nun wurde aber im vorangegangenen Abschnitt gezeigt, dass die Relaxationsrate auf der metallischen Si(111)-(7×7) Oberfläche von einem nur wenige Millielektronenvolt breiten Adatomzustand am Fermi-niveau bestimmt wird. Fast alle Elektronen dieses schmalen Zustandes können zur Kernspinrelaxation beitragen. Daher ist zumindest auch bei sehr kleinen Bedeckungen zu erwarten, dass die Relaxationsrate nicht proportional zu $\text{LDOS}^2(E_F, 0)$ ist, sondern gemäß dem dort vorgestellten Modell nach Gleichung (3.21):

$$\frac{1}{T_1} \approx \frac{16 \pi}{9 \hbar} \left(\mu_0 \mu_B \frac{\mu}{I} \right)^2 \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \frac{\text{LS}_{\text{SB}}^2(0)}{\sigma_{\text{SB}}} \quad . \quad (4.2)$$

Wie bereits erklärt, binden die Lithiumatome bei kleinen Bedeckungen wahrscheinlich bevorzugt an die *db*s der zentralen Adatome. Die Adatomzustände zeigen dabei in den Photoemissionsspektren kaum eine Veränderung. Wahrscheinlich kommt es zu einem Ladungstransfer von den Restatomzuständen zu den bindenden Li–Si Zuständen. Dadurch würde sich die Zahl der an den zentralen Adatomen lokalisierten *db* Zustände, über die die Elektronen des zweidimensionalen Elektronengases propagieren können, verringern, aber die Zahl der Elektronen selbst bliebe konstant. Dann ist mit einer Zunahme der mittleren Korrelationszeit des Elektronengases zu rechnen, oder anders ausgedrückt: Der metallische Zustand der zentralen Adatome am Fermi-niveau wird schmaler. Bei konstanter Zahl der Elektronen, die am Relaxationsmechanismus teilnehmen können, und einer Abnahme der Breite des metallischen Zustandes am Fermi-niveau bzw. einer Zunahme der mittleren Korrelationszeit steigt die Relaxationsrate, wie beobachtet, gemäß Gleichung (4.2) bzw. (3.23) an. Somit kann im Anstieg der Relaxationsrate direkt die zunehmende Lokalisierung des zweidimensionalen Elektronengases beobachtet werden.

Aufgrund dieser Überlegungen sollte die Relaxationsrate bis zu der Bedeckung ansteigen, bei der die Zahl der Lithiumatome je (7×7)-Einheitsmasche in etwa gleich der Zahl der zentralen Adatome ($\Theta = 6/49 \approx 0,12$) ist. Das Maximum der Relaxationsrate liegt mit $\Theta = 0,12 \pm 0,04$ genau bei dieser Bedeckung. Jedes der 6 auf der sauberen Oberfläche doppelt besetzten *db*s der Restatome hätte dann durch den Ladungstransfer zu den 6 bindenden Li–Si Zuständen an den zentralen Adatomen ein Elektron abgegeben. Folglich kann ab dieser Bedeckung der Zustand S_2 in den Photoemissionsspektren nicht mehr

beobachtet werden. Wahrscheinlich ist der Zustand der nun einfach besetzten *db*s der Re-statome dem Zustand der Ringadatome überlagert und führt zum Anstieg der Intensität von T. Denn darüberhinaus ändern sich die Spektren nicht.

Es sei hier darauf hingewiesen, dass das Maximum der Relaxationsrate wahrscheinlich schon erreicht wird, bevor an alle zentralen Adatome ein Lithiumatom gebunden ist. Denn es ist nicht zu erwarten, dass die Oberfläche erst dann halbleitend wird, wenn alle *db*s der zentralen Adatome, zwischen denen die Übergänge der Elektronen des zweidimensionalen Elektronengases stattfinden, durch Lithiumadsorption abgesättigt sind. Die experimentell bestimmte Bedeckung des Maximums ist auch mit einem Wert etwas kleiner als 0,12 vereinbar. Außerdem ist es durchaus möglich, dass nicht alle Lithiumatome an zentrale Adatome binden.

Bei Wasserstoffadsorption verschwindet die auf der sauberen Siliciumoberfläche beobachtete Verbreiterung des quasielastischen Peaks schon bei einer Bedeckung von 0,02, d.h. bei einem Wasserstoffatom pro (7×7) Einheitsmasche [PD84]. Dieser Übergang von metallischem zu halbleitendem Verhalten bei sehr kleinen Bedeckungen könnte durch strukturelle Unordnung hervorgerufen werden und mit der Anderson-Lokalisierung verwandt sein. Diese Möglichkeit wird auch für das System K/ (7×7) vorgeschlagen [WCRSD94]. Durch die Adsorption werden statistisch verteilte Potentialschwankungen induziert. Falls das Gitterpotential nicht streng periodisch ist, sind die Zustände in der Nähe der Bandkanten wie etwa bei amorphen Halbleitern stärker lokalisiert als in der Bandmitte. Mit wachsender Unordnung verbreitern sich die Bereiche der lokalisierten Zustände bis alle delokalisierte Zustände verschwunden sind. Dieses Phänomen wird als Anderson-Lokalisierung bezeichnet [And58] und könnte auch bei Lithiumadsorption auftreten. Denn wenn sich mit zunehmender Unordnung die Bereiche der lokalisierten Zustände verbreitern, wird σ_{SB} , d.h. die Breite der noch delokalisierten Elektronen, kleiner und die Relaxationsrate nimmt gemäß Gleichung (4.2) zu.

Es ist relativ unwahrscheinlich, dass nicht die Änderung der elektronischen Struktur sondern eine Änderung des bevorzugten Adsorptionsplatzes zum Anstieg der Relaxationsrate führt. Denn Lithium bindet, wie bei der Diskussion der Photoemissionsspektren erklärt wurde, auf der sauberen Oberfläche wahrscheinlich bevorzugt an die *db*s der zentralen Adatome. An diesen Adatomen sollte die Wechselwirkung mit den Elektronen des schmalen metallischen Bandes am Fermineau, die gerade entlang der *db*s dieser Adatome propagieren, maximal sein. Wenn also Lithium bei größeren Bedeckungen auch an die Adatome in der Nähe der *corner holes* binden sollte, würde die Relaxationsrate abnehmen.

Nach dem Maximum bei einer Bedeckung von 0,1 fällt die Relaxationsrate in **Ab-schnitt (b)** bis $\Theta = 1,15$ stetig ab. Obwohl die Oberfläche aus Sicht der Photoemission halbleitend ist, ist die Relaxationsrate endlich, d.h. der Kernspin sieht noch immer fluktuierende magnetische Felder. Diese Felder könnten von den Elektronen im Zustand T erzeugt werden. Dann muss es am Fermineau auch unbesetzte Zustände geben, so dass die Elektronen die Energiedifferenz zwischen den verschiedenen Spinstellungen aufnehmen können. Für die Existenz besetzter wie unbesetzter Zustände am Fermineau spricht auch, dass sich das Fermineau zusammen mit dem Zustand T, wie bei der Diskussion der Austrittsarbeitskurven erläutert, unabhängig von der Dotierung in Richtung des Volumervalenzbandmaximums verschiebt. Folglich nimmt die Relaxationsrate zusammen mit der Intensität des Zustandes T wahrscheinlich durch weitere Lithiumadsorption

an den Adatomen und den Restatomen ab.

Bei einer Bedeckung von 1,15, das ist zu Beginn des **Abschnitts (c)** der Austrittscharakteristik, beträgt die Relaxationsrate $(0,018 \pm 0,020) \text{ s}^{-1}$. Sie ist von allen bisher auf Oberflächen gemessenen Relaxationsraten die kleinste. Da die Bindung zwischen Lithium und Silicium nicht rein ionisch ist, muss die lokale elektronische Zustandsdichte am Fermi-Niveau mit Null verträglich sein.

Auch die Photoemissionsspektren zeigen in diesem Bedeckungsbereich keine Oberflächenzustände mehr. Insbesondere ist der für die endliche Relaxationsrate bei kleineren Bedeckungen verantwortliche Zustand T verschwunden. Das Fermi-Niveau springt durch die einsetzende Emission aus der Bandlücke an die Position, an der sich die Fermikante ausbildet. Daher ist die Zustandsdichte am Fermi-Niveau in diesem Bedeckungsbereich extrem klein. Das erklärt die mit Null verträgliche Relaxationsrate.

Bei dieser Bedeckung tritt das sogenannte δ -(7×7) Beugungsbild auf. Im allgemeinen ist mit diesem Beugungsbild, das sich durch Adsorption verschiedenster Elemente erzeugen lässt, keine geordnete Oberflächenstruktur verbunden. Für die Adsorption einwertiger Adsorbatatome wie zum Beispiel Wasserstoff [KLJ⁺90] und Lithium [GLPF93] wird jedoch vorgeschlagen, dass die *corner hole* und die Dimere im DAS-Modell erhalten bleiben, während die Adatome abgetragen werden und sich aus den zwei dreieckigen Hälften der (7×7)-Einheitsmasche Domänen mit einer (1×1)-Periodizität bilden, deren *dfs* von den Adsorbatatomen abgesättigt sind. In Bandstrukturechnungen erweist sich eine solche unrekonstruierte Si(111) Oberfläche mit einer Lithiumbedeckung von Eins als halbleitend [MAP92]. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den Relaxationsexperimenten, wobei die Domänen mit einer (1×1)-Struktur auf den in Relaxationsexperimenten untersuchten Oberflächen sicherlich nur sehr klein waren — wahrscheinlich höchstens so groß wie eine Hälfte einer (7×7)-Einheitsmasche. Daher überrascht es um so mehr, dass die im nächsten Kapitel vorzustellenden Relaxationsraten auf der äußerst perfekt strukturierten naßchemisch präparierten Si(111)-(1×1):H Oberfläche von Null verschieden sind.

Ab einer Bedeckung von 1,15, d.h. in den **Abschnitten (d) und (e)** der Austrittscharakteristik, steigt die Relaxationsrate wieder langsam an. Wie für die Natriumadsorption nachgewiesen, verschiebt sich das Fermi-Niveau durch die in den Photoemissionsspektren beobachtete Emission aus der Bandlücke vermutlich wieder ziemlich genau auf dieselbe Position wie auf der sauberen Oberfläche. Die Elektronen der sich metallisierenden Lithiumschicht führen zur Kernspinrelaxation. Der Anstieg der Relaxationsrate kann deshalb als die mit der Ausbildung einer metallischen Lithiumschicht einhergehende Entstehung der Fermikante interpretiert werden. Bei $\Theta = 4,15$ beträgt die Relaxationsrate $(0,33 \pm 0,08) \text{ s}^{-1}$. Daraus ergibt sich zusammen mit der Proben-Temperatur — Relaxation durch Fermi-Kontaktwechselwirkung vorausgesetzt — $\text{LDOS}(E_F, 0) = (0,211 \pm 0,026) \text{ eV}^{-1} \text{ \AA}^{-3}$. Dieser Wert ist im Rahmen der Fehler gleich denen, die ebenfalls mit der Sonde ⁸Li ab einer Lithiumbedeckung von 0,7 auf Ru(001) $((0,21 \pm 0,02) \text{ eV}^{-1} \text{ \AA}^{-3}$ [Kir98]) und auch für Lithium in Lithium $((0,2273 \pm 0,0011) \text{ eV}^{-1} \text{ \AA}^{-3}$ [KHS⁺85]) gemessen wurden. Diese Ergebnisse sind jedoch kein Hinweis darauf, dass auf der Oberfläche adsorbiertes Lithium in Lithium diffundieren würde, denn der Sättigungswert wird auf Ru(001) schon bei einer Bedeckung von 0,7 erreicht, d.h. bei einer Bedeckung, bei der es noch keine geschlossene Lithiumschicht gibt, in die die Sondenatome diffundieren könnten.

Kapitel 5

Thermische Desorption von Lithium auf Si(111)-(7×7)

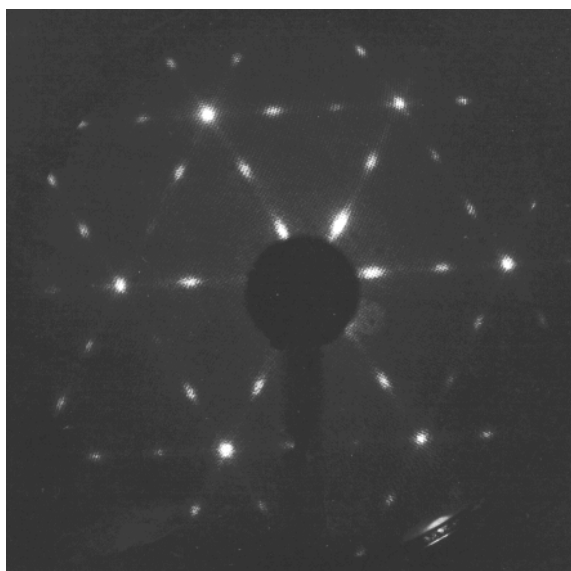


Abbildung 5.1: LEED-Beugungsbild (Elektronenenergie 48 eV) der Li-induzierten (3×1) Rekonstruktion. Die Probe wurde bei tiefen Temperaturen mit Lithium belegt und für zwei Minuten bei 800 K gehalten. Das LEED-Bild wurde in der sich anschließenden Abkühlphase aufgenommen. Danach wurde die Lithiumbedeckung mit TPD zu 0,25 Monolagen bestimmt. Daraus lässt sich eine absolute Bedeckung von 0,31 abschätzen. Die Bestimmung der absoluten Bedeckung und der Bedeckung in Monolagen (ML) wird weiter unten erläutert.

Auch mit Adsorbaten stellt sich auf Halbleiteroberflächen immer eine Rekonstruktion ein, bei der zum einen die Zahl der energetisch ungünstigen *dfs* möglichst gering ist und zum anderen die Bindungen möglichst wenig verspannt werden. Die energetisch günstigste Rekonstruktion kann natürlich mit einem Adsorbat eine andere sein als auf der sauberen Oberfläche. Auf der Si(111) Oberfläche wird von Lithium wie auch von den anderen Alkalimetallen und Silber eine (3×1) Rekonstruktion induziert [DI85, BP72]. In Abbildung 5.1 ist das LEED-Beugungsbild dieser Rekonstruktion zu sehen.

Die (3×1) Rekonstruktion weist einige besondere Eigenschaften auf. Obwohl Alkalimetalle im allgemeinen als Katalysatoren für Oxidation wirken, wurde von Tikhov und Mitarbeitern mit AES nachgewiesen, dass der Haftkoeffizient von Sauerstoff auf der Na-induzierten (3×1) Rekonstruktion kleiner ist als auf der Si(111)-(7×7) Oberfläche

[aLSK91]. Die Autoren vermuten eine Verringerung der Oberflächendichte der *db*s beim Phasenübergang $(7\times 7)\rightarrow(3\times 1)$. Beim Phasenübergang ändert sich auch die elektronische Struktur. ST-Spektren (*scanning tunneling spectroscopy*, STS) der Na-induzierten (3×1) Rekonstruktion zeigen eine etwa 1 eV breite Bandlücke [JHSW92]. Dies bedeutet insbesondere, dass es die den *db*s der Adatome zuzuordnenden Zustände der Si(111)-(7×7) Oberfläche S_1 und S'_1 in dieser Rekonstruktion nicht gibt.

Mit LEED-Intensitätsmessungen einzelner Beugungsreflexe in Abhängigkeit der Elektronenenergie (IV-LEED, *intensity/voltage*) kann die Geometrie der Einheitsmasche untersucht werden. Die an der Si(111)-(3×1) Oberfläche gemessenen IV-Kurven sind weitestgehend unabhängig vom Adsorbat [FI93, FI90]. Auch STM-Bilder dieser Rekonstruktion sind zum Beispiel für Lithium und Silber sehr ähnlich [WLN92]. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde schon früh für alle Adsorbate dieselbe atomare Struktur vermutet, bei der es sich nicht um eine geordnete Adsorbatstruktur sondern um eine Rekonstruktion des Substrats handelt.

Lange war die Bedeckung der die (3×1) Rekonstruktion induzierenden Metalle umstritten. Jeon und Mitarbeiter vermuteten, dass die in STM-Bildern zu erkennenden Doppelreihen aus Natriumatomen bestehen, und kamen so auf eine Bedeckung von $2/3$. In neueren Arbeiten wurde für Natrium [OSD⁺94, PTHH93], Kalium [SON⁺94] und Silber [Fuk84] dagegen jeweils eine Bedeckung von $1/3$ gefunden. Diese Bedeckung wird inzwischen auch allgemein favorisiert. Für Lithium, Rubidium und Cäsium gibt es bisher, soweit mir bekannt, noch keine Bestimmung der absoluten Bedeckung. Mit Hilfe der TPD-Spektren, die im folgenden diskutiert werden, kann die Lithiumbedeckung relativ gut abgeschätzt werden.

Auf einer Bedeckung von $1/3$ basierend wurden viele Strukturmodelle entwickelt: In einzelnen Reihen angeordnete Adsorbatatome auf *on-top* Plätzen [BRLK80] bzw. auf dreifach koordinierten Plätzen [JA82], *missing-row*-Modell [FI90] sowie Modelle, gemäß denen in Seitenansicht 5-zählige Ringe [SON⁺94, WLL⁺94] oder eine Folge von 5-, 6- und 7-zähligen Ringen [OSD⁺94, Erw95] aus Siliciumatomen nebeneinander angeordnet sind. In der jüngsten, von Lottermoser und Mitarbeitern vorgeschlagenen Struktur wiederholen sich ein 5-zähliger Ring, ein 6-zähliger Ring und ein offener Graben, der wieder aus 5 Siliciumatomen besteht [LLS⁺98]. Rechnungen ergeben für dieses Modell die kleinste Gesamtenergie. Allerdings werden die Metallatome dabei nicht berücksichtigt und das Modell macht über den Platz der Alkaliatome folglich auch keine Aussage. NMR-Messungen von H. Kleine an ^6Li bei Probertemperaturen zwischen 950 K und 1000 K deuten darauf hin, dass Lithium an ein in den offenen Graben hineinragendes *db* gebunden ist [Kle98].

In Abbildung 5.2 sind TPD-Spektren für verschiedene Lithiumanfangsbedeckungen dargestellt [Wei95]. Die Desorptionsrate r ist als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die Bestimmung der Anfangsbedeckung in Monolagen (ML) wird unten beschrieben. Die Proben wurden bei 300 K mit Lithium aus Getterquellen belegt. Anschließend wurde die Probertemperatur mit einer konstanten Rate von 7,6 K/s erhöht und die Menge desorbierendes Lithiums mit einem Massenspektrometer gemessen. Da die drei in den Spektren zu erkennenden Peaks deutlich voneinander getrennt sind, lassen sich die Daten quantitativ sehr gut analysieren. In früheren Experimenten sind die Peaks wahrscheinlich aufgrund einer inhomogeneren Temperaturverteilung nicht so deutlich getrennt wie hier [CF91, ECF96].

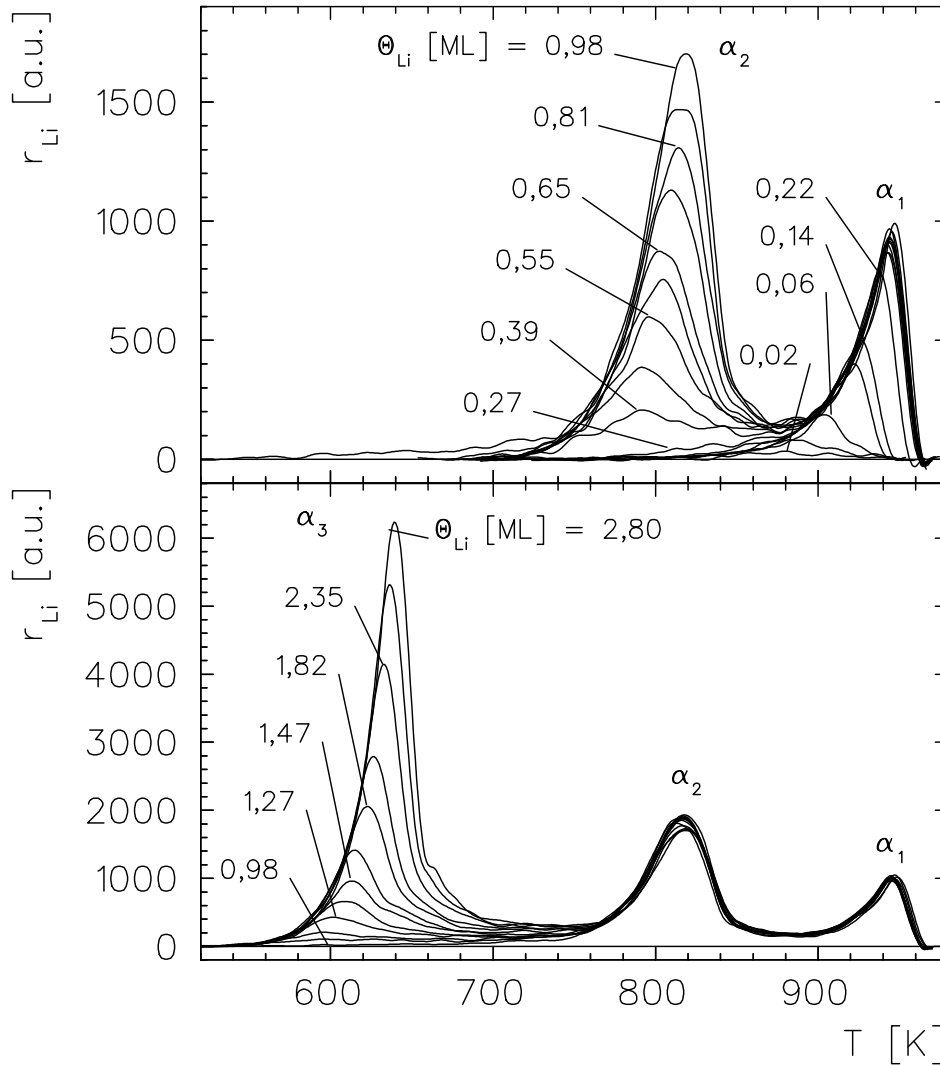


Abbildung 5.2: TPD-Spektren für Lithium adsorbiert auf Si(111)-(7×7) [Wei95]. Es gibt drei, mit α_1 , α_2 und α_3 bezeichnete Desorptionspeaks.

Zur Analyse thermischer Desorptionsprozesse wird häufig das Polanyi-Wigner-Modell verwendet. Gemäß diesem Modell ist die Zahl der pro Zeitintervall desorbierenden Teilchen:

$$r(N) \equiv -\frac{dN}{dt} = \nu(N)N^n \exp\left(-\frac{E(N)}{k_B T}\right), \quad (5.1)$$

wobei N die Zahl der noch auf der Probe adsorbierten Teilchen, n die sogenannten Desorptionsordnung, ν einen Vorfaktor und E die Aktivierungsenergie bezeichnen.

Bei der folgenden Untersuchung der Lithiumdesorption von der Si(111) Oberfläche wird die Desorptionsordnung eine entscheidende Rolle spielen. Daher sind hier kurz die Eigenschaften der am häufigsten vorkommenden Desorptionsordnungen aufgeführt:

- $n = 0$: r ist unabhängig von N . Spektren mit verschiedenen Anfangsbedeckungen

haben eine gemeinsame Anstiegsflanke und einen steilen Abfall nach dem Peakmaximum. Das Peakmaximum verschiebt sich mit zunehmender Anfangsbedeckung zu höheren Temperaturen. Eine Desorption der Ordnung 0 wird zum Beispiel bei Multilagendesorption beobachtet.

- $n = 1$: r ist proportional zu N . Die Spektren sind asymmetrisch. Das Peakmaximum verschiebt sich nicht. Diese Desorptionsordnung ist typisch für Desorption im Submonolagenbereich.
- $n = 2$: r ist proportional zu N^2 . TPD-Spektren sind bei Desorption zweiter Ordnung meist symmetrisch und das Peakmaximum verschiebt sich mit steigender Anfangsbedeckung zu tieferen Temperaturen. Desorption der Ordnung 2 liegt dann vor, wenn die Rekombination zweier Atome zum Molekül die Desorptionsrate bestimmt.

Somit kann in einigen Fällen schon anhand der Spektrenform die Desorptionsordnung abgeschätzt werden. Dies wird im folgenden für die in Abbildung 5.2 dargestellten Spektren versucht. Bevor ein analytisches Verfahren diese etwas subjektive Methode im Ergebnis bestätigt, wird auf die Bestimmung der Anfangsbedeckung in Monolagen (ML) und der für die Strukturmodelle der (3×1) Rekonstruktion wichtigen absoluten Bedeckung eingegangen.

Bei sehr kleinen Bedeckungen liegt das Maximum des Desorptionspeaks α_1 bei 880 K. Mit zunehmender Bedeckung verschiebt es sich von 880 K bis 940 K. Diese Verschiebung zu höheren Temperaturen und die allen Spektren gemeinsame Anstiegsflanke von α_1 deuten auf eine Desorption der Ordnung 0 hin. Die Fläche von α_1 steigt bis zu einer Anfangsbedeckung von 0,27 ML an. Dann ist ein zweiter Peak, α_2 , zu beobachten. Die nur relativ kleine Verschiebung des Maximums um 30 K zu höheren Temperaturen und die asymmetrische Gestalt sprechen für Desorption erster Ordnung. Ab einer Bedeckung von 1 ML wächst auch die Fläche von α_2 nicht weiter an und ein dritter Peak, α_3 , tritt auf. α_3 zeigt wie α_1 die Merkmale einer Desorption der Ordnung 0. Die Fläche von α_3 wird mit steigender Anfangsbedeckung immer größer und sättigt nicht. Daher muss es sich bei α_3 um Multilagendesorption handeln. Bei den beiden anderen Peaks liegt folglich Desorption im Submonolagenbereich vor. Die Anfangsbedeckung, ab der die Fläche von α_2 nicht weiter ansteigt und der Multilagenpeak α_3 auftritt, wird als eine Monolage (ML) definiert.

Mit thermischer Desorptionsspektroskopie alleine kann zunächst nur die relative Bedeckung eines Adsorbats in Monolagen und nicht die absolute Bedeckung, d.h. die Zahl der Adsorbatatome je (1×1) Einheitsmasche gemessen werden. Denn meist entspricht eine Monolage im TPD-Spektrum einer größeren Bedeckung als Eins. Zumindest eine meist recht gute Abschätzung der TPD-Monolage stellt das Verhältnis der Flächendichten der Kristallstruktur des Adsorbats zu der des Substrats dar [Pag98]. Lithium kristallisiert in bcc Struktur (*body-centered cubic*) mit einer Gitterkonstanten von 3,49 Å [AM76]. Der Atomabstand beträgt 1,51 Å. Die Länge eines Einheitsvektors der Si(111) Oberfläche ist 3,84 Å (s. Kapitel 4). Aus diesen Längen ergibt sich das Verhältnis der Flächendichten und damit die Bedeckung der Monolage zu $(3,84/3,51)^2 \approx 1,20$.

Induziert das Adsorbat eine zum Beispiel mit LEED beobachtbare Struktur, von der die Bedeckung bekannt ist, kann die Bedeckung der TPD-Monolage genauer ange-

geben werden. Mit LEED wird während der thermischen Desorption von Lithium aus α_2 die Entwicklung einer (3×1) aus einer vorher diffusen (1×1) Struktur beobachtet [Wei95, KBOF98]. Das Beugungsbild ist bei einer Restbedeckung von ungefähr 0,25 ML am deutlichsten zu erkennen (s. Abbildung 5.1). Dann befinden sich nur noch die Lithiumatome auf der Probe, die aus α_1 desorbieren. Bei Desorption aus α_1 verschwindet die (3×1) Struktur langsam und parallel dazu wird das (7×7) Beugungsbild der sauberen Oberfläche sichtbar. In diesem Bedeckungsbereich koexistieren somit (3×1) - und (7×7) -rekonstruierte Domänen. Wie bei Lithium bildet sich die (3×1) Struktur auch bei den anderen Metallen nicht durch Adsorption bei Raumtemperatur aus. Erst bei Temperaturen zwischen 600 K und 900 K sind die Oberflächenatome mobil genug, sich in der (3×1) Struktur anzuordnen [DI85, aLSK91, BP72, Fuk84].

Mit einer Intensitätsmessung an einem LEED-Reflex der (3×1) Überstruktur, konnte gezeigt werden, dass die Restbedeckung proportional zur Fläche der (3×1) Domänen ist [KBOF98]. Es ist also ein bestimmtes Verhältnis von Lithium- zu Siliciumatomen notwendig, um die (3×1) Struktur zu stabilisieren. Wahrscheinlich ist die Zahl der Lithiumatome je Einheitsmasche ganzzahlig. Denn die Lithiumatome stabilisieren die Struktur wohl, indem sie zumindest einen Teil der energetisch ungünstigen *dfs* absättigen, von denen es zum Beispiel in dem von Lottermoser und Mitarbeitern vorgeschlagenen Modell drei je Einheitsmasche gibt. Daher könnte α_1 eine Sättigungsbedeckung von $1/3$, $2/3$ oder 1 haben. Aus der obigen Abschätzung der Monolage ergibt sich eine Bedeckung von $1, 20 \cdot 0, 27 \approx 0, 32$. Dieser Wert ist im Rahmen der Fehler mit $1/3$ verträglich, so dass die Bedeckung der (3×1) Struktur bei Lithium wie auch bei Natrium, Kalium und Silber sehr wahrscheinlich $1/3$ beträgt.

Damit ist es mit TPD möglich, die absolute Bedeckung zu messen. Da sich die Spektren der mit Lithium belegten Si(111)- (1×1) :H Oberfläche nicht von denen der Si(111)- (7×7) unterscheiden, kann die Bedeckung so auch für die naßchemisch präparierten Probe bestimmt werden.

Zur Bildung der (3×1) Struktur beim Phasenübergang $(1 \times 1) \rightarrow (3 \times 1)$ sowie zum Übergang $(3 \times 1) \rightarrow (7 \times 7)$ gibt es nur sehr wenige Untersuchungen. Die Desorptionsordnung bietet die Möglichkeit, etwas über die Dynamik dieser Übergänge zu lernen. Es existieren eine ganze Reihe von Methoden, aus TPD-Spektren die Desorptionsparameter zu bestimmen. Anhand der Peakform lässt sich die Desorptionsordnung nur mit einer recht großen Unsicherheit bestimmen. Eine viel zuverlässigere Methode besteht darin, $\ln r/N^x$ für verschiedene x gegen $1/T$ aufzutragen [dJN90]. Denn nach Gleichung (5.1) ist

$$\ln \frac{r}{N^n} = \ln \nu - \frac{E}{k_B T} \quad . \quad (5.2)$$

Für $x = n$, d.h. für die gesuchte Desorptionsordnung, ergibt ein solcher Arrheniusplot eine Gerade. Dabei wird vorausgesetzt, dass der Vorfaktor ν und die Aktivierungsenergie E nur leicht von der Restbedeckung N abhängen. Bei Lithiumdesorption von der Si(111) Oberfläche ist diese Voraussetzung erfüllt [Wei95].

Als Beispiel ist in Abbildung 5.3 der Peak α_3 des TPD-Spektrums mit einer Anfangsbedeckung von 2,80 ML für $x \in \{-0, 5; 0, 1; 1, 0\}$ so aufgetragen. Die durchgezogenen Linien stellen die Anpassung einer Geraden an die Arrhenius-Auftragung der Daten dar. Nach der Polanyi-Wigner-Gleichung (5.1) verschwindet die Desorptionsrate bei nullter Ord-

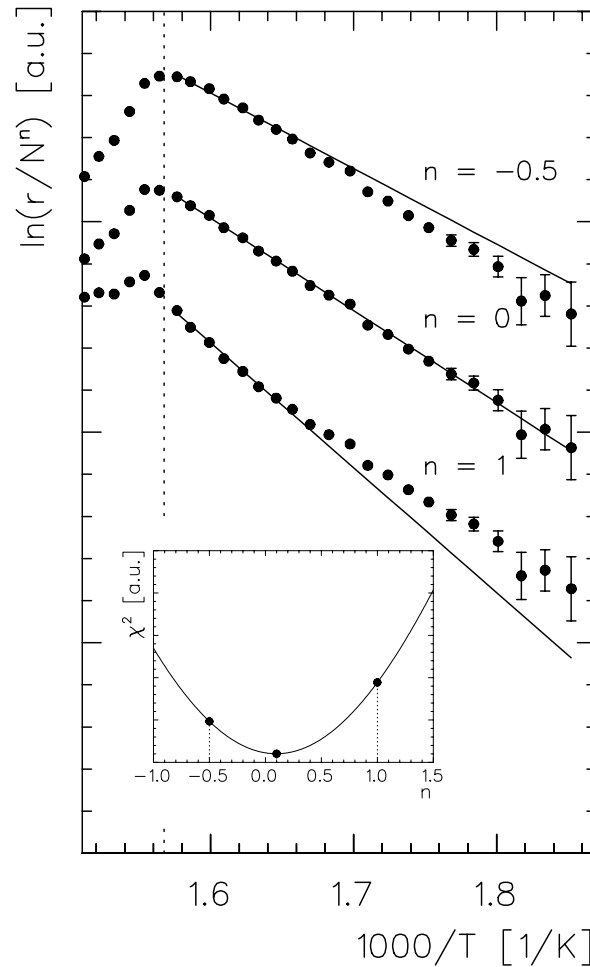


Abbildung 5.3: Arrheniusplot des TPD-Spektrums mit einer Anfangsbedeckung von 2,80 ML für drei verschiedene Werte von n . Die senkrechte punktierte Linie markiert das Peakmaximum. Trägt man χ^2 als Funktion von n auf, gibt das Minimum die wahrscheinlichste Desorptionsordnung an.

nung nach dem Peakmaximum. In TPD-Spektren wird aber in einem solchen Fall immer nur ein steiler Abfall der Desorptionsrate beobachtet. Aus diesem Grund wurden für die Anpassung nur die Datenpunkte bei kleineren Temperaturen als dem Peakmaximum verwendet. Trägt man die χ^2 -Abweichung einer solchen Anpassung gegen x auf, ergibt sich die Desorptionsordnung als das x , bei dem das Minimum von χ^2 liegt. In Abbildung 5.3 ist die χ^2 -Abweichung für das TPD-Spektrum mit einer Anfangsbedeckung von 2,80 ML dargestellt. Das Minimum liegt bei 0,1.

Auf diese Art und Weise wurde die Desorptionsordnung zu jedem Peak in den Spektren der Abbildung 5.2 bestimmt. Das Ergebnis dieser Auswertung ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Die Desorptionsordnungen aller drei Peaks streuen dabei um konstante Werte. Aufgrund des Überlapps zwischen α_2 und α_3 ist es nicht möglich, die Desorptionsordnung von α_3 bei einer kleineren Anfangsbedeckung als 1,5 ML zu bestimmen. Ab 1,5 ML beträgt

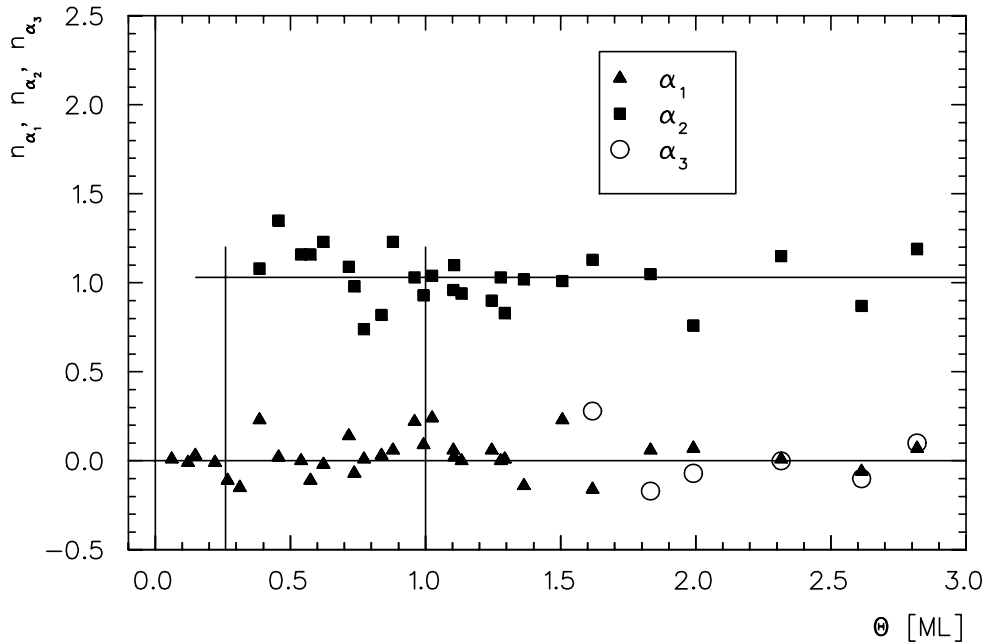


Abbildung 5.4: Desorptionsordnung als Funktion der Bedeckung.

die Desorptionsordnung von α_3 $0,01 \pm 0,16$. Dieses Ergebnis ist nicht überraschend, da es sich um den Multilagenpeak handelt. Dort erfolgt die Desorption aus einem großen Reservoir. Daher ist die Desorptionsrate unabhängig von der Restbedeckung. Für α_2 beträgt die Desorptionsordnung $1,03 \pm 0,15$, d.h. die Atome desorbieren unabhängig voneinander. Dies ist das typische Verhalten im Submonolagenbereich. Im Gegensatz dazu weist der andere Submonolagenpeak α_1 Desorption der Ordnung 0 auf: $n = 0,02 \pm 0,12$. Dieses ungewöhnliche Verhalten lässt sich anhand der Änderung der Morphologie beim Übergang $(3 \times 1) \rightarrow (7 \times 7)$ verstehen.

Während der thermischen Desorption von Lithium werden mit STM ähnliche Änderungen der Oberflächenmorphologie wie bei Natriumdesorption beobachtet [OW96, OMW95]. In beiden Fällen koexistieren hauptsächlich (3×1) und $(n \times n)$ Domänen ($n = 5, 7, 9$). Die Struktur der $(n \times n)$ Domänen entspricht dem DAS-Modell. Bei beiden Systemen verschwinden die Doppelreihen der (3×1) Struktur nur an den Domänengrenzen. Die Domänen werden dabei senkrecht zu den Doppelreihen abgebaut. Daher ist die Rate, mit der die Fläche der (3×1) Domänen abnimmt, nur schwach von der Restbedeckung abhängig. Da die Fläche der (3×1) Domänen proportional zur Restbedeckung ist, ist auch die Desorptionsrate unabhängig von der Restbedeckung. Gerade dies ist Merkmal einer Desorption der Ordnung 0.

Mit isothermer Desorptionsspektroskopie wird dagegen eine Desorption der Ordnung $1/2$ gefunden [KBOF98]. Ein solcher Desorptionsprozess ergibt sich unter der Annahme, dass die (3×1) Domänen nicht nur senkrecht zu den Doppelreihen, sondern entlang der ganzen Domänengrenze abgebaut werden. Die Desorptionsrate ist dann proportional zur Länge der Grenzlinie und damit zur Wurzel der Domänenfläche. Möglicherweise werden die Unterschiede zwischen den TPD-Messungen und den Messungen mit isothermer

Desorptionsspektroskopie, in denen Lithium bei Messtemperatur adsorbiert wurde, durch die unterschiedlichen Präparationen verursacht.

Zumindest die mit einem TPD-Experiment bestimmte Desorptionsordnung stellt wahrscheinlich ein weiteres gemeinsames Merkmal der Metall-induzierten (3×1)-Struktur dar. Desorption nullter Ordnung wird nämlich auch bei der Silber-induzierten (3×1) Struktur beobachtet [KI88]. Für Natrium existiert zwar keine quantitative Analyse, doch die Form des TPD-Peaks zeigt eindeutig die Merkmale der Desorption nullter Ordnung [aLSK91].

Kapitel 6

Die naßchemisch präparierte Si(111) Oberfläche

Auch bei Adsorption von Wasserstoff auf der Si(111)-(7×7) Oberfläche stellt die (7×7) Rekonstruktion nicht die energetisch günstigste Geometrie dar. Bietet man atomaren Wasserstoff bei Raumtemperatur an, werden die *db*s abgesättigt und die (7×7) Rekonstruktion wird zerstört. Durch Absättigung der *db*s verringert sich die Reaktivität der Oberfläche erheblich. So sinkt zum Beispiel der Haftkoeffizient für Sauerstoff von 0,4 auf 10^{-14} [SKM92]. Es bildet sich aber keine völlig unrekonstruierte Oberfläche. Wie bei Lithiumadsorption wird mit LEED das sogenannte δ -(7×7) Beugungsbild beobachtet (s. Abbildung 4.10) [SH75].

Die unrekonstruierte Si(111) Oberfläche wird, wie in Abbildung 4.1 zu sehen ist, von Ringen gebildet, die aus 6 Atomen bestehen. Jedes zweite dieser 6 Atome gehört zur ersten Atomlage und besitzt ein *db*. Bei einer ideal Wasserstoff-terminierte Si(111)-(1×1):H Oberfläche ist jedes dieser *db*s durch ein Wasserstoffatom abgesättigt. Eine solch absolut perfekt terminierte Oberfläche lässt sich selbstverständlich nicht herstellen. Über die im folgenden Abschnitt beschriebene naßchemische Präparation kommt man der idealen Oberfläche jedoch sehr nahe.

Eine weitere Möglichkeit eine Si(111)-(1×1):H Oberfläche zu präparieren besteht darin, einen Siliciumkristall entlang einer (111)-Ebene im UHV zu spalten und darauf atomaren Wasserstoff zu adsorbieren [IR74]. Die Si(111)-Spaltfläche ist (2×1)-rekonstruiert. Aufgrund der Coulombabstoßung zwischen hydrierten Siliciumatomen wird diese Rekonstruktion schon bei 0,5 ML aufgehoben [SH83]. Im Gegensatz zur naßchemisch präparierten Oberfläche ist diese Präparation allerdings nur wenig untersucht.

6.1 Proben und Präparation

In dieser Arbeit wurden Proben aus den sechs in Tabelle 6.1 aufgeführten Si(111) Wafern untersucht. Die Wafer 1,2 und 3 wurden in Heidelberg, die Wafern 4,5 und 6 in Berlin verwendet. Beim Umgang mit den Proben muss jeglicher Kontakt mit nickelhaltigem Werkzeug vermieden werden. Nickel hat in Silicium eine sehr hohe Diffusionsgeschwindigkeit und kann schon in geringsten Konzentrationen eine Rekonstruktion der Oberfläche

Wafer	1	2	3
Orientierung	(111) \pm 0, 2°	(111) \pm 0, 2°	(111)
Stabmaterial	5" FZ ^a	5" FZ	unbekannt
Dicke [μ m]	625 \pm 25	625 \pm 25	525 \pm 25
Widerstand [Ω cm]	1 ... 20	1 ... 20	0,0033
Dotierung	n-Typ (Phosphor)	p-Typ (Bor)	n ⁺ -Typ (Antimon)
Dotierungsgrad ^b [cm^{-3}]	$2 \cdot 10^{14}$... $6 \cdot 10^{15}$	$8 \cdot 10^{14}$... $2 \cdot 10^{16}$	10^{19}
Wafer	4	5	6
Orientierung	(111)	(111)	(111) \pm 0, 25°
Widerstand [Ω cm]	5 ... 10	0,5	10
Dotierung	p-Typ	p-Typ (Bor)	n-Typ (Phosphor)
Dotierungsgrad [cm^{-3}]	$1 \cdot 10^{15}$... $3 \cdot 10^{15}$	$6 \cdot 10^{16}$	$4 \cdot 10^{14}$

Tabelle 6.1: Daten der untersuchten Silicium (111) Kristalle.

^aZonenziehverfahren (d.h. Sauerstoff-arm), als Gegensatz zum Tiegelziehverfahren nach Czochralski.

^bDer Dotierungsgrad wurde nach Ref. [Wol69] aus dem Widerstand bestimmt. In Zusammenarbeit mit F. Höhnsdorf wurde am Wissenschaftlichen Zentrum für Materialwissenschaften der Philipps-Universität mit der versucht, über den Hall-Effekt den Dotierungsgrad genauer zu messen. Die Proben konnten allerdings mit aufgeschmolzenen Indiumtröpfchen nicht kontaktiert werden, da Indium nicht mit Silicium legiert. Zur Herstellung der Kontakte müsste zuerst Gold oder Silber aufgedampft werden.

verursachen. Bevor die Proben mit der in Abschnitt 2.2.1 beschriebenen Schleuse in die Präparations- und Analysekammer transferiert werden, kommen sie daher ausschließlich mit fusselfreien, langfasrigen Linsenputztüchern (Kodak, lens cleaning paper) und nach der RCA-Methode [Ker84, Ker93] gereinigten Keramik- und Teflonpinzetten sowie Teflongefäßen in Berührung.

Die Präparation der Proben findet in einer Laminarflowbox statt. Am Experimentierplatz L6 steht diese in einer staubreduzierten Umgebung. Diese Umgebung wird im Prinzip wie bei einer Laminarflowbox hergestellt: Ein Rohrgerüst und eine Plane bilden ein Zelt, das einen Gitterrostboden enthält. Ventilatoren saugen gefilterte Luft an und erzeugen so einen Überdruck, der das Eindringen ungefilterter Luft verhindert.

Um aus den Wafern die Probenkristalle (Heidelberg: $11 \cdot 18 \text{ mm}^2$, Berlin: $12 \cdot 4 \text{ mm}^2$) zu brechen, werden die Wafer zwischen Linsenputztücher auf eine Teflonplatte gelegt. Nach Anritzen der Waferrückseite mit einem Diamantschreibstift wird der Kristall längs einer kristallographischen Richtung über einer Kante der Teflonplatte gebrochen. Die sich anschließende naßchemische Präparation, die den Ausgangspunkt aller in den Kapiteln 4 und 6 untersuchten Oberflächen bildet, wird im folgenden kurz beschrieben. Weitere Details zur Präparation selbst sowie zur Realisierung am Experimentierplatz L6 sind in Ref. [Win00], [Sch99] und [Cza97] zu finden.

6.1.1 Naßchemische Präparation

Der wichtigste Schritt der von Higashi und Mitarbeitern entwickelten und hier nur leicht modifizierten naßchemischen Präparation ist das Ätzen der Proben in Ammoniumfluorid (NH_4F) [HCTR90]. Flußsäure (HF) ätzt Siliciumoxid aber nicht reines Silicium. Dadurch kann die auf handelsüblichen Wafern vorhandene Oxidschicht mit Flußsäure entfernt werden. Ist die Siliciumoxid/Silicium-Grenzschicht freigelegt, endet der Ätzprozess. Da diese Grenzschicht nicht atomar glatt ist, bilden sich Mono-, Di- und Trihydride auf der Oberfläche. Hebt man durch Verdünnen den pH-Wert an, wird auch reines Silicium geätzt. Aufgrund des kristallographisch stark anisotropen Ätzangriffs können mit gesättigter Ammoniumfluoridlösung (40 %, pH-Wert 7,8) atomar glatte Proben präpariert werden. Beim Ätzen mit Ammoniumfluorid sind monohydrierte Stufen am stabilsten. Aufgrund der Kristallstruktur sind dies Stufen senkrecht zu $\{211\}$ -Richtungen. Mit STM-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass in $\langle\bar{2}11\rangle$ -Richtung fehlorientierte Proben nach 5-minütigem Ätzen riesige atomar glatte dreieckige Terrassen mit geraden Kantenverläufen von durchschnittlich über 1000 Å Länge senkrecht zu $\{211\}$ -Richtungen aufweisen [Pie92, PHC94]. Geht man zu längeren Ätzzeiten bildet sich entsprechend der Fehlorientierung eine regelmäßige Terrassenstruktur aus [Has94]. Auf diese Weise kann eine nahezu perfekte und kontaminationsarme mit Monohydriden terminierte Oberfläche erzeugt werden.

Die naßchemische Präparation der Kristalle gliedert sich in folgende Schritte:

1. Um organische Verunreinigungen weitestgehend zu entfernen, werden die Proben nacheinander mit Wasser, Aceton, Wasser, Methanol und noch einmal Wasser abgespült. Das Wasser mit einem Leitwert von etwa 18 MΩcm wird einer Reinstwasserfilteranlage (KSN Wassertechnik, NowaPure Select) entnommen. Der Leitwert ist fast ausschließlich auf Eigendissoziation zurückzuführen. Die Filteranlage wurde zusätzlich mit einer Quecksilberdampfampe zur Erzeugung von Ozon ausgerüstet. Ozon tötet die über das Füllwasser eingetragenen Bakterien ab. Der Filter mit einer Porenweite von 0,2 μm, über den das Wasser der Maschine entnommen wird, würde zwar die Bakterien zurückhalten aber nicht deren Ausscheidungsprodukte [Win00, Cza97]. Es wurden nur Chemikalien der Güteklasse VLSI (*very large scale integration*) Selectipur verwendet (Fa. Merck). Chemikalien dieser Qualität werden für die Produktion hochintegrierter Schaltkreise benutzt.
2. Nach dem Spülen wird die Probe in einem mit gesättigter Ammoniumfluoridlösung gefüllten Teflonbecher 15 Minuten geätzt.
3. Reste der Ammoniumfluoridlösung, die von der gebürsteten Rückseite der Proben und deren Kanten nicht immer vollständig abfließen, werden mit Wasser abgespült.
4. Schließlich wird die Probe so in die rechteckige Vertiefung einer Teflonplatte gelegt, dass nur die Kanten aufliegen. Dann wird die Teflonplatte mit einer Petrischale abgedeckt und zur Schleuse getragen. Zwischen dem Ende des Ätzprozesses und dem Evakuieren der Schleuse liegen nur etwa drei Minuten.

6.1.2 Präparation der Si(111)-(7×7) Oberfläche

Zur Präparation der Si(111)-(7×7) Oberfläche werden Proben, wie eben beschrieben, naßchemisch präpariert, in die Kammer eingeschleust, auf den Probenhalter gesetzt und zum Ausgasen für einige Minuten auf 600 K geheizt. Dabei desorbiert die passivierende Wasserstoffschicht noch nicht. Dann wird die Heizung abgeschaltet, um den Probenhalter abzukühlen. Zur Desorption der Wasserstoffschicht und zur Ausbildung der (7×7) Rekonstruktion werden die Proben schließlich auf 1250 K geheizt und danach zur möglichst fehlerfreien Ausbildung der Rekonstruktion langsam abgekühlt. Nach dieser Präparation zeigt die LEED-Optik ein scharfes (7×7) Beugungsbild, wie es in Abbildung 4.2 zu sehen ist. Das Augerpeakhöhenverhältnis der typischen Verunreinigungen (Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff) zu Silicium ist kleiner als das Rausch/Silicium-Verhältnis von typischerweise 1/250. Nach längerer Stand- oder Messzeit werden verunreinigte Proben mit Hilfe des Greifers vom Halter geschoben und durch frisch präparierte ersetzt.

6.2 Charakterisierung der Oberfläche

Die naßchemische Präparation ist relativ komplex. Im Vergleich zu einer *in situ* durchgeführten Präparation können über verschiedenste Wege Kontaminationen eingetragen werden. Aus diesem Grund und nicht zuletzt wegen der etwas unerwarteten Ergebnisse der Kernspinrelaxationsmessungen in Abschnitt 6.3 erschien eine ausführliche Charakterisierung der Proben unerlässlich, obwohl die naßchemisch präparierte Oberfläche in der Literatur ausführlich behandelt wird.

6.2.1 LEED-, AFM-, TPD- und ITS-Untersuchungen der Morphologie

LEED

LEED-Beugungsbilder naßchemisch präparierter Proben zeigen außer sehr scharfen (1×1) Reflexen des Grundgitters keine weiteren Reflexe. Selbst an Proben, die aufgrund chemischer Verunreinigungen (bis etwa 0,1 ML Kohlenstoff) für weitere Experimente nicht verwendet wurden, wurde ein solches LEED-Bild beobachtet.

Mit einer derartigen, nur qualitativen Beurteilung des Beugungsbildes können nur langreichweitige periodische Strukturen, hier die des Grundgitters, untersucht und nur erhebliche Störungen der periodischen Struktur festgestellt werden. Eine empfindlichere und quantitativere Defektanalyse des Beugungsbildes kann nur mit der sogenannten Reflexprofilanalyse (*spot profile-analysis of LEED*, SPA-LEED) durchgeführt werden. Doch auch diese Methode stößt bei naßchemisch präparierten Si(111) Oberflächen an ihre Grenzen. Im STM-Bild zeigen diese Proben riesige Dreiecksstrukturen mit Kantenlängen von durchschnittlich über 1000 Å [Pie92]. Eine quantitative Untersuchung so großer Strukturen ist mit SPA-LEED aufgrund der instrumentellen Verbreiterung kaum möglich [Pie92]. Denn typische Transferweiten eines LEED-Systems liegen zwischen 5 nm und 10 nm.

AFM

Um es nicht nur bei der sehr groben Beurteilung der Morphologie über das LEED-Beugungsbild zu belassen, wurden zusätzlich Untersuchungen mit einem Rasterkraftmikroskop (*atomic force microscope*, AFM) durchgeführt. Ein AFM bietet die Möglichkeit, strukturelle Defekte mit atomarer Auflösung lokal abzubilden.

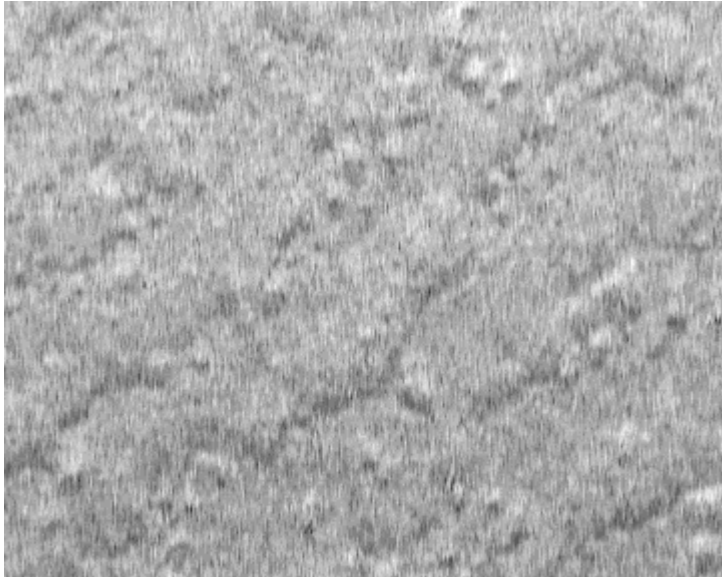


Abbildung 6.1: AFM-Aufnahme einer naßchemisch präparierten Probe. Der dargestellte Scanbereich beträgt $1000 \cdot 800 \text{ nm}^2$. Die Höhendifferenz zwischen weiß und schwarz dargestellten Pixeln beträgt 5 \AA . Die Messung erfolgte im *tapping mode* an Luft. Es sind sechs diagonal verlaufende Siliciumdoppelstufen zu erkennen.

Mit einem AFM wurden von R. Schillinger in Zusammenarbeit mit Irene Dumkow am MPI für Festkörperforschung Bilder einer in Heidelberg präparierten und in einer kleinen Vakuumkammer nach Stuttgart transportierten Probe aufgenommen [Sch99]. Anhand der gebürsteten Rückseite der Proben konnte gezeigt werden, dass die Höhenauflösung etwa 5 \AA beträgt. In Abbildung 6.1 ist eine Aufnahme der Probenoberfläche mit einer solchen Auflösung dargestellt. Es sind 6 im Abstand von etwa 200 nm verlaufende Linien zu erkennen. Das sind sogenannte Siliciumdoppelstufen, d.h. Stufen von einer Siliciumdoppellage zur nächsten. Der Doppellagenabstand beträgt $3,14 \text{ \AA}$. In dem gewählten Scanbereich von $1000 \cdot 800 \text{ nm}^2$ sollten entsprechend dem Fehlschnitt der aus Wafer 2 präparierten Probe ungefähr 10 Doppelstufen liegen. Dies stimmt recht gut mit den beobachteten 6 Stufen überein. Die Proben weisen keine strukturellen Defekte mit einer größeren Höhendifferenz als der der Siliciumdoppellage auf.

TPD

Da die Aktivierungsenergie für die thermische Desorption molekularen Wasserstoffs aus Hybridzuständen in der Reihenfolge SiH , SiH_2 , SiH_3 und SiH_4 abnimmt, können mit einem TPD-Experiment die relativen Bedeckungen dieser Zustände gemessen werden. Auf einer perfekten $\text{Si}(111)-(1 \times 1):\text{H}$ Oberfläche gibt es nur Monohydride und keine SiH_2 , SiH_3 oder

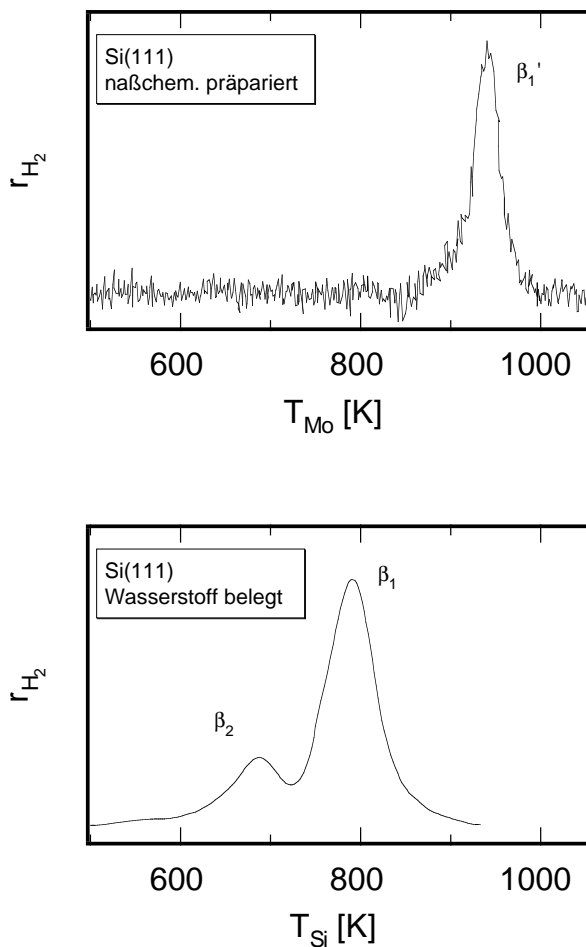


Abbildung 6.2: TPD-Spektren einer *ex situ* naßchemisch präparierten Si(111)-(1×1):H Oberfläche und einer *in situ* mit Wasserstoff belegten Si(111)-(7×7) Oberfläche. Für das Spektrum der naßchemisch präparierten Probe wurde der in Kapitel 2 beschriebene Probenhalter, an dem die Temperatur des Molybdänplättchens T_{Mo} gemessen wird, verwendet. Zur *in situ* Präparation wurde der in Ref. [Win00] und [Eis96] beschriebene Halter gewählt, mit dem sich die Temperatur der Probe T_{Si} direkt messen lässt. Bei dieser Präparation wird molekularer Wasserstoff an einem glühenden Wolframfilament dissoziiert. Mit dem verwendeten Aufbau (Probe im Abstand von ungefähr 5 cm vor dem etwa 1 cm langen Filament mit ca. 20 Windungen) war bei einem Wasserstoffpartialdruck von 10^{-6} mbar eine Belegungszeit von 3 Minuten ausreichend, die (7×7) rekonstruierte Probenoberfläche bei 300 K mit atomarem Wasserstoff bis zur Sättigung zu belegen.

gar SiH_4 Verbindungen. So wurde nachgewiesen, dass es auf der naßchemisch präparierten Si(111) Oberfläche nur Monohydride und keine höheren Hydride gibt [Pie92].

Dies sollte auch für die eigenen Proben nachgewiesen werden können. In Abbildung 6.2 sind TPD-Spektren einer naßchemisch präparierten Si(111)-(1×1):H Oberfläche und einer *in situ* mit Wasserstoff belegten Si(111)-(7×7) Oberfläche dargestellt. Das Spektrum der *in situ* präparierten Probe enthält zwei, mit β_1 und β_2 bezeichnete Desorptionsspeaks. Mit STM konnte gezeigt werden, dass es sich bei β_1 und β_2 um H_2 -Moleküle handelt, die aus Mono- bzw. Dihydriden desorbieren [SHH⁺90]. Das Spektrum der naßchemisch präparierten Probe enthält dagegen nur den Peak β_1' bei $T_{\text{Mo}} = 940$ K. Diese Temperatur des Molybdänplättchens entspricht nach der in Anhang A beschriebenen Kalibrierung ungefähr der Desorptionstemperatur von β_1 . Damit ist nachgewiesen, dass Wasserstoff wie erwartet nur aus Monohydriden desorbiert.

Aus dem TPD-Spektrum der *in situ* präparierten Probe kann neben der naßchemischen Präparation eine weitere Methode abgeleitet werden, eine nur mit Monohydriden terminierte Si(111) Oberfläche herzustellen. Wird atomarer Wasserstoff bei etwa 640 K angeboten, können sich gemäß diesem Spektrum keine Dihydride bilden. Die Morphologie der so präparierten Proben erweist sich in STM-Untersuchungen allerdings als weit weniger perfekt als die der naßchemisch präparierten Proben. So haben zum Beispiel noch

etwa 5 % der Oberfläche den Stapelfehler der (7×7) Struktur [OM94].

ITS

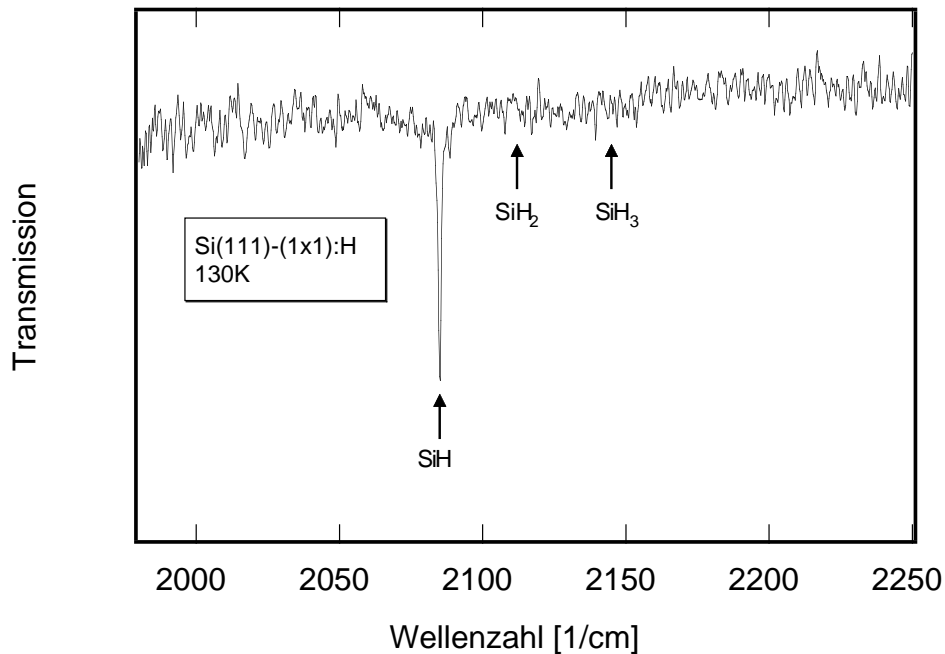


Abbildung 6.3: Infrarottransmissionsspektrum der naßchemisch präparierten Si(111)-(1 \times 1):H Oberfläche bei etwa 130 K. Als Referenz diente dieselbe Probe nach thermischer Desorption des Wasserstoffs. Daten von R. Schillinger [Sch99].

Während mit TPD im Prinzip nur Desorptionszustände spektroskopiert werden, erhält man mit Infrarottransmissionsspektroskopie (ITS) Informationen über Bindungszustände. In derselben Kammer, mit der die Proben für die AFM-Aufnahmen nach Stuttgart transportiert wurden, wurden am MPI für Kernphysik naßchemisch präparierte Proben ans Institut für Angewandte Physik der Ruprecht-Karls-Universität in Heidelberg gebracht und in eine UHV-Apparatur der Arbeitsgruppe von Annemarie Pucci eingeschleust. An dieser Apparatur steht ein Fourier-Transform-Infrarotspektrometer (Bruker, IFS66v/S) zur Verfügung, mit dem das in Abbildung 6.3 dargestellte Transmissionsspektrum aufgenommen wurde. Die Absorptionslinie bei 2085 cm^{-1} kann der Si-H Streckschwingung eines Monohydrids zugeordnet werden [DCH90]. Die Linienbreite von $1,3\text{ cm}^{-1}$ ist alleine auf die instrumentelle Verbreiterung zurückzuführen. Theoretisch erwartet man bei 130 K eine Breite von nur $0,1\text{ cm}^{-1}$. Absorptionslinien der Di- und Trihydride, die bei 2112 cm^{-1} und 2145 cm^{-1} liegen sollten, sind nicht zu erkennen. Somit ist nachgewiesen, dass Wasserstoff nicht nur aus Monohydriden desorbiert, sondern auch bei tieferen Temperaturen ausschließlich in Monohydridverbindungen vorliegt.

6.2.2 PES-, AES- und $\Delta\Phi$ -Messungen zur elektronischen Struktur und chemischen Zusammensetzung

PES

Mit dem Absättigen der *dfs* ist eine starke Veränderung der elektronischen Struktur verbunden. In Abbildung 6.10 auf Seite 96 ist ein Photoemissionsspektrum des Valenzbandbereichs der naßchemisch präparierten Oberfläche dargestellt. Gegenüber dem Spektrum der (7×7) rekonstruierten Oberfläche in Abbildung 4.12 sind die Zustände S_1 , S'_1 , S_2 und S_3 , die hauptsächlich den *dfs* zugeordnet werden, verschwunden. Innerhalb der Bandlücke gibt es keine Zustände, die das Fermienergielevel *pinnen* könnten. Daher sollte die Position des Fermienergielevels in der Bandlücke dieselbe sein wie im Volumen.

Über die Verschiebung des Si $2p$ -Rumpfniveaus wurde allerdings gezeigt, dass das Fermienergielevel frisch naßchemisch präparierter Proben *gepinnt* ist und seine Position von Probe zu Probe etwas variiert [MSRL96]. Für p-dotierten Proben liegt das Fermienergielevel zwischen dem Valenzbandmaximum und der Mitte der Bandlücke, für n-dotierte Proben liegt es in der anderen Hälfte der Bandlücke. Erst nach kurzem Tempern der Proben auf etwa 600 K ergibt sich aus der Verschiebung des Si $2p$ -Rumpfniveaus zumindest für relativ hoch dotierte Proben dieselbe Position des Fermienergielevels wie im Volumen.

Daher wurden auch die im Rahmen der vorliegenden Arbeiten untersuchten Proben nach dem Einschleusen kurz auf diese Temperatur erhitzt. Möglicherweise werden beim Tempern geringe Verunreinigungen, die das Fermienergielevel *pinnen*, desorbiert. In einem TPD-Experiment wurde zum Beispiel bei 500 K desorbierender Ammoniak nachgewiesen, der von der naßchemischen Präparation stammen muss. Die Lage des Fermienergielevels könnte aber auch auf eine Passivierung der Dotieratome bei der Präparation zurückzuführen sein [Mö97]. Wasserstoffatome bilden mit Donatoren und Akzeptoren elektrisch neutrale Komplexe. Huang und Mitarbeiter zeigten mit Raman-Spektroskopie, dass bei der naßchemischen Präparation von Silicium solche Komplexe erzeugt werden [HLSS92]. Durch das Tempern können diese Komplexe dissoziiert werden und sind danach wieder elektrisch aktiv.

Mit Hilfe der bei BESSY durchgeführten Photoemissionsmessungen konnte für Proben, die aus den Wafern 5 und 6 hergestellt wurden, gezeigt werden, dass sich das Fermienergielevel nach dem Tempern entsprechend der Volumendotierung knapp über dem Valenzband bzw. knapp unter dem Leitungsband befindet (s. Abbildung 6.10). Die Photoemissionsspektren der Si(111)- (1×1) :H Oberfläche werden zusammen mit denen zur Lithiumadsorption in Abschnitt 6.4 ausführlich diskutiert.

$\Delta\Phi$

Um an der Apparatur in Heidelberg zu überprüfen, dass das Fermienergielevel an der Oberfläche nicht *gepinnt* ist, wurde die Änderung der Austrittsarbeit temperaturabhängig gemessen. Die Austrittsarbeit einer Halbleiteroberfläche ist in Gleichung (3.29) angegeben. Von den Beiträgen zur Austrittsarbeit ändert sich bei einem *ungepinnten* Fermienergielevel nur die Position des Fermienergielevels in der Volumenbandlücke $(E_c - E_F)_{\text{bulk}}$. Bei einem *gepinnten* Fermienergielevel wird dieser Beitrag durch die Änderung der Bandverbiegung kompensiert, so dass die Austrittsarbeit konstant bleibt.

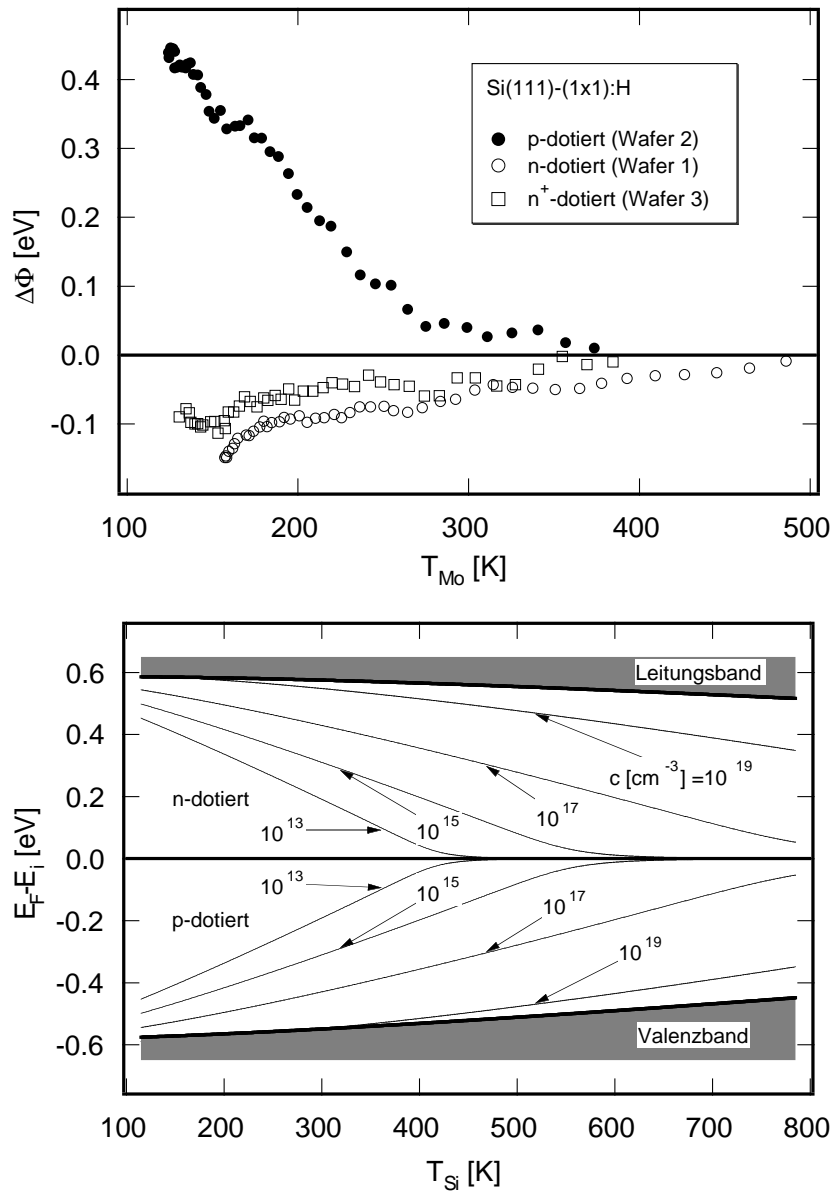


Abbildung 6.4: Im oberen Bild ist die an der naßchemisch präparierte Si(111)-(1×1):H Oberfläche gemessene Austritts-arbeitsänderung zu sehen. Unten ist die berechnete Temperaturabhängigkeit der Position des Fermi-niveaus in der Siliciumbandlücke relativ zum Fermi-niveau des intrinsischen Halbleiters E_i dargestellt.

Abhängig vom Dotierungstyp, vom Dotierungsgrad und von der Temperatur lässt sich die Position des Fermi-niveaus innerhalb der Volumenbandlücke relativ einfach berechnen (s. Ref. [Sze85]). Sie ist in Abbildung 6.4 dargestellt. Die Ionisationsenergien der Donatoren und Akzeptoren betragen in Silicium typischerweise 50 meV. Je nach Dotierungstyp liegt das Fermi-niveau bei tiefen Temperaturen etwa diesen Betrag über dem Valenzbandmaximum bzw. unter dem Leitungsbandminimum. Schon ab etwa 100 K sind alle Atome zur Dotierung ionisiert. Mit weiter steigender Temperatur bleibt die Zahl der freien Ladungsträger konstant und das Fermi-niveau verschiebt sich in Richtung der Mitte der Bandlücke. Dies ist der sogenannte Erschöpfungsbereich. Befindet sich das Fermi-niveau in der Mitte der Bandlücke, tritt Eigenleitung auf und die Zahl der freien Ladungsträger nimmt wieder zu.

In Abbildung 6.4 ist die mit der Kelvinsondenmethode gemessene Austritts­arbeitsänderung dargestellt. Da eine Messung bei eingeschalteter Elektronenstoß­heizung nicht möglich ist, wurden die Proben auf etwa 600 K geheizt. Im anschließenden Abkühlen wurde dann ohne Heizung gemessen. Da das Molybdänplättchen thermisch besser an das Kühlreservoir angekoppelt ist, ist die Probentemperatur immer größer als die Temperatur des Molybdänplättchens T_{Mo} . Wie für ein *ungepinntes* Fermi­niveau erwartet, nimmt die Austritts­arbeit der p-dotierten Probe mit steigender Temperatur ab und die der n-dotierten Proben nimmt zu. Die p-dotierte und die n^+ -dotierte Probe zeigen mit 0,45 eV bzw. 0,1 eV die erwartete Austritts­arbeitsänderung¹. Für die n-dotierte Probe aus Wafer 1 sollte die Austritts­arbeitsänderung mindestens 0,4 eV betragen. Gemessen wurden jedoch nur 0,15 eV. Möglicherweise liegt hier derselbe Effekt wie bei den in Abschnitt 4.2.2 vorge­stellten Photoemissionsmessungen vor. Die an Proben aus demselben Wafer gemessenen Photoemissions­spektren sind durch SPV so verschoben als wären sie p-dotiert. Als Akzeptoren wirkende Kohlenstoffatome in Siliciumcarbid, die beim Polieren in oberflächennahe Schichten gebracht werden, könnten die n-Dotierung teilweise kompensieren und zu der geringeren Austritts­arbeitsdifferenz führen. Beim Tempern kann sich die Konzentration dieser Carbide an der Oberfläche erhöhen und zu einer p-Dotierung führen.

AES

Die Hauptverunreinigungen frisch in die UHV-Kammer eingeschleuster Proben waren Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff. Die Nachweisgrenze des Augerelektronenspektrometers liegt für diese Elemente bei etwa $\Theta = 0,01$. Für weitere Messungen wurden nur solche Proben verwendet, an denen mit AES keine Verunreinigungen nachgewiesen werden konnten.

6.3 Kernspinrelaxation an einer halbleitenden Oberfläche?

Für die Interpretation der mit ^8Li gemessenen Kernspinrelaxationsraten ist es außerordentlich wichtig zu wissen, wie Lithium bei kleinen Bedeckungen auf der naßchemisch präparierten Oberfläche adsorbiert. Das Wachstumsverhalten von Metallen auf Wasserstoffterminierten Siliciumoberflächen ist zwar allgemein relativ gut untersucht, doch sind die Ergebnisse von Metall zu Metall sehr unterschiedlich und es gibt, soweit mir bekannt, bisher noch keine Messungen zur Lithiumadsorption (s. Ref. [OLS⁺99]). Um so wichtiger sind die TPD- und Photoemissionsmessungen in Abschnitt 6.4, mit denen das System Li/Si(111)-(1×1):H untersucht wurde. Diese Messungen zeigen, dass im Falle kleiner Bedeckungen Lithium bei Adsorption sehr wahrscheinlich H–Si Bindungen aufbricht und selbst an Silicium bindet.

Wie in Kapitel 4 dargestellt, ist die Si(111)-(7×7) Oberfläche bei Lithiumbedeckungen von 0,1 bis 1,1 halbleitend. Die Relaxationsraten liegen in diesem Bedeckungsbereich zwischen Null und $0,5 \text{ s}^{-1}$ (s. Abbildung 4.13). Die von Null verschiedenen Relaxationsraten lassen sich möglicherweise dadurch erklären, dass die Oberfläche weiterhin in

¹Die Bezeichnung der Proben ist in Tabelle 6.1 auf Seite 78 zu finden.

kleineren Bereichen delokalisierte Elektronen aufweist, die zur Relaxation durch Fermi-Kontaktwechselwirkung führen. Dementsprechend wird das Fermienergielevel vermutlich von dem im Photoemissionsspektrum mit T bezeichneten Zustand *gepinnt* (s. Abbildung 4.12), d.h. es muss am Fermienergielevel besetzte und unbesetzte Zustände geben. Bei einer Bedeckung von etwa 1,1 springt das Fermienergielevel durch die einsetzende Emission aus der Bandlücke an die Position, an der sich die Fermikante ausbildet. Daher ist die Zustandsdichte am Fermienergielevel in diesem Bedeckungsbereich extrem klein. Dies erklärt die mit Null verträgliche Relaxationsrate.

Aufgrund dieser Ergebnisse kann man für die naßchemisch präparierte Si(111)-(1×1):H Oberfläche zumindest für den Anteil der Fermi-Kontaktwechselwirkung ebenfalls eine sehr kleine Relaxationsrate erwarten. Denn wie die Photoemissionsmessungen und temperaturabhängige Messungen der Austrittsenergieänderung zeigen, gibt es zumindest für die p- und n⁺-dotierten Proben keine Oberflächenzustände, die das Fermienergielevel *pinnen*. Auf einer idealen Si(111)-(1×1):H Oberfläche sollten im Prinzip nur die freien Ladungsträger im Valenz- bzw. Leitungsband zur Fermi-Kontaktwechselwirkung führen können. Abhängig vom Dotierungsgrad der untersuchten Proben, der etwa zwischen 10¹⁵ cm⁻³ und 10¹⁹ cm⁻³ liegt, beträgt die Oberflächenkonzentration der freien Ladungsträger bei *ungepinntem* Fermienergielevel bezogen auf die (7×7) Einheitsmasche im Erschöpfungsbereich nur 0,0006 bis 0,3 Elektronen.

6.3.1 Bisherige Messungen an *in situ* und *ex situ* präparierten Proben

In situ Präparation

Von R. Veith wurden bereits Messungen an einer bei Raumtemperatur mit atomarem Wasserstoff vollständig belegten Si(111)-(7×7) Oberflächen zwischen 150 K und 500 K bei 33 mT sowie 66 mT durchgeführt [FVE⁺99, Vei96]. Die Relaxationsrate steigt unabhängig vom Magnetfeld linear an. Daher liegt es nahe, die Daten als Korringarelaxation zu interpretieren. Aus der Anpassung einer Ursprungsgeraden ergibt sich für die lokale elektronische Zustandsdichte am Fermienergielevel $\text{LDOS}(E_F, 0) = (0, 17 \pm 0, 01) \text{ eV}^{-1} \text{ \AA}^{-3}$. Dieser Wert ist erstaunlich groß, denn Photoemissionsspektren zeigen auch für diese Präparation gegenüber der (7×7) rekonstruierten Oberfläche eine deutlich reduzierte Zustandsdichte am Fermienergielevel [Sch96]. Die lokale elektronische Zustandsdichte der sicher metallischen Ru(001) Oberfläche mit $(0, 13 \pm 0, 01) \text{ eV}^{-1} \text{ \AA}^{-3}$ sogar noch kleiner [EAP⁺98].

In Ref. [FVE⁺99] werden verschiedene Möglichkeiten diskutiert, die Daten zu erklären:

- Die großen Relaxationsraten könnten durch die ungepaarten Elektronen verursacht werden, die es auf der mit Wasserstoff belegten Oberfläche aufgrund der hohen Defektdichte gibt. Nach [Abr61] ist die Relaxationsrate bei Wechselwirkung mit diesen paramagnetischen Zentren

$$\frac{1}{T_1} \propto \frac{2\tau_e}{1 + (\omega_L \cdot \tau_e)^2} \quad , \quad (6.1)$$

wobei ω_L die Larmorfrequenz und τ_e die Korrelationszeit der Spinfluktuationen in den paramagnetischen Zentren bezeichnet. Damit $1/T_1$ wie beobachtet unabhängig vom

Magnetfeld wird, muss $\omega_L \tau_e \ll 1$, d.h. $\tau_e \ll \omega_L^{-1} = \hbar I / (\mu_{sLi} B) \approx 2,4 \cdot 10^{-8} \text{ sT}/B$. Dann ist aber $1/T_1$ proportional zu τ_e und τ_e müsste linear in der Temperatur ansteigen, um die Daten zu beschreiben. Ein solches Verhalten steht allerdings im Widerspruch zu vielen Elektronenspinresonanzexperimenten [SB83]. Dort nimmt τ_e mit steigender Temperatur immer ab.

- Ebenso unwahrscheinlich erscheint, dass es eine kleine, mit Photoemission nicht beobachtbare Zustandsdichte am Fermi-niveau $\text{DOS}(E_F)$ gibt, die zu den beobachteten Relaxationsraten führt. Nach Gleichung (3.21) müsste ein sehr schmales Band bzw. nach Gleichung (3.23) eine sehr große Korrelationszeit die kleine Zustandsdichte kompensieren. Da die Relaxationsrate bis 500 K proportional zur Temperatur ist, muss dieses Band nach Abbildung 3.2 mindestens 100 meV breit sein. Das Band ist damit aber zu breit, als dass es eine sehr kleine Zustandsdichte kompensieren könnte. Denn auf der (7×7) rekonstruierten Oberfläche führen etwa zwei Elektronen je Einheitsmasche in einem höchstens 20 meV breiten Band auch nur zu einem Sättigungswert der Relaxationsrate von $0,25 \text{ s}^{-1}$.
- Der vielversprechendste Erklärungsansatz beruht auf der Annahme einer wirklich halbleitenden Oberfläche, wobei die Elektronen im Leitungsband zur Relaxation durch Fermi-Kontaktwechselwirkung führen. Sind alle Donatoren ionisiert, steigt die Zahl der Elektronen im Leitungsband zunächst nicht weiter an. Dann wird die Relaxationsrate nach Gleichung (3.17) proportional zu $T^{1/2}$. Dieser Zusammenhang gilt sowohl für ein *gepinntes* als auch ein *ungepinntes* Fermi-niveau. Er gilt auch, wenn das Fermi-niveau nahe am Leitungsband liegt. Sind dagegen erst sehr wenig Donatoren ionisiert oder ist die Temperatur hoch genug, so dass es zu Anregungen aus dem Valenz- ins Leitungsband kommt, steigt die Relaxationsrate proportional zu $T^{3/2} \exp(-(E_{LB} - E_F)/(k_B T))$ an. Liegt das Fermi-niveau nahe am Leitungsbandminimum, ist die Relaxationsrate proportional zu $T^{3/2}$. Somit sind alle Exponenten von $1/2$ bis $3/2$, auch 1, möglich. Es ist allerdings nicht klar, welche Spezies als Donator zu der relativ großen Relaxationsrate führt.

Prinzipiell kann die letzte dieser drei Möglichkeiten auch auf Akzeptoren übertragen werden. Denn auch die Löcher im Valenzband können zur Relaxation durch Fermi-Kontaktwechselwirkung führen. Allerdings ist die Hyperfeinwechselwirkung der Löcher wegen ihrer p-artigen Wellenfunktion kleiner als bei Elektronen. Bei gleicher Konzentration der freien Ladungsträger ist die an ^{29}Si gemessene Relaxationsrate in n-dotiertem Silicium achtmal größer als in p-dotiertem Silicium [SW56].

Neben der vollständig mit Wasserstoff belegten Si(111)- (7×7) Oberfläche wurden auch Proben untersucht, die im TPD-Spektrum nur Desorption aus Monohydriden aufweisen. Dies waren unter anderen zwei *in situ* präparierte Oberflächen, die ausgehend von der (7×7) Rekonstruktion durch eine genau dosierte Exposition bei Raumtemperatur [Vei96, Wei95] bzw. durch eine Belegung bei 660 K hergestellt wurden [Win00, Eis96]. Zumindest die bei 660 K belegte Oberfläche sollte eine geringere Defektdichte als die bei Raumtemperatur vollständig belegte Oberfläche haben. Dennoch ergaben sich für beide Präparationen dieselben Relaxationsraten wie an der bei Raumtemperatur vollständig belegten Oberfläche.

***Ex situ* Präparation ohne Tempern**

Messungen von H. Winnefeld an der morphologisch noch einmal perfekteren *ex situ* naßchemisch präparierten Si(111)-(1×1):H Oberfläche ergaben ebenfalls einen in der Temperatur linearen Anstieg und sogar noch etwas größere Relaxationsraten [Win00, Cza97]. Die Daten bestätigen, dass sowohl paramagnetische Zentren in Form der ungepaarten Elektronen als auch eine mit Photoemission nicht messbare Zustandsdichte innerhalb der Bandlücke die Relaxationsraten nicht erklären können. Denn in beiden Fällen sollte sich mit der Defektdichte auch die Relaxationsrate verringern. Somit erscheint die Relaxation durch Fermi-Kontaktwechselwirkung mit freien Ladungsträgern im Valenz- oder Leitungsband am wahrscheinlichsten. Leider wurden die Proben nach dem Einschleusen nicht getempert, so dass die die Oberflächenkonzentration der freien Ladungsträger bestimmende Position des Ferminiveaus in der Bandlücke nicht klar ist. Darüberhinaus könnten kleine Mengen nicht desorbierter Verunreinigungen wie zum Beispiel NH₃ zu einem diffusiven Anteil in den bei maximal 100 mT gemessenen Relaxationsraten führen.

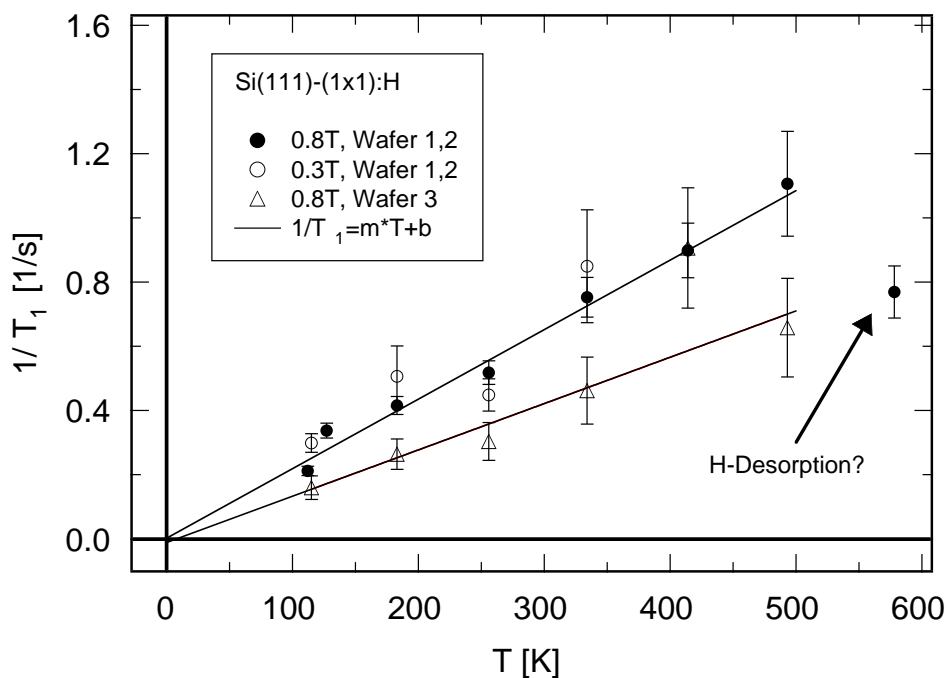
6.3.2 Messungen an getemperten *ex situ* präparierten Proben

Abbildung 6.5: Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate für die Si(111)-(1×1):H Oberfläche.

In Abbildung 6.5 sind die Ergebnisse temperatur- und magnetfeldabhängiger Messungen an naßchemisch präparierten Proben dargestellt. Um zu überprüfen, ob Fermi-

Kontaktwechselwirkung mit freien Ladungsträgern vorliegt, wurden n-dotierte (Wafer 1) und p-dotierte Proben (Wafer 2) sowohl vor als auch nach dem Tempern auf 600 K untersucht. Da sich für diese vier Präparationen dieselben Kernspinrelaxationsraten ergeben, ist Fermi-Kontaktwechselwirkung mit den freien Ladungsträgern, die durch Ionisierung der Dotieratome erzeugt werden, sehr unwahrscheinlich. In der Abbildung ist die über alle Präparationen gemittelte Relaxationsrate dargestellt. Zwischen den bei 0,3 T und 0,8 T gemessenen Relaxationsraten gibt es keinen Unterschied. Somit liegt wahrscheinlich zumindest bis 350 K keine diffusive Relaxation sondern Relaxation durch Fermi-Kontaktwechselwirkung vor.

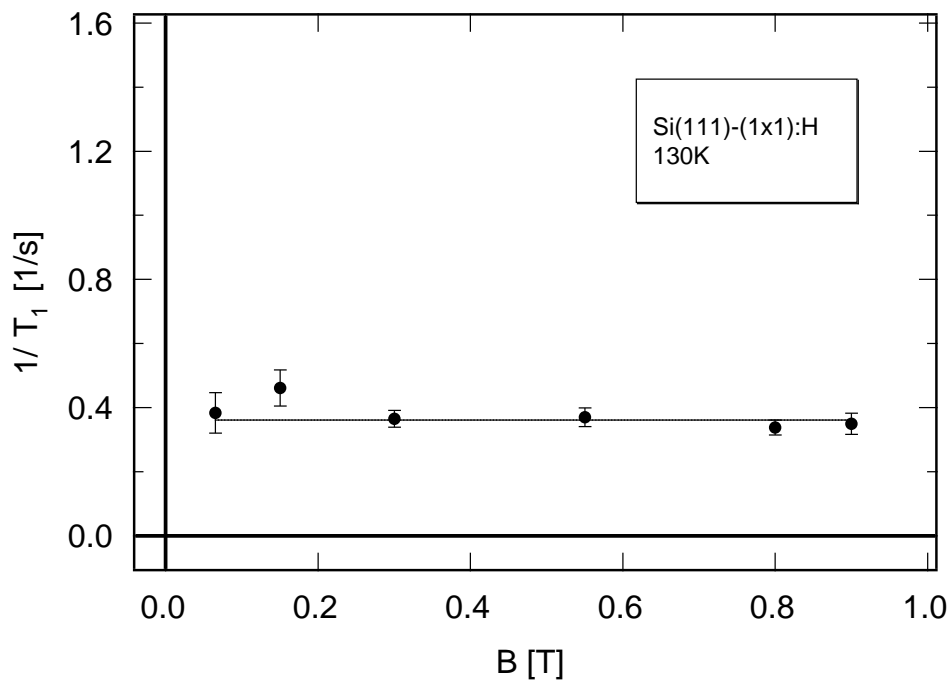


Abbildung 6.6: Magnetfeldabhängigkeit der Relaxationsraten bei 130 K gemessen an der naßchemisch präparierten Si(111)-(1×1):H Oberfläche.

In Abbildung 6.6 wird die Magnetfeldunabhängigkeit für 130 K eindrucksvoll bestätigt. Da man auch hier für Proben aus den Wafern 1 und 2 vor sowie nach dem Tempern dieselben Ergebnisse erhält, wurde wieder über alle Präparationen gemittelt. Bei kleineren Magnetfeldern führen allerdings schon kleinste Verunreinigungen zu einem magnetfeldabhängigen zusätzlichen Anteil. Die Anpassung einer Konstanten an die Daten ergibt $(0,361 \pm 0,013) \text{ s}^{-1}$. Bei 130 K kann somit diffusive Relaxation ausgeschlossen werden.

Wie die Anpassung einer Geraden an die Datenpunkte der Wafer 1 und 2 in Abbildung 6.5 bis 500 K bei 0,8 T zeigt, ist der Anstieg der Relaxationsrate mit einer Ursprungsgeraden verträglich:

$$1/T_1 = T \cdot (2,23 \pm 0,16) \text{ s}^{-1}/1000 \text{ K} - (0,012 \pm 0,026) \text{ s}^{-1} \quad . \quad (6.2)$$

Die Abweichung des Punktes bei 580 K von der Ursprungsgeraden ist vermutlich auf die Lithium-induzierte thermische Desorption von Wasserstoff zurückzuführen. In Abschnitt 6.4 werden TPD-Messungen vorgestellt, die zeigen, dass Wasserstoff in Gegenwart von Lithium schon bei tieferen Temperaturen desorbiert. Die Proportionalität zwischen Relaxationsrate und Temperatur kann sich, wie schon erläutert, bei Relaxation durch Fermi-Kontaktwechselwirkung mit freien Ladungsträgern im Leitungs- oder Valenzband ergeben, wenn noch nicht alle Donatoren bzw. Akzeptoren ionisiert sind. Welche Spezies hier ionisiert werden ist allerdings noch nicht geklärt. Offensichtlich sind es nicht die Dotieratome. Unter Umständen spielen strukturelle Defekte zum Beispiel in Form von nicht abgesättigten *db*-Zuständen eine Rolle. Es könnte dann zu thermischen Anregungen aus *db*-Zuständen ins Leitungsband kommen.

Die ebenfalls in Abbildung 6.5 dargestellten Relaxationsraten der n^+ (Sb)-dotierten Probe sind deutlich kleiner als die der p- und n-dotierten Probe, aber auch proportional zur Temperatur. Die Anpassung einer Geraden an die Daten ergibt

$$1/T_1 = T \cdot (1,44 \pm 0,28) \text{ s}^{-1}/1000 \text{ K} - (0,011 \pm 0,057) \text{ s}^{-1} \quad . \quad (6.3)$$

Rosenbaum und Mitarbeiter konnten mit Messungen der dielektrischen Suszeptibilität und der elektrischen Leitfähigkeit zeigen, dass der Metall-Halbleiter-Übergang Phosphor-dotierter Siliciumproben bei einem Dotierungsgrad von $3,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ stattfindet [RMP⁺83]. Diese Konzentration ergibt sich wie auch für viele andere Materialien aus dem sogenannten Mott-Kriterium [ES78]. Im Fall Antimon-dotierten Siliciums ist die Konzentration, bei der der Metall-Halbleiter-Übergang stattfindet, nach dem Mott-Kriterium $3,0 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Die hier untersuchte n^+ (Sb)-dotierte Probe ist somit metallisch und hat Zustandsdichte am Fermi-niveau. Die Daten können damit als Korringa-relaxation interpretieren werden. Für die lokale elektronische Zustandsdichte ergibt sich $(0,179 \pm 0,003) \text{ eV}^{-1} \text{ \AA}^{-3}$. Hier liegt also, wahrscheinlich im Gegensatz zu den p- und n-dotierten Proben, Fermi-Kontaktwechselwirkung mit freien Ladungsträgern vor, die durch Ionisierung der Dotieratome erzeugt werden. Dennoch kann natürlich auch im Fall der n^+ -dotierten Probe die Wechselwirkung mit freien Ladungsträgern anderer Donatoren bzw. Akzeptoren einen zusätzlichen Beitrag zur Relaxationsrate liefern.

6.4 TPD und Photoemission am System Li/Si(111)-(1×1):H

Soweit mir bekannt, gibt es bis auf Ref. [Win00], [Cza97] und [Sch99] bisher keine Untersuchungen zur Lithiumadsorption auf der naßchemisch präparierten Si(111)-(1×1):H Oberfläche. Dagegen ist das Wachstumsverhalten von Metallen auf Wasserstoff-terminierten Siliciumoberflächen allgemein relativ gut untersucht (s. Ref. [OLS⁺99]). So ist bekannt, dass sich bei Wasserstoffbedeckungen von nur etwa 10 % einer Monolage die Diffusionskonstante von Metallatomen verringert. Dadurch erhöht sich im Vergleich zu einer Siliciumoberfläche ohne Wasserstoff die Dichte der Metallinseln und ihre mittlere Größe wird kleiner. Bei Sättigungsbedeckung von Wasserstoff wird dagegen eine Erhöhung der Diffusionskonstanten gegenüber der Siliciumoberfläche ohne Wasserstoff beobachtet.

Die Metalle lassen sich bezüglich ihrer Reaktivität mit Silicium in zwei Gruppen unterteilen: In solche, die Metallsilicide bilden (z.B. Au, Ni, Fe, Cu und Co) und solche die keine Silicide bilden (z.B. Ag, Al, In, Pb). Wie in Abschnitt 4.2 gezeigt ist das Verhalten von Lithium stark temperaturabhängig. Während bei höheren Temperaturen Silicide in vielen stöchiometrischen Verhältnissen gebildet werden, ist es bei tiefen Temperaturen weit weniger reaktiv.

Im Fall von Siliciumoberflächen ohne Wasserstoff bilden nicht reaktive Metalle meist Inseln auf einer metallischen Unterlage (Stranski-Krastanov-Wachstum). Für Wasserstoffterminierte Oberflächen wird jedoch oft Inselwachstum (Volmer-Weber-Wachstum) beobachtet. Dabei verdrängen einige nicht reaktive Adsorbate Wasserstoff aus der Metall-Silicium-Grenzschicht zumindest teilweise (Al, Ag), andere (In, Pb) verdrängen Wasserstoff nicht. Reaktive Metalle sind zwar meist nicht in der Lage die Si-H Bindungen aufzubrechen, dennoch verhindert Wasserstoff die Silicidbildung nicht.

Im Fall von Silber, das Lithium chemisch sehr ähnlich ist und zum Beispiel ebenfalls die (3×1) Struktur induziert (s. Kapitel 5), wurde mit ERDA (*elastic recoil detection analysis*) gezeigt, dass Wasserstoff an der Silber-Silicium-Grenzschicht teilweise verdrängt wird [NSO91]. STM Untersuchungen deuten darauf hin, dass bevorzugt höhere Hydride verdrängt werden und Monohydride an der Grenzschicht gebunden bleiben [NWN96]. Für Lithium ergibt sich aus den folgenden TPD- und Photoemissionsexperimenten ein ähnliches Verhalten.

6.4.1 TPD-Messungen

Um das Verhalten von Lithium auf einer Si(111) Oberfläche weiter zu untersuchen, wurden TPD-Messungen sowohl an einer naßchemisch präparierten Oberfläche [Sch99] als auch an einer *in situ* mit Wasserstoff belegten (7×7) rekonstruierten Oberfläche bei verschiedenen Lithiumbedeckungen durchgeführt. In Abbildung 6.7 sind die Spektren der *in situ* präparierten Probe zu sehen. Aufgetragen ist die Rate des desorbierenden molekularen Wasserstoffs. Die TPD-Spektren der *ex situ* naßchemisch präparierten Proben zeigen qualitativ dasselbe Verhalten. In diesen Spektren ist allerdings ein sehr großer Untergrund vorhanden, der vermutlich auf Elektronenstoßdesorption von den Kammerwänden zurückzuführen ist [Sch99]. Aufgrund einer Änderung der Geometrie zwischen Molybdänplättchen, Wehnelt-Zylinder und Filament der Elektronenstoßheizung, konnten nicht alle vom Filament emittierten Elektronen auf das Molybdänplättchen gezogen werden.

Im Desorptionsspektrum des Wasserstoffs sind ohne Lithium die aus Abschnitt 6.2.1 bekannten Peaks β_1 und β_2 zu sehen. Schon bei der kleinsten Lithiumbedeckung ($\Theta_{\text{Li}} = 0,19$) ist β_2 verschwunden und β_1 kleiner als auf der Oberfläche ohne Lithium. Dafür tritt bei 450 K ein neuer Peak, γ_1 , auf. Mit weiter zunehmender Lithiumbedeckung wird die Fläche unter β_1 kleiner und die unter γ_1 größer. Mit dem Auftreten eines dritten Peaks, γ_2 , ist eine Abnahme der Fläche unter γ_1 verbunden. γ_2 liegt bei derselben Temperatur wie der Multilagenpeak von Lithium. Wahrscheinlich handelt es sich um Wasserstoff, der entweder in oder auf der Lithiumschicht gebunden ist.

In Abbildung 6.8 ist die gesamte Wasserstoffbedeckung Θ_{H} sowie die in β_1 und β_2 desorbierende Menge Wasserstoffs $\Theta_{\text{H}}(\beta_1 + \beta_2)$ als Funktion der Lithiumbedeckung Θ_{Li} aufgetragen. Die Bestimmung von Θ_{H} und $\Theta_{\text{H}}(\beta_1 + \beta_2)$ aus den Integralen der TPD-

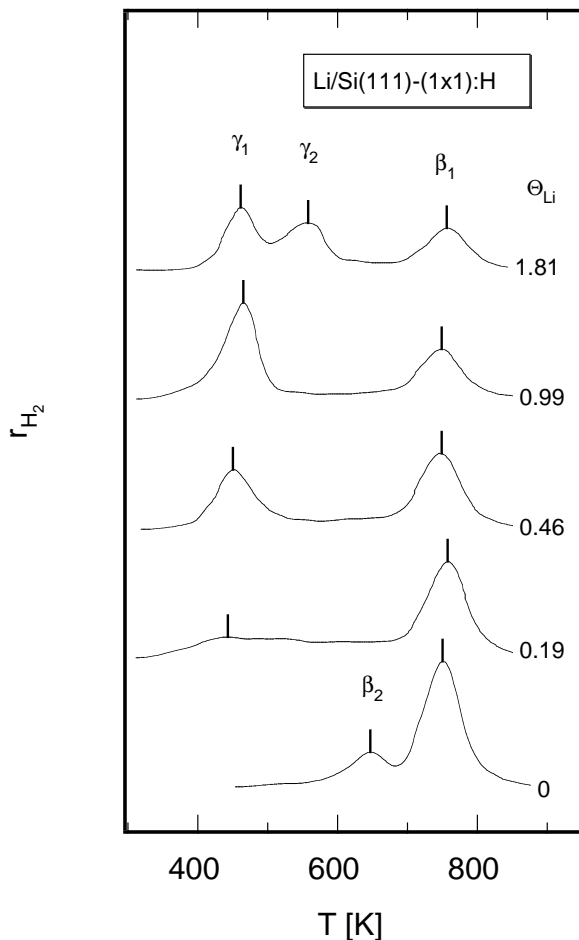


Abbildung 6.7: TPD-Spektren der Li/Si(111)-(1×1):H Oberfläche. Vor jeder Aufnahme eines Spektrums wurde atomarer Wasserstoff bei Raumtemperatur bis zur Sättigungsbelegung angeboten und anschließend Lithium aus Getterquellen aufgedampft. Die Probentemperatur wurde mit einer konstanten Heizrate von 4 K/s erhöht und mit dem Massenspektrometer die Mengen desorbierendes Lithium, molekularen Wasserstoffs und Lithiumhydrids gemessen. Eine Desorption von Lithiumhydrid wurde nicht beobachtet. Die Form der Lithiumdesorptionsspektren gleicht denen der Si(111)-(7×7) Oberfläche (s. Kapitel 5), d.h. Lithium sollte zumindest unmittelbar vor der Desorption etwa so gebunden sein wie auf der (7×7) rekonstruierten Oberfläche.

Spektren stützt sich auf Messungen von Schulze und Mitarbeitern [SH83]. Sie kalibrierten die Intensität ihrer Quelle für atomaren Wasserstoff und erhielten für die absoluten Bedeckungen der in β_1 und β_2 desorbierenden Menge Wasserstoff $1 \pm 0,15$ sowie $0,4 \pm 0,15$. Daraus ergibt sich eine Gesamtbedeckung, die gleich der mit NRA (*nuclear reaction analysis*) zu $1,25 \pm 0,13$ bestimmten ist [CFS82]. Daher wurde die Menge des im TPD-Spektrum ohne Lithiumbelegung in β_1 desorbierenden Wasserstoffs gleich Eins gesetzt.

Die gesamte Wasserstoffbedeckung ändert sich mit Θ_{Li} nicht, d.h. durch die Lithiumadsorption bei Raumtemperatur wird kein Wasserstoff desorbiert. Umgekehrt ist dies allerdings möglich. Mit Augermessungen konnte gezeigt werden, dass durch Adsorption atomaren Wasserstoffs auf dem System Li/Si(111) bei Raumtemperatur Lithium durch Wasserstoff substituiert wird [MI88]. Die Menge des in den Peaks β_1 und β_2 desorbierenden Wasserstoffs, nimmt bei kleinen Lithiumbedeckung schnell und dann immer langsamer ab. Bei $\Theta_{\text{Li}} = 1$ desorbieren immerhin noch 40 % der Gesamtbedeckung in diesen Peaks. TPD-Experimente sind zwar immer nur bedingt dazu geeignet, Adsorptionszustände zu untersuchen, dennoch erscheint aufgrund dieser Ergebnisse folgendes Bild wahrscheinlich: Selbst bei einer Lithiumbedeckung größer als 1 sind H-Si Verbindungen nur teilweise durch Li-Si Verbindungen ersetzt. Dabei besteht bei kleinen Bedeckungen offensichtlich eine größere Wahrscheinlichkeit dafür, dass Lithium eine H-Si Bindung aufbricht als bei

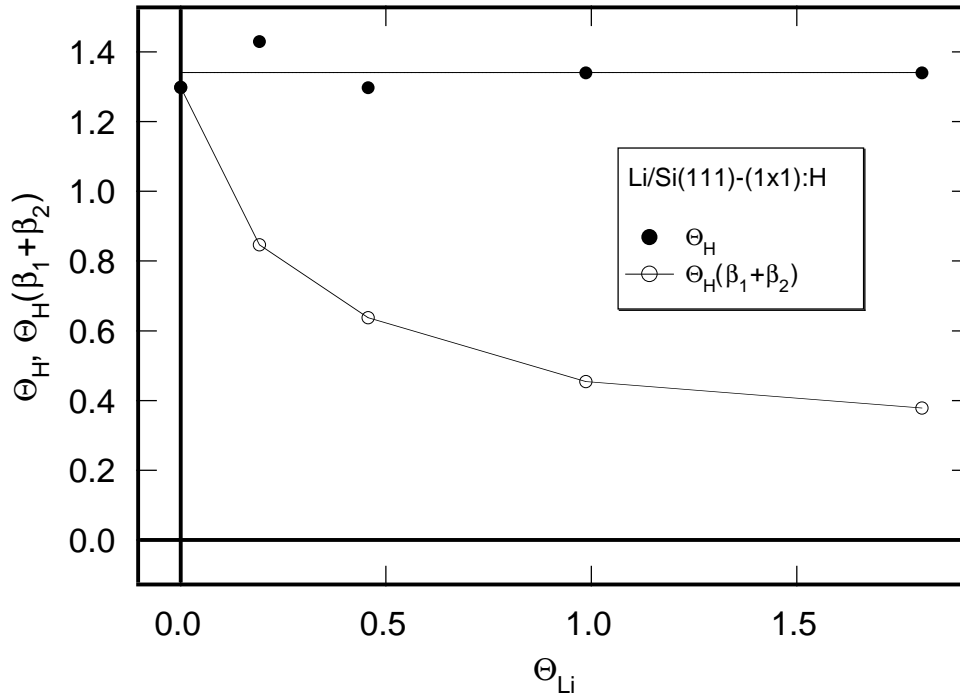


Abbildung 6.8: Gesamte Wasserstoffbedeckung Θ_{H} sowie die in β_1 und β_2 desorbierende Menge Wasserstoff $\Theta_{\text{H}}(\beta_1 + \beta_2)$ als Funktion der Lithiumbedeckung Θ_{Li} für die Li/Si(111)-(1×1):H Oberfläche.

höheren Bedeckungen. Der verdrängte Wasserstoff wird entweder in der Lithiumschicht eingebaut oder er ist an der Oberfläche gebunden.

6.4.2 Photoemissionsmessungen

Im Gegensatz zur Alkalimetalladsorption auf der Si(111)-(7×7) Oberfläche ist bisher wenig über die elektronische Struktur bei Adsorption dieser Metalle auf der naßchemisch präparierten Si(111)-(1×1):H Oberfläche bekannt. Da aber die elektronische Struktur insbesondere im Valenzbandbereich bei Fermi-Kontaktwechselwirkung wichtig ist, wurden bei BESSY Photoemissionsmessungen am System Li/Si(111)-(1×1):H durchgeführt.

Probenpräparation und Messablauf

Nach Einschleusen der naßchemisch präparierten Proben in die UHV-Apparatur, wurden die Proben kurz resistiv bis auf Temperaturen, bei denen Eigenleitung einsetzt, das sind etwa 500 K bis 600 K, geheizt. Ein Thermoelement zur Temperaturmessung stand nicht zur Verfügung. Anhand eines Si 2*p*-Rumpfniveauspektrums (s. Abbildung 6.12) wurde immer sichergestellt, dass Wasserstoff nicht desorbiert wurde. Mit Röntgenphotoemissionspektren wurde die Sauberkeit der Proben überprüft. In Abbildung 6.9 ist ein solches Spektrum, das bei einer Photonenenergie von 850 eV aufgenommen wurde, dargestellt. Dort sind das Si 2*p*- und das Si 2*s*-Rumpfniveau sowie der Si-LVV-Augerübergang zu

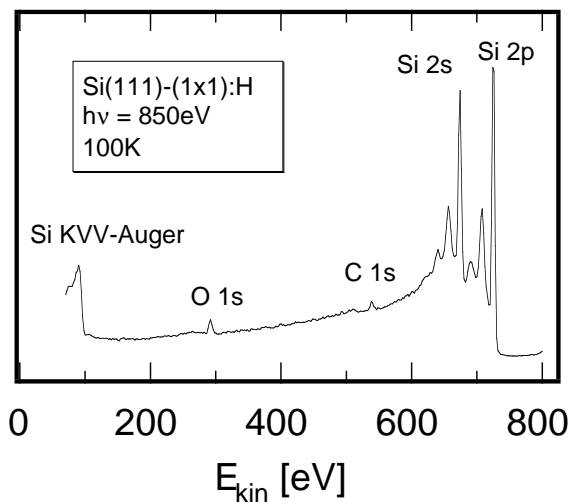


Abbildung 6.9: Röntgenphotoemissionspektrum der naßchemisch präparierten Si(111)-(1×1):H Oberfläche. Das Spektrum wurde mit dem ESCA-lab-Analysator aufgenommen.

sehen. Die Strukturen, die sich bei jeweils kleineren kinetischen Energien als die beiden Rumpfniveaulinien befinden, können Oberflächen- und Volumenplasmonen zugeordnet werden. Aus dem Peakhöhenverhältnis des Si 2*p*-Rumpfniveaus zu denen von O 1*s* und C 1*s* ergibt sich unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Sensitivität (s. Ref. [EK85]) eine Sauerstoff- und Kohlenstoffverunreinigung von etwa 3 %. Woher diese Restverunreinigungen stammen konnte nicht geklärt werden. Aus den Erfahrungen, die bei den Präparationen in Heidelberg gesammelt wurden, erscheint ein Eintrag dieser Kontaminationen beim letzten Prozessschritt, dem Spülen mit Wasser, am wahrscheinlichsten. Zwischen Proben mit etwas unterschiedlichen Verunreinigungskonzentrationen (2 % ... 5 %) konnten aber weder in den Rumpfniveauspektren noch in den Spektren des Valenzbandbereichs Veränderungen festgestellt werden, so dass die Spektren auch denen einer völlig sauberen Oberfläche entsprechen sollten.

Die Probenhalter wurde mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die Probe selbst hat dann eine Temperatur von etwa 100 K. Bei dieser Temperatur wurden zunächst Spektren des Valenzbandbereichs, des Si 2*p*-Rumpfniveaus, des Li 1*s*-Rumpfniveaus und der niederenergetischen Kante des Photoemissionsspektrums aufgenommen. Danach wurde mehrmals Lithium aus Getterquellen aufgedampft und nach jedem Aufdampfen die Spektren aufgenommen. Auf diese Art und Weise wurden mit jeder frisch eingeschleusten Probe etwa vier bis fünf Belegungen untersucht.

Mit der Verschiebung der niederenergetischen Kante des Photoemissionsspektrums wurde die Austrittsenergieänderung gemessen. Über diese Messung und die in Heidelberg mit der Kelvinsondenmethode sowie TPD bestimmte Bedeckungsabhängigkeit der Austrittsenergieänderung kann die Lithiumbedeckung bis etwa $\Theta = 0,5$ auf 20 % genau bestimmt werden. Bis zu dieser Bedeckung verringert sich die Austrittsenergie um 2,5 eV [Sch99]. Zu höheren Bedeckungen fällt die Austrittsenergieänderung immer flacher ab und sättigt bei -2,7 eV. Daher wurde zur Bestimmung größerer Bedeckungen zusätzlich die Intensität des Li 1*s*-Peaks, d.h. die Fläche unter diesem Peak, verwendet.

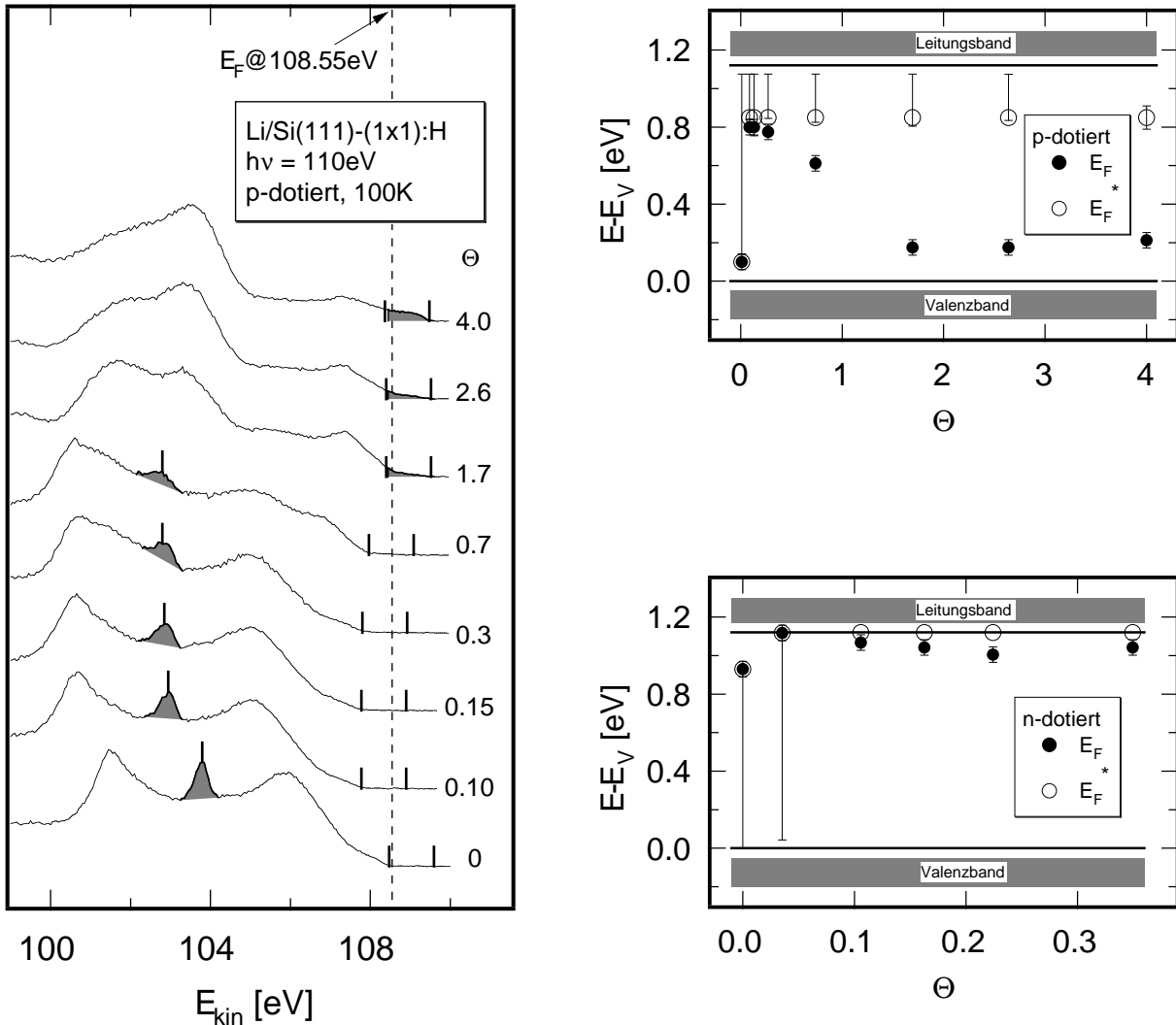


Abbildung 6.10: Im linken Bild sind Photoemissionsspektren des Valenzbandbereichs, die winkelintegrierend mit dem Scienta-Analysator bei einer Energieauflösung von etwa 100 meV an der Si(111)-(1x1):H Oberfläche eines p-dotierten Kristalls für verschiedene Lithiumbedeckungen Θ gemessen wurden, dargestellt. In jedem Spektrum ist das Valenzbandmaximum und das Leitungsbandminimum eingezeichnet. Der Peak knapp unter 104 eV kinetischer Energie kann Si-H Bindungszuständen zugeordnet werden [HGT⁺93]. Zu den Spektren ist im oberen rechten Bild die Position des Fermi-niveaus E_F und des Quasiferminiveaus E_F^* relativ zum Valenzbandmaximum aufgetragen. Darunter sind die Ergebnisse für einen n-dotierten Kristall dargestellt.

Elektronische Struktur des Valenzbandbereichs

In Abbildung 6.10 sind **Valenzbandspektren** einer p-dotierten Probe mit verschiedenen Lithiumbedeckungen zu sehen. Die charakteristischen Zustände der Si(111)-(7x7) Oberfläche S_1 , S'_1 , S_2 und S_3 sind hier nicht vorhanden. Die Bandlücke der Oberfläche ohne Lithium ist leer. Ab $\Theta = 1,7$ ist in den Spektren durch Lithium induzierte Emission aus

der Bandlücke zu erkennen. Die bei einer Bedeckung von 4,0 deutlich sichtbare Fermikante entwickelt sich aus dieser Emission. Der Peak knapp unter 104 eV kinetischer Energie kann Si–H Bindungszuständen zugeordnet werden [HGT⁺93]. Die Fläche unter diesem Peak wird mit zunehmender Lithiumbedeckung kleiner. Dieses Verhalten könnte in Übereinstimmung mit den in Abschnitt 6.4.1 vorgestellten TPD-Messungen darauf hindeuten, dass Si–H Bindungen aufgebrochen werden und Lithium Wasserstoff zumindest teilweise verdrängt. Es könnte allerdings auch eine Störung der Si–H Bindungen durch Lithium vorliegen, bei der die Bindungen nicht aufgebrochen werden.

Die **Lage des Fermiveaus** E_F wurde an einem Goldplättchen, das am Probenhalter befestigt ist, gemessen. Zumindest im Spektrum der Oberfläche ohne Lithium ist das Valenzbandmaximum deutlich zu erkennen und wie das Leitungsbandminimum, dessen Position sich aus der Größe der Bandlücke ergibt, markiert². Um die bedeckungsabhängige Änderung der Bandverbiegung bzw. die Verschiebung des Valenzbandmaximums zu bestimmen, wurden Spektren des Si 2*p*-Rumpfniveaus bei einer Photonenenergie von 110 eV aufgenommen. Die kinetische Energie der Photoelektronen ist dann mit etwa 7 eV so klein, dass die mittlere freie Weglänge der Elektronen nach Seah und Dench zwischen 10 Å und 50 Å liegt [SD79]. Damit wird die Volumenkomponente gegenüber den Oberflächenkomponenten des Si 2*p*-Rumpfniveaus dominierend und im Gegensatz zu den in Abbildung 6.12 dargestellten Spektren, die bei einer Photonenenergie von 125 eV aufgenommen wurden, ändert sich die Spektrenform kaum mit der Bedeckung. In guter Näherung ergibt sich dann die Änderung der Bandverbiegung aus der Verschiebung des Maximums des Si 2*p*-Rumpfniveauspektrums. Zusammen mit der Lage des Valenzbandmaximums relativ zum Fermiveau an der Oberfläche ohne Lithium erhält man dann die in Abbildungen 6.10 dargestellte Position des Fermiveaus relativ zum Valenzbandmaximum als Funktion der Lithiumbedeckung.

Im Spektrum mit der größten Lithiumbedeckung hat sich bei 109,33 eV eine Fermikante ausgebildet. Sie liegt bei einer um 0,78 eV höheren kinetischen Energie als das am Goldplättchen gemessene Fermiveau. Diese Verschiebung des Fermiveaus wird wie bei den in Kapitel 4 vorgestellten Messungen am System Li/Si(111)-(7×7) durch die sogenannte Oberflächenphotospannung (*surface photovoltage*, SPV) verursacht. Dieser Effekt verringert die Bandverbiegung und verschiebt deshalb im Falle einer p-dotierten Probe, die Spektren zu höheren kinetischen Energien (s. Ref. [Hor90]). Durch das einfallende Licht werden direkt oder über Sekundärprozesse Elektron-Loch-Paare erzeugt. Je nach Vorzeichen der Bandverbiegung bewegen sich entweder die Elektronen oder die Löcher von der Oberfläche weg und kompensieren die Raumladungszone. Dadurch verschieben sich alle Energieniveaus. Diese Situation kann durch ein Quasiferminiveau E_F^* beschrieben werden. Da die Bandverbiegung notwendig ist, um die Elektronen und Löcher zu trennen, ist der Prozess selbstlimitierend.

²Üblicherweise erhält man die Position des Valenzbandmaximums aus dem Literaturwert für die Bindungsenergie der Si 2*p*_{3/2}-Volumenkomponente relativ zum Valenzbandmaximum von 98,74 eV [HHP83]. Wie aber bereits in Kapitel 2 erwähnt, war die Energieachse des gerade in Betrieb genommenen Analyzers etwas gestreckt, so dass diese Bestimmungsmethode nicht angewandt werden konnte. Immerhin ist die Bindungsenergie, die sich aus den Spektren der n- und p-dotierten Proben ergibt, mit 98,85 eV bzw. 98,86 eV im Rahmen der Fehler gleich. Da die Abweichung dieser Werte vom Literaturwert nur 0,1 % beträgt, wurde für die Darstellung der Spektren auf eine Rekalibrierung der Energieachse verzichtet.

In Abbildung 6.10 ist rechts oben die gemessene Lage des Fermi-niveaus und des Quasi-Fermi-niveaus relativ zum Valenzbandmaximum als Funktion der Lithiumbedeckung für einen p-dotierten Kristall dargestellt. Das Quasi-Fermi-niveau ist so definiert, dass es relativ zu allen anderen Strukturen im Spektrum genau dort liegt, wo das Fermi-niveau wäre, wenn es keine SPV gäbe. Außer im Spektrum mit der größten Lithiumbedeckung kann nicht die „genaue“ Position, sondern nur ein Energieintervall angegeben werden, in dem das Quasi-Fermi-niveau liegt. Dies erschwert die Interpretation der Daten. So kann nicht mehr eindeutig entschieden werden, ob die Oberfläche ohne Lithium wirklich *ungepinnt* oder vielleicht doch *gepinnt* ist. Es sieht aber so aus, als ob bis zu einer Bedeckung von 0,15 noch keine SPV vorliegen würde, denn bis zu dieser Bedeckung befindet sich das Fermi-niveau noch in dem Bereich, in dem auch das Quasi-Fermi-niveau liegen muss. Erst zwischen $\Theta = 0,15$ und $\Theta = 1,7$ nimmt dann die Energiedifferenz zwischen Fermi-niveau und Quasi-Fermi-niveau stetig zu. Darüberhinaus ist die Position des Fermi-niveaus bei $\Theta = 0,15$ identisch mit der des Quasi-Fermi-niveaus bei $\Theta = 4,0$, so dass folgendes Bild sehr wahrscheinlich ist: Die Oberfläche ohne Lithium ist ungepinnt. Bis $\Theta = 0,15$ springt das Quasi-Fermi-niveau auf eine Position 0,85 eV über dem Valenzbandmaximum und bleibt mit weiter steigender Lithiumbedeckung an dieser Position.

Für n-dotierte Proben liegen leider nur Messungen bis zu einer Lithiumbedeckung von 0,34 vor. In Abbildung 6.10 ist rechts unten die Position des Fermi-niveaus und des Quasi-Fermi-niveaus für diese Proben dargestellt. Da bei Bedeckungen von 0,11 und 0,16 die Position des Fermi-niveaus gleich der des Quasi-Fermi-niveaus ist, liegt sehr wahrscheinlich auch auf der Oberfläche ohne Lithium und bei $\Theta = 0,04$ noch keine SPV vor, so dass auch hier die Oberfläche ohne Lithium ungepinnt ist. Doch anders als bei einer p-dotierten Probe liegt das Fermi-niveau nach Adsorption von Lithium direkt am Leitungsbandminimum. Die Lage des Fermi-niveaus in der Bandlücke ist also nicht nur auf der Oberfläche ohne Lithium sondern auch zumindest bis zu einer Bedeckung von 0,4 vom Typ der Volumendotierung abhängig.

Auch die Form der Photoemissionsspektren am **Valenzbandmaximum** ist zwischen p- und n-dotierten Proben verschieden. In Abbildung 6.11 sind Spektren dieses Bereichs dargestellt. In den Spektren p-dotierter Proben wird nur diffuse Emission aus der Bandlücke beobachtet, aus der sich bei einer Lithiumbedeckung von 4,0 die Fermikante entwickelt. n-dotierte Proben wurden nur bis zu einer Bedeckung von 0,34 untersucht. Im Gegensatz zu p-dotierten Proben wird am Leitungsbandminimum ein Zustand beobachtet. Die Intensität dieses Zustandes nimmt mit der Lithiumbedeckung zu. Lithium wirkt zumindest im Siliciumkristall als Donator. Die Ionisierungsenergie beträgt 30 meV [Wol69]. Vermutlich gibt Lithium auch an der naßchemisch präparierten Oberfläche sein Valenzelektron an das Leitungsband ab und induziert so den im Photoemissionsspektrum beobachteten Zustand. Warum Lithium diesen Zustand an p-dotierten Proben nicht induziert, ist bisher nicht verstanden. Da im Kernspinrelaxationsexperiment zwischen n- und p-dotierten Kristallen kein Unterschied festzustellen ist (s. Abschnitt 6.5), sind die Elektronen dieses Zustandes wahrscheinlich stark lokalisiert. Denn delokalisierte Elektronen würden die Relaxationsrate durch Fermi-Kontaktwechselwirkung erhöhen.

Bei einer Kaliumbedeckung von 0,1 auf der *in situ* bei 670 K mit Wasserstoff belegten Si(111) Oberfläche wird sogar ein Sprung des Fermi-niveaus bis auf 0,26 eV über das Leitungsbandminimum beobachtet [GTI98]. Mit steigender Kaliumbedeckung verschiebt

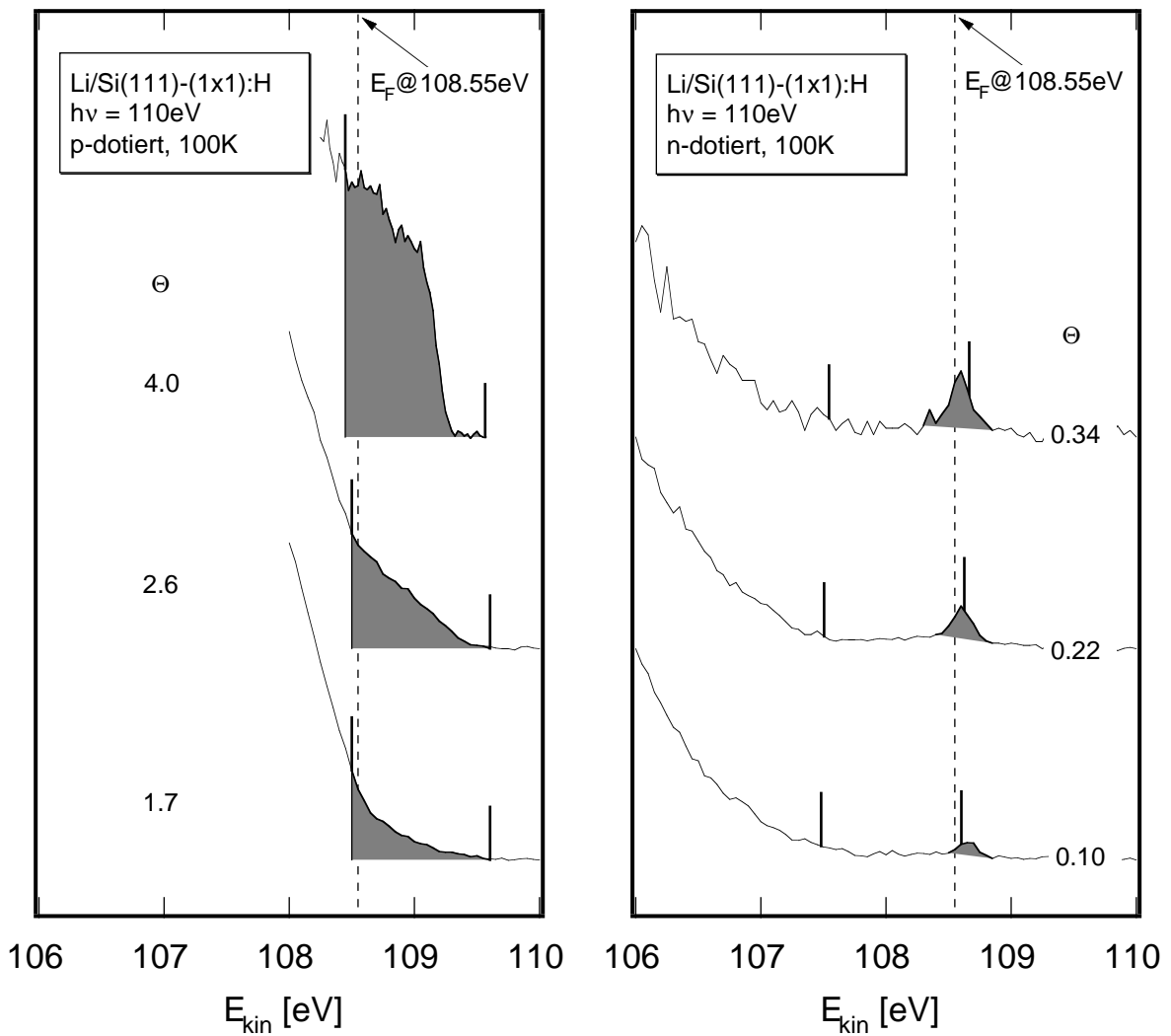


Abbildung 6.11: Photoemissionsspektren des Bereichs um das Valenzbandmaximum an der Si(111)-(1×1):H Oberfläche bei verschiedenen Lithiumbedeckungen. Die Spektren wurden mit dem Scienta-Analysator aufgenommen. Links sind die Spektren p-dotierter Proben und rechts die Spektren einer n-dotierten Probe dargestellt. Die Position des Valenzbandmaximums und des Leitungsbandminimums ist in jedem Spektrum durch senkrechte Striche markiert.

sich das Fermi-niveau wieder in Richtung des Leitungsbandes zurück und liegt bei $\Theta = 1$ entsprechend der Volumendotierung knapp unterhalb des Leitungsbandminimums. Die Autoren erklären den Sprung des Fermi-niveaus über das Leitungsbandminimum hinaus mit einem großen Ladungstransfer von den Adsorbatatomen zum Substrat. Bei höheren Bedeckungen führt die Wechselwirkung der elektrischen Oberflächendipole, die von den Kaliumatomen induziert werden, zur gegenseitigen Depolarisation und damit zur Verschiebung des Fermi-niveaus in Richtung des Leitungsbandes. Möglicherweise verhält sich das

Ferminiveau bei Lithiumadsorption auf der naßchemisch präparierten n-dotierten Proben so ähnlich und liegt bei höheren Bedeckungen wie bei p-dotierten Proben nur etwa 0,2 eV unter dem Leitungsbandminimum. Die gegenüber Kalium geringere Polarisierbarkeit von Lithium kann erklären, warum nur ein kleinerer Sprung beobachtet wird.

Si 2*p*- und Li 1*s*-Rumpfniveau

In Abbildung 6.12 sind Si 2*p*- und Li 1*s*-Rumpfniveauspektren für verschiedene Lithiumbedeckungen dargestellt. Um die Verschiebung aufgrund der Änderung der Bandverbiegung zu beseitigen, sind die Daten relativ zur Volumenkomponente des Si 2*p*_{3/2} Zustandes aufgetragen. Die Si 2*p*-Spektren sind so dargestellt, dass die Peakmaxima denselben Abstand zum Untergrund haben. Da es zwischen dem Li 1*s*-Rumpfniveau und dem Valenzband keine weiteren Strukturen im Photoemissionsspektrum gibt, wurden die Li 1*s*-Spektren in guter Näherung so normiert, dass der Untergrund rechts des Rumpfniveaus in allen Spektren gleich groß ist.

Eine Linienformanalyse ergibt, dass sich das **Li 1*s*-Rumpfniveau** aus bis zu drei Komponenten, in Abbildung 6.12 mit L₁, L₂ und L₃ bezeichnet, zusammensetzt. Bis zu einer Bedeckung von 1,0 enthalten die Spektren nur die Komponente L₁. Da diese Komponente symmetrisch ist, werden die Li 1*s*-Lochzustände in einer halbleitenden Umgebung abgeschirmt (s. Abschnitt 3.2). Das Maximum von L₁ verschiebt sich mit zunehmender Bedeckung zu höheren kinetischen Energien, d.h. zu kleineren Bindungsenergien. Da Lithium mit 1,0 eine kleinere Elektronegativität als Silicium (1,9) und Wasserstoff (2,2) hat, kommt es zu einem Ladungstransfer von den Lithiumatomen zum Substrat. Jedes Lithiumatom bildet mit dem Substrat einen Dipol. Dadurch sind die Elektronen im Li 1*s*-Zustand schlechter von der positiven Ladung des Kerns abgeschirmt und somit stärker gebunden. Mit steigender Bedeckung kommt es zur Wechselwirkung zwischen den Lithium-induzierten Dipolen und zur gegenseitigen Schwächung. Dadurch wird der Ladungstransfer je Lithiumatom kleiner und die Rumpfniveaulinie verschiebt sich zu kleineren Bindungsenergien.

Ab einer Lithiumbedeckung von 1,4 werden zusätzlich zwei asymmetrische Komponenten, L₂ und L₃, bei kleineren Bindungsenergien induziert. Der Asymmetrieparameter beträgt jeweils $\alpha = 0, 2$. Hier handelt es sich, wie in Abschnitt 3.2 erläutert, um Lithiumatome, die sich in einer metallischen Umgebung befinden. In den Valenzbandspektren hat sich bei dieser Bedeckung zwar noch keine Fermikante ausgebildet, doch ist die diffuse Emission aus der Bandlücke, aus der sich die Fermikante entwickelt, schon deutlich zu sehen.

Mit steigender Bedeckung und der sich ausbildenden metallischen Lithiumschicht wird die Intensität der asymmetrischen Komponenten größer, während die Intensität der L₁-Komponente, die den an das halbleitende Substrat gebundenen Lithiumatomen zuzuordnen ist, aufgrund des Anwachsens der darüberliegenden Lithiumschicht abnimmt. Bis zu einer Bedeckung von 2,8 ist die Intensität von L₂ größer als die von L₃. Da im Spektrum mit der höchsten Bedeckung die Intensität von L₂ kleiner als die von L₃ ist, handelt es sich bei L₃ sehr wahrscheinlich um eine Volumenkomponente und bei L₂ um eine Oberflächenkomponente. Bei $\Theta = 6$ beträgt die Verschiebung zwischen beiden Komponenten 620 meV.

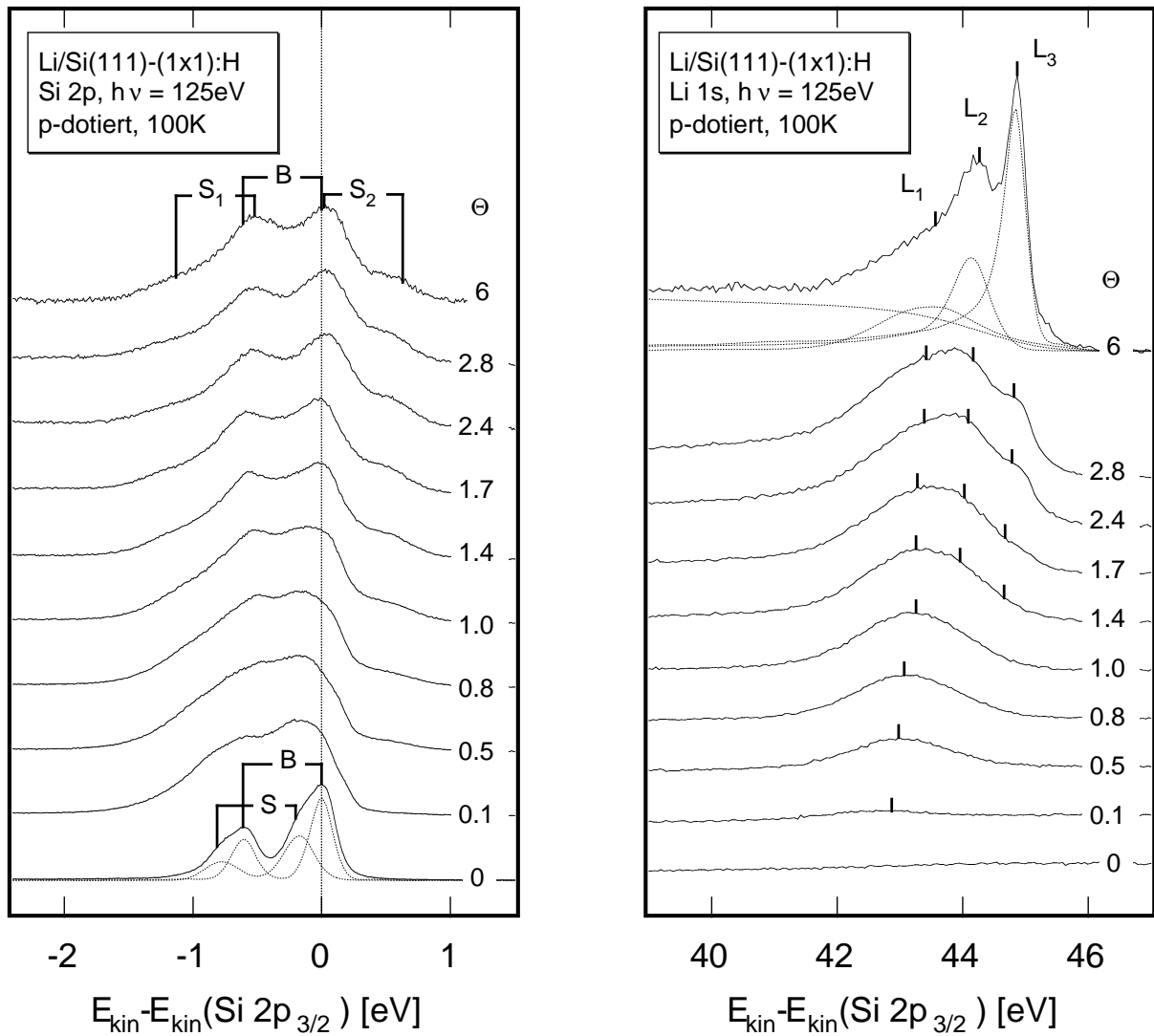


Abbildung 6.12: Si $2p$ - und Li $1s$ -Rumpfniveauspektren gemessen an der Si(111)-(1×1):H Oberfläche mit verschiedenen Lithiumbedeckungen Θ . Die Positionen der Komponenten des Li $1s$ Rumpfniveaus L_1 , L_2 und L_3 , die sich aus einer Linienformanalyse ergeben, sind eingezeichnet. Für das Spektrum mit $\Theta = 6$ sind die 3 Komponenten einzeln dargestellt. Eine konsistente Linienformanalyse der Si $2p$ -Spektren war nicht möglich. Die beiden Hauptkomponenten der Oberfläche ohne Lithium sind eingezeichnet [HGT⁺93, Has94]. Jede Komponente des Si $2p$ -Rumpfniveaus besteht aufgrund der Spin-Bahn-Aufspaltung aus einer $2p_{1/2}$ - und einer $2p_{3/2}$ -Linie mit etwa der doppelten Intensität. Die Spin-Bahn-Aufspaltung beträgt 608 meV.

An einer Lithium (110) Oberfläche wurde mit 530 meV eine etwas kleinere Verschiebung zwischen der Volumen- und Oberflächenkomponente sowie mit 0, $30 \pm 0,02$ ein größerer Asymmetrieparameter der Oberflächenkomponente gemessen [WRC92]. Der Asymmetrieparameter der Volumenkomponente ist mit $0,22 \pm 0,01$ gleich dem des Systems

Li/Si(111)-(1×1):H. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um eine chemische Verschiebung durch Wasserstoff. Denn bereits die in Abschnitt 6.4.1 vorgestellten TPD-Messungen wiesen darauf hin, dass zumindest ein Teil des Wasserstoffs aus der Lithium-Silicium-Grenzfläche verdrängt und entweder in oder auf der Lithiumschicht gebunden wird. Wäre Wasserstoff auf der Lithiumschicht gebunden, käme es aufgrund der höheren Elektronegativität von Wasserstoff zu einer Verschiebung der Li 1s-Oberflächenkomponente zu höheren Bindungsenergien und damit zu dem beobachteten größeren Abstand zur Volumenkomponente.

Das **Si 2p-Rumpfniveau** der Oberfläche ohne Lithium enthält im wesentlichen zwei um etwa 200 meV gegeneinander verschobene Komponenten. Die Komponente bei höherer kinetischer Energie, in Abbildung 6.12 mit B bezeichnet, wird der Emission aus dem Volumen zugeordnet. Bei der anderen Komponente (S) handelt es sich wahrscheinlich nicht nur um einen Beitrag der Siliciumatome, an die ein Wasserstoffatom gebunden ist, wie von Hricovini und Mitarbeitern vorgeschlagen [HGT⁺93], sondern um einen Beitrag aller Atome der ersten Doppellage [Has94].

Eine konsistente Linienformanalyse aller Si 2p-Spektren war nicht möglich. Schon bei einer Lithiumbedeckung von 0,1, bei der sich die Form des Valenzbandspektrums gegenüber der Oberfläche ohne Lithium noch nicht geändert hat, ist das Minimum zwischen den $p_{1/2}$ - und den $p_{3/2}$ -Linien fast vollständig aufgefüllt. Mit zunehmender Lithiumbedeckung werden die Strukturen in den Spektren wieder schärfer. Ab einer Bedeckung von 1,4 ändert sich die Form der Spektren kaum noch. Dies passt sehr gut zu dem Auftreten der metallischen Komponenten im Li 1s-Rumpfniveau und des Multilagenpeaks in den TPD-Spektren, denn beide deuten auf die Ausbildung der zweiten Lithiumatomlage hin, von der nur eine kleine Wechselwirkung mit dem Siliciumsubstrat zu erwarten ist.

Komponente	Li/Si(111)-(1×1):H	K/Si(111)-(1×1):H
	Verschiebung zur Si 2p _{3/2} -Volumenkomponente [meV]	
S ₁	-520	-470
S ₂	+630	+580
	relative Intensität	
B	0,44	0,46
S ₁	0,35	0,37
S ₂	0,21	0,17

Tabelle 6.2: Relative Intensitäten und Verschiebungen der Rumpfniveauelementen für Li/Si(111)-(1×1):H und K/Si(111)-(1×1):H.

Neben der Volumenkomponente sind in den Si 2p-Spektren ab $\Theta = 1,4$ zwei weitere Komponenten S₁ und S₂ bei -520 meV bzw. +630 meV deutlich zu erkennen. Die Spektren sind fast identisch mit denen, die man bei Kaliumadsorption auf der bei 670 K mit Was-

serstoff belegten Si(111) Oberfläche erhält [GTI98]. Wie in Tabelle 6.2 zusammengestellt, ergeben sich sowohl ähnliche Verschiebungen der Oberflächenkomponenten als auch fast dieselben relativen Intensitäten. Aufgrund der kleineren Elektronegativität von Lithium bzw. Kalium lässt sich nur die Verschiebung von S_2 verstehen. Da Wasserstoff eine größere Elektronegativität als Silicium hat, könnte S_1 den Siliciumatomen zugeordnet werden, an die noch Wasserstoff gebunden ist.

An der Si(111)-(7×7) Oberfläche werden bei Raumtemperatur, wie bereits in Kapitel 4 erwähnt, vier etwa äquidistante Komponenten beobachtet, die LiSi , Li_2Si , Li_3Si und Li_4Si zugeordnet werden [GLPF93]. Dabei steigt die Verschiebung relativ zur Volumenkomponekte mit der Zahl der an Silicium gebundenen Lithiumatome von +430 meV auf +760 meV, +1170 meV und +1610 meV an. An der naßchemisch präparierten Oberflächen wird dagegen nur eine durch Lithium verschobene Komponente (S_2) beobachtet, so dass eine Bildung von Lithiumsiliciden unterschiedlichster Stöchiometrie ausgeschlossen werden kann.

Die Verschiebung von S_2 ist um 200 meV größer als die der Li–Si Verbindungen an der Si(111)-(7×7) Oberfläche. Auch die Verschiebung von S_1 ist 320 meV größer als die von S. Die gegenüber den nur mit Lithium bzw. nur mit Wasserstoff belegten Si(111) Oberflächen größeren chemischen Verschiebungen von S_2 bzw. S_1 können im Bild der Adsorbat-induzierten Oberflächendipole verstanden werden. Wenn die Oberfläche nur mit einem Adsorbat belegt ist, sind die Felder der Oberflächendipole immer so gerichtet, dass sich die Dipole gegenseitig schwächen. Es kommt zu einer teilweisen Depolarisation und damit auch zu geringeren chemischen Verschiebungen in den Rumpfniveauspektren. Die Felder der von den Verbindungen H–Si und Li–Si induzierten Dipole sind wegen der Elektronegativitäten so gerichtet, dass sich die Dipole stärken. Dadurch werden die chemischen Verschiebungen größer.

In diesem Modell kann auch die Entwicklung der Rumpfniveauspektren verstanden werden. Während die Intensität der den Li–Si Verbindungen zugeordneten Komponente S_2 mit steigender Lithiumbedeckung zunimmt, wird die Intensität der den H–Si Verbindungen zugeordneten Komponente S_2 kleiner. Bildet bei kleinen Bedeckungen fast jedes Lithiumatom eine Li–Si Verbindung, ist schon ab $\Theta = 1/6$ fast jede H–Si Verbindung einer Li–Si Verbindung benachbart. Dadurch verschiebt sich die Wasserstoff-induzierte Komponente schon bei $\Theta = 0,1$ zu niedrigeren kinetischen Energien und das Spektrum wird in diesem Energiebereich im Gegensatz zu höheren kinetischen Energien breit.

Mit dieser Interpretation lassen sich auch die in Abschnitt 6.4.1 vorgestellten TPD-Messungen erklären. Wie dort gezeigt, nimmt die Menge des in β_1 und β_2 desorbierenden Wasserstoffs mit steigender Lithiumbedeckung zuerst schnell und dann immer langsamer ab. Dies bedeutet, dass bei kleinen Lithiumbedeckungen adsorbierende Lithiumatome mit großer Wahrscheinlichkeit H–Si Verbindungen aufbrechen und selbst an Silicium binden. Die Oberflächendipole der Li–Si Verbindungen sind so gerichtet, dass sie benachbarte Wasserstoff-induzierte Dipole stärken, d.h. die H–Si Verbindungen werden mehr polarisiert und die Bindungen gestärkt. Damit können mit zunehmender Lithiumbedeckung immer weniger H–Si Verbindungen aufgebrochen werden.

Ordnet man S_1 H–Si und S_2 Li–Si Verbindungen zu, ergibt sich aus den relativen Intensitäten der beiden Komponenten, dass ab einer Lithiumbedeckung von 1,4 etwa 40 % der H–Si Bindungen aufgebrochen und durch Li–Si Verbindungen ersetzt sind.

6.5 Ein Lithium-induzierter Metall-Halbleiter-Übergang

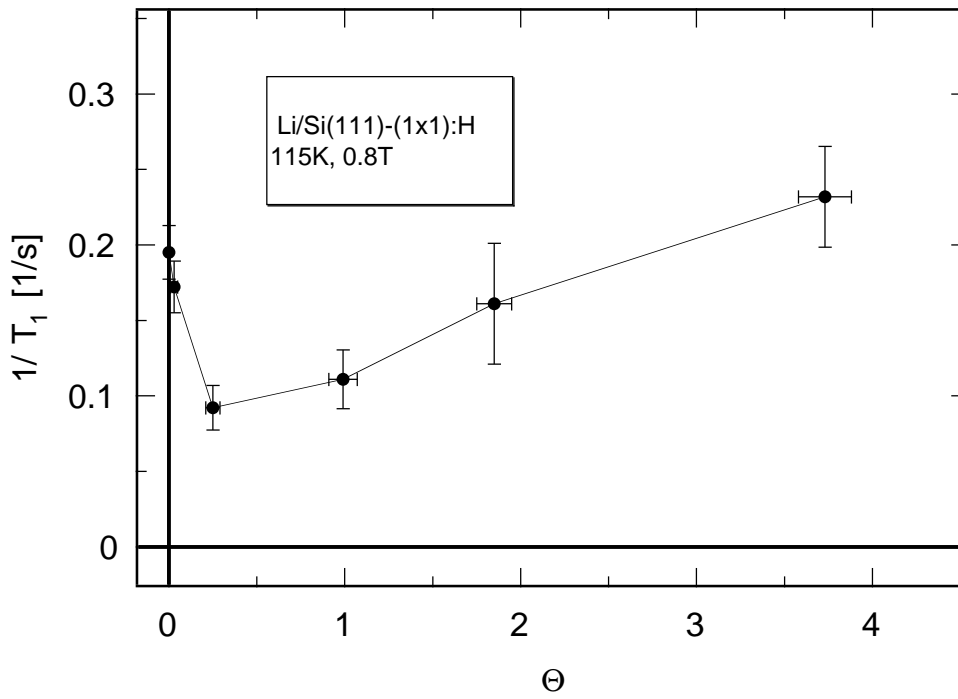


Abbildung 6.13: Relaxationsraten der Si(111)-(1×1):H Oberfläche als Funktion der Lithiumbedeckung.

In Abbildung 6.13 ist die an der naßchemisch präparierten Si(111)-(1×1):H Oberfläche in Abhängigkeit der Lithiumbedeckung gemessene Relaxationsrate aufgetragen. Die Relaxationsrate fällt von der Oberfläche ohne Lithium ausgehend bis zu einer Bedeckung von 0,25 von etwa $0,2 \text{ s}^{-1}$ auf $0,1 \text{ s}^{-1}$ ab und steigt danach bis $\Theta = 4$ wieder stetig auf $0,25 \text{ s}^{-1}$ an. Bei allen Bedeckungen ergaben sich keine Unterschiede zwischen p- und n-dotierten Proben. Daher könnte es sich bei der nur an n-dotierten Proben durch Lithium induzierten Zustandsdichte am Leitungsbandminimum um einen lokalisierten Zustand handeln. Denn ein delokalisierte Zustand sollte zu einer Erhöhung der Relaxationsrate führen. Denkbar wäre aber auch, dass delokalisierte Elektronen vorliegen, die es auch bei p-dotierten Proben gibt. Dort aber mit Photoemission nicht beobachtet werden können, weil sich das Fermi-niveau innerhalb der Bandlücke befindet.

Um diffusive Relaxation zu vermeiden, wurde mit 115 K bei einer möglichst tiefen Temperatur und mit 0,8 T bei einem möglichst hohen Magnetfeld gemessen. Für die Oberfläche ohne Lithium wurde bereits gezeigt, dass keine Relaxation durch Diffusion vorliegt. Bei diffusiver Relaxation sollte die Relaxationsrate proportional zu $1/B^2$ sein. Die in Abbildung 6.14 aufgetragenen Daten für $\Theta = 0,25$ weichen eindeutig von dieser

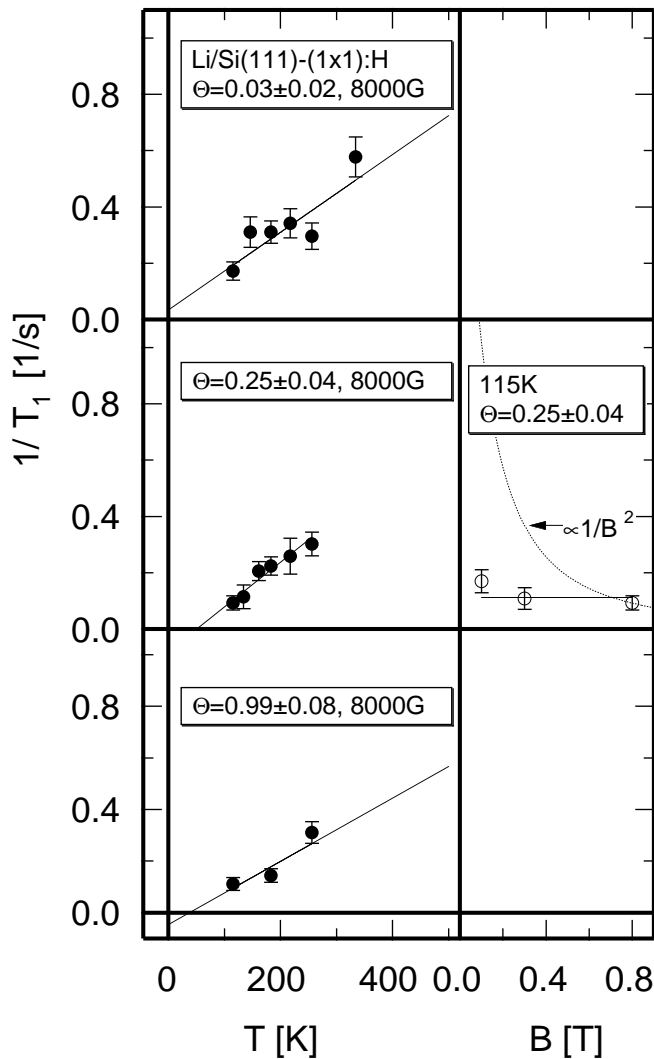


Abbildung 6.14: Relaxationsraten für das System Li/Si(111)-(1×1):H als Funktion der Temperatur und des Magnetfeldes für verschiedene Bedeckungen. Die Anpassung einer Geraden an die in Abhängigkeit der Temperatur gemessenen Daten soll zeigen, ob Korringarelaxation vorliegt. Für $\Theta = 0,25$ stellt die Kurve mit $1/T_1 \propto 1/B^2$ die Anpassung des Modells zur Relaxation durch Diffusion an den Datenpunkt bei dem höchsten Magnetfeld dar.

Abhängigkeit ab und sind mit einer Konstanten vereinbar. Bei anderen Bedeckungen wurde zwar keine Magnetfeldvariation vorgenommen, doch ist die bei Bedeckungen von 0,03, 0,25 und 0,99 gemessene Temperaturabhängigkeit, wie auf der Oberfläche ohne Lithium, mit einer Ursprungsgeraden verträglich. Die Ergebnisse der Anpassung einer Geraden sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst. Somit können die Daten im gesamten Bedeckungsbereich als Relaxation durch Fermi-Kontaktwechselwirkung interpretiert werden.

Geht man davon aus, dass auf der Oberfläche ohne Lithium Relaxation durch freie Ladungsträger im Valenz- oder Leitungsband vorliegt, lässt sich die Abnahme der Relaxationsrate bis zu einer Bedeckung von 0,25 durch zwei verschiedene Effekte erklären.

Die TPD- und Photoemissionsmessungen zeigten, dass sich vermutlich mit steigender Bedeckung der von Lithium bevorzugte Adsorptionsplatz ändert. Während Lithium bei kleinen Bedeckungen bevorzugt H-Si Bindungen aufbricht und selbst an Silicium bindet, adsorbiert es bei höheren Bedeckungen hauptsächlich ohne Wasserstoff zu verdrängen. Wie sehr sich die Fermi-Kontaktwechselwirkung für diese beiden Adsorptionsplätze unterscheidet, ist nicht klar. Bei Wechselwirkung mit freien Ladungsträgern im Valenz- oder

Θ	$1000 \cdot m \text{ [s}^{-1}\text{K}^{-1}\text{]}$	$b \text{ [s}^{-1}\text{]}$
$0,03 \pm 0,02$	$1,4 \pm 0,3$	$0,03 \pm 0,06$
$0,25 \pm 0,04$	$1,6 \pm 0,3$	$-0,08 \pm 0,05$
$0,99 \pm 0,08$	$1,2 \pm 0,3$	$-0,05 \pm 0,06$

Tabelle 6.3: Ergebnisse der Anpassungen einer Geraden ($m \cdot T + b$) an die temperaturabhängig gemessenen Relaxationsraten in Abbildung 6.14.

Leitungsband wäre denkbar, dass die Relaxationsrate höher ist, wenn Lithium direkt an das Substrat bindet und Wasserstoff verdrängt. Dieser Mechanismus alleine würde dann zu einer Abnahme der Relaxationsrate mit steigender Lithiumbedeckung führen.

Die Abnahme der Relaxationsrate bis zu einer Bedeckung von 0,25 kann aber auch aufgrund der Änderung der Bandverbiegung verstanden werden, wenn es sich bei den freien Ladungsträgern, die zur Kernspinrelaxation führen um Elektronen handelt, die zum Beispiel durch die Ionisierung von db -Zuständen erzeugt werden. In diesem Bedeckungsbereich verschiebt sich das Ferminiveau sowohl an p- als auch an n-dotierten Proben in Richtung des Leitungsbandminimums. Bei dieser Bandverbiegung wandern die Elektronen in das Volumen und die Löcher bleiben an der Oberfläche. Dadurch würde sich die Relaxationsrate ebenfalls wie beobachtet verringern.

Der folgende Anstieg der Relaxationsrate lässt sich wie beim System Li/Si(111)-(7×7) als Fermi-Kontaktwechselwirkung mit den Elektronen in Zuständen der sich entwickelnden Fermikante verstehen. Denn an beiden Oberflächen nimmt die diffuse Emission aus der Bandlücke und damit auch die Zustandsdichte am Ferminiveau mit der Bedeckung zu. Allerdings hat die lokale elektronische Zustandsdichte auf der naßchemisch präparierten Oberfläche selbst bei einer Bedeckung von 3,7 mit $(0,17 \pm 0,01) \text{ eV}^{-1}\text{Å}^{-3}$ noch nicht den Wert einer geschlossenen Lithiumschicht von $(0,21 \pm 0,02) \text{ eV}^{-1}\text{Å}^{-3}$ erreicht. Vermutlich wird die Zustandsdichte durch Wasserstoff verringert, der auf der Lithiumschicht adsorbiert ist. Hinweise auf dieses Verhalten ergaben sich schon aus den TPD-Messungen und den Photoemissionsmessungen am Li 1s-Rumpfniveau.

Kapitel 7

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden (7×7) rekonstruierte und naßchemisch präparierte Si(111) Oberflächen sowie dünne Lithiumschichten auf diesen Oberflächen untersucht. Neben Kernspinrelaxationsexperimenten wurden hauptsächlich TPD- und Photoemissionsmessungen durchgeführt.

Bei Korringarelaxation ist die Relaxationsrate proportional zur Temperatur. Der Mechanismus liegt nur dann vor, wenn die lokale elektronische Zustandsdichte auf einer Skala der Größe $k_B T$ betrachtet am Ferminiveau schwach energieabhängig ist. Ist diese Voraussetzung nicht erfüllt, wird die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate nicht nur vom Wert der lokalen elektronischen Zustandsdichte am Ferminiveau, sondern von der Energieabhängigkeit der Zustandsdichte in einem Intervall der Breite $k_B T$ um das Ferminiveau bestimmt. Insofern bietet die β -NMR an Oberflächen die Möglichkeit, eine zur Photoemission und zur inversen Photoemission komplementäre Spektroskopie zu betreiben.

Die an der metallischen Si(111)- (7×7) Oberfläche gemessenen Relaxationsraten sind nicht proportional zur Temperatur. Es konnte ein Modell aufgestellt werden, das auf den oben kurz wiederholten Überlegungen basiert und die Daten gut wiedergibt. Das Modell erklärt auch, warum die Raten in etwa so groß sind wie an Oberflächen metallischer Substrate, obwohl die Zahl der freien Elektronen viel geringer ist. Demnach wird die zwischen 100 K und 300 K konstante Relaxationsrate von einem weniger als 20 meV breiten Band am Ferminiveau bestimmt.

Die Si(111)- (7×7) Oberfläche wird bei Adsorption von Lithium im Submonolagenbereich halbleitend. Dieser Metall-Halbleiter-Übergang und die Metallisierung der Lithiumschicht bei höheren Bedeckungen beeinflussen die Relaxationsraten entscheidend. Der mit dem Metall-Halbleiter-Übergang verbundene Anstieg der Relaxationsrate bis zu einer Bedeckung von 0,1 kann ausgehend von dem Modell für die Oberfläche ohne Lithium mit einer Verringerung der Breite des schmalen Bandes am Ferminiveau erklärt werden. Das schmale Band kann wahrscheinlich den zentralen Adatomen zugeordnet werden, an denen Lithium in diesem Bedeckungsbereich bevorzugt adsorbiert. Denn am Maximum der Relaxationsrate ist die Zahl der Lithiumatome gleich der Zahl der zentralen Adatome. Nach dem Maximum fällt die Relaxationsrate bis $\Theta = 1,15$ stetig ab. Hier adsorbiert Lithium wahrscheinlich an Adatomen und Restatomen. Dadurch nimmt die im Photoemissionsexperiment beobachtete Intensität des Oberflächenzustandes, der das Ferminiveau pinnt, und die Relaxationsrate ab. Bei $\Theta = 1,15$ ist die Relaxationsrate mit Null verträglich.

Ab etwa dieser Bedeckung ist der Oberflächenzustand verschwunden und es tritt diffuse Emission aus der Bandlücke auf. Dadurch springt das Ferminiveau vermutlich aus der Nähe des Valenzbandmaximums ungefähr an die Position, an der sich die Fermikante entwickelt. Somit wird die Zustandsdichte am Ferminiveau und die Relaxationsrate sehr klein. Mit der Metallisierung der Lithiumschicht bei steigender Bedeckung geht die Ausbildung Fermikante und damit ein Anstieg der Relaxationsrate einher. Bei $\Theta = 4$ hat die lokale elektronische Zustandsdichte am Ferminiveau den Wert erreicht, der für dicke Lithiumschichten auf Ru(001) und für Lithium in Lithium gemessen wurde.

TPD-Spektren des Systems Li/Si(111)-(7×7) enthalten neben dem Lithiummultilagenpeak zwei Peaks bei Restbedeckungen im Submonolagenbereich. Die Analyse mehrerer TPD-Spektren mit verschiedenen Anfangsbedeckungen ergab für einen dieser beiden Peaks Desorption der Ordnung Eins. Das ist das im Submonolagenbereich typische Verhalten. Mit dem zweiten Peak ist ein Übergang von der Lithium-stabilisierten (3×1) Phase zur (7×7) Phase verbunden. Die für diesen Peak bestimmte Desorption der Ordnung Null ist mit den Ergebnissen von STM-Untersuchungen konsistent. Diese Untersuchungen zeigen, dass die (3×1) Domänen während der Desorption vorzugsweise in einer Richtung kleiner werden.

Aus einer Abschätzung ergab sich für die Lithiumbedeckung der TPD-Monolage 1,20 und für den zweiten Peak im Submonolagenbereich 0,32. In den zur Zeit am meisten favorisierten Modellen der (3×1) Struktur ist die Zahl der Lithiumatome je Einheitsmasche ganzzahlig. Somit stützen die TPD-Untersuchungen eindeutig die Modelle, denen eine Bedeckung von 1/3 zugrunde liegt.

Die naßchemische Präparation der Si(111)-(1×1):H Oberfläche wurde mit LEED, AFM, TPD, ITS, AES, $\Delta\Phi$ und Photoemission sehr ausführlich überprüft. Die Kernspinrelaxationsrate ist für p-, n- und n⁺-dotierte Proben proportional zur Temperatur. Für die metallische n⁺-dotierte Probe kann dieses Verhalten als Korringarelaxation interpretiert werden. Welcher Relaxationsmechanismus bei den anderen Proben vorliegt, ist noch nicht eindeutig geklärt. Wahrscheinlich handelt es sich um Fermi-Kontaktwechselwirkung an der freie Ladungsträger im Leitungs- oder Valenzband beteiligt sind, wobei deren Zahl im Bereich von 100 K bis 500 K mit der Temperatur ansteigt. Aufgrund dieses Temperaturverhaltens aber auch aufgrund ihrer nur sehr geringen Konzentration können es nicht die freien Ladungsträger der ionisierten Dotieratome sein.

Mit Si 2p- und Li 1s-Rumpfniveauspektren sowie TPD-Messungen konnte gezeigt werden, dass Lithium bei kleinen Bedeckungen wohl mit großer Wahrscheinlichkeit H-Si Bindungen aufbricht und selbst an Silicium bindet. Mit steigender Bedeckung nimmt die Wahrscheinlichkeit für das Aufbrechen der H-Si Bindungen ab. Dieses bedeckungsabhängige Adsorptionsverhalten kann die Abnahme der Kernspinrelaxationsrate bis zu einer Bedeckung von 0,25 erklären. Ab $\Theta = 0,25$ nimmt die Rate wieder zu. Wie beim System Li/Si(111)-(7×7) steigt parallel dazu die diffuse Emission aus der Bandlücke und damit die Zustandsdichte am Ferminiveau an.

Anhang A

Messung der Probentemperatur

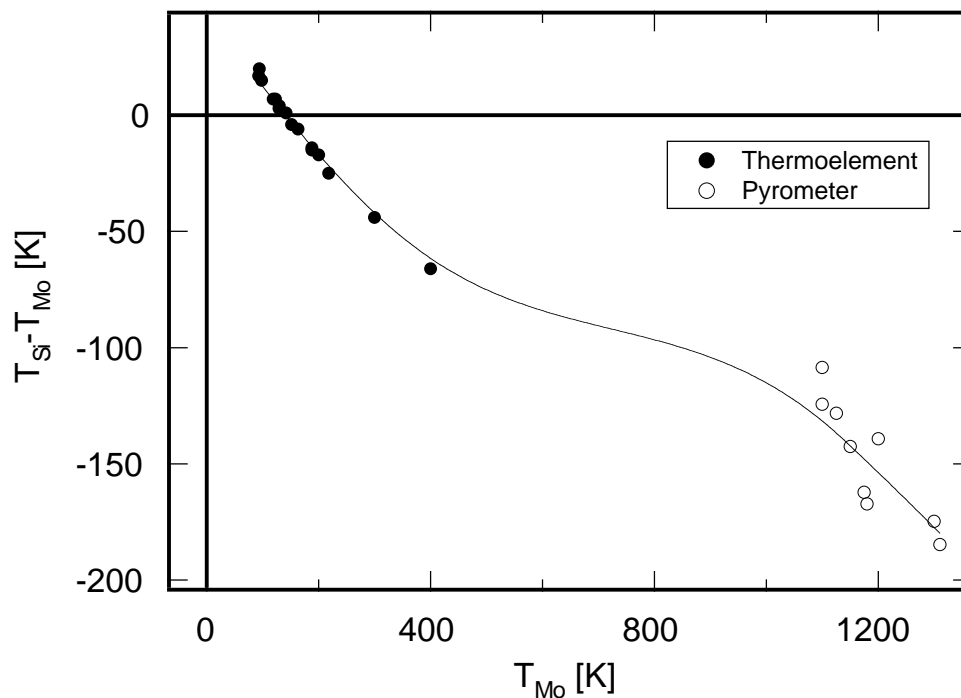


Abbildung A.1: Temperaturdifferenz zwischen Siliciumprobe und Molybdänplättchen. Bei der pyrometrisch ermittelten Probentemperatur wurde die Emission von Silicium und die Transmission des Fensters der Apparatur berücksichtigt.

Die Probentemperatur wurde für die in den Kapiteln 4 und 6 vorgestellten Experimente indirekt über das an die Molybdänplatte angepunktete NiCr/Ni-Thermoelement bestimmt. Zur Messung der in Abbildung A.1 dargestellten Temperaturdifferenz zwischen Probe und Molybdänplatte wurde an eine Probe ein Thermoelement mit Indium angelötet. Mit einem Glühfadenpyrometer wurden höhere Temperaturen gemessen.

Bis $T_{\text{Mo}} = 140$ K ist die Temperatur der Probe größer als die der Molybdänplatte. In diesem Bereich bestimmen die von der Probe absorbierte Strahlungsleistung der Kammerwand (300 K), das sind etwa 0,1 W, und der Wärmeübergang zwischen Probe und Molybdänplättchen sowie den Wolframdrähten die Temperatur. Ab 140 K liegt die Probentemperatur zwischen der Temperatur der Molybdänplatte und der Temperatur der Wolframdrähte. Ab etwa 900 K dominiert nicht mehr die Wärmeleitung sondern die Wärmestrahlung die Leistungsbilanz. Bei $T_{\text{Mo}} = 1200$ K werden etwa 20 W Wärmestrahlung von der Probe absorbiert und etwa genau so viel abgestrahlt.

Anhang B

Der Si(111)- $(7 \times 7) \leftrightarrow („1 \times 1“)$ Phasenübergang

Auf der Si(111)-Oberfläche gibt es zwischen 1110 K und 1140 K einen reversiblen Phasenübergang von der (7×7) in eine „ 1×1 “ Struktur [Lan64]. In diesem Temperaturbereich existieren beide Phasen nebeneinander. Über die geometrische Struktur der Hochtemperaturphase ist relativ wenig bekannt. Vermutlich gibt es ähnlich zur (7×7) Struktur Adatome, die an die Atome der ersten Lage binden und so die Zahl der *dfs* reduzieren [BW81]. Da somit wahrscheinlich kein einfacher Volumenschnitt vorliegt, wird die Schreibweise „ 1×1 “ verwendet.

Die in Abbildung 4.4 dargestellte Relaxationsrate von ${}^6\text{Li}$ ist von dem Phasenübergang $(7 \times 7) \leftrightarrow („1 \times 1“)$ geprägt und kann in einem Modell von H. Kleine auf Grundlage der magnetischen Wechselwirkung durch das Verhalten eines kontinuierlichen Phasenübergangs beschrieben werden [Kle98, KJF]. Die bei 1200 K mit Null verträglichen Relaxationsraten deuten darauf hin, dass auf den „ 1×1 “ Domänen keine Depolarisation stattfindet. Daher handelt es sich bei der Intensität am Ferminiveau, die in Photoemissionsspektren beobachtet wird [Bro99], wahrscheinlich nicht um einen metallischen Zustand. Folglich führt der mit steigender Temperatur zunehmende Flächenanteil der im Gegensatz zur (7×7) Phase wahrscheinlich halbleitenden „ 1×1 “ Phase zum Abfall der Relaxationsrate bis 1100 K. Dann ergibt sich die Relaxationsrate bei Koexistenz beider Phasen aus dem Produkt des Flächenanteils der (7×7) Domänen $O(T, l)$ und der Relaxation durch Fermi-Kontaktwechselwirkung gemäß Gleichung (3.17) auf dieser Phase:

$$\frac{1}{T_1} = O(T, l) \cdot \left(\frac{1}{T_1} \right)_{\text{FK}} . \quad (\text{B.1})$$

Mit Hilfe eines antiferromagnetischen Ising-Modells kann der Flächenanteil der (7×7) Domänen parametrisiert werden. Dabei repräsentieren die beiden Hälften der (7×7) Einheitsmasche mit und ohne Stapelfehler die beiden Spineinstellungen (s. Abbildung B.1). Ein Bereich gilt als geordnet, wenn er nur Nachbarn in der anderen Spineinstellung hat. Die geordneten Bereiche stellen die (7×7) Phase und die ungeordneten die „ 1×1 “ Phase dar. Das Ising-Gitter ist $l \times l$ groß.

Der Flächenanteil der geordneten Bereiche an der Gesamtfläche bezeichnet man als langreichweitige Ordnung $O(T, l)$. Für ein zweidimensionales Ising-Gitter wie dieses lässt

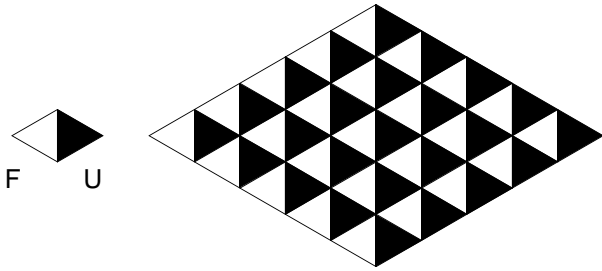


Abbildung B.1: Anordnung der (7×7) Einheitsmaschen. Jede Einheitsmasche besteht aus einer fehlgestapelten (F, *faulted*) und einer nicht fehlgestapelten (U, *unfaulted*) Hälfte.

sich die langreichweitige Ordnung mit einem *finite-size scaling*-Ansatz von Fisher und Barber bestimmen [FB72]:

$$O(T, l) = l^{-1/8} X(\epsilon l) \quad , \quad \epsilon = T/T_c - 1 \quad . \quad (\text{B.2})$$

Dabei bezeichnet T_c die Phasenübergangstemperatur. Eine geeignete Anpassung an die Ergebnisse einer Monte-Carlo-Simulation stellt

$$X(x) = \begin{cases} 1 & x < (1-l)/3, 39 \\ (1-3,39x)^{1/8} & (1-l)/3, 39 \leq x < 0 \\ 1/(1+0,52x) & 0 \leq x \end{cases} \quad (\text{B.3})$$

dar.

Aus Anpassungen dieses Modells und eines Modells für den Peak über der Phasenübergangstemperatur an die ${}^6\text{Li}$ -Daten wurden von H. Kleine die Parameter l und T_c sowie die lokale elektronische Zustandsdichte am Fermienergielevel $\text{LDOS}(E_F, 0)$ bestimmt. Diesen Anpassungen liegt somit für die (7×7) Phase noch Korringarelaxation zugrunde. Doch setzt man in Gleichung (B.1) statt der Korringarelaxation die Relaxationsrate ein, die sich aus dem neuen in Kapitel 4 vorgestellten Modell ergibt, wird, wie in Abbildung 4.4 zu sehen, der Abfall der ${}^6\text{Li}$ -Relaxationsrate bis 1100 K ebenso gut beschrieben. Die Phasenübergangstemperatur T_c und die Gittergröße l wurden der Anpassung von H. Kleine entnommen.

Die Gittergröße l hat auf die Relaxationsrate unterhalb der Phasenübergangstemperatur nur einen sehr kleinen Einfluss, da $O(T, l)$ in diesem Temperaturbereich schwach von l abhängt. l wird vielmehr von der Form des Peaks über der Phasenübergangstemperatur bestimmt. Diese Form ändert sich mit dem Fehlschnitt der untersuchten Proben. Für die Probe mit einem Fehlschnitt von $(0, 5^\circ \pm 0, 5^\circ)$ erhält H. Kleine eine Gittergröße von $l = 100$. Diese Gittergröße entspricht einer Terrassenbreite von $0,3 \mu\text{m}$. Sie liegt damit im Bereich der mit AFM bestimmten Breite.

Die Anpassung liefert für die Phasenübergangstemperatur T_c , die vom Abfall der Relaxationsraten bestimmt wird, 1080 K. Sie ist also etwa 50 K kleiner als die Temperatur, die sich aus LEED-Messungen ergibt. Die Lithiumbedeckung beträgt während den Messungen der ${}^6\text{Li}$ -Relaxationsraten bei 1100 K etwa $5 \cdot 10^{-4}$ ML. Sie könnte, wie es schon für kleine Mengen Sauerstoff beobachtet wurde [TEH⁺95], die Verringerung der Phasenübergangstemperatur verursachen.

Die lokale elektronische Zustandsdichte $\text{LDOS}_{(7 \times 7)}(E_F, 0)$ ergibt sich aus dem Abfall der Relaxationsrate vor der Phasenübergangstemperatur. Sie beträgt $0,28 \text{ eV}^{-1} \text{ \AA}^{-3}$ und ist somit deutlich größer als der von R. Veith an ^8Li -Sondenatomen bei $0,065 \text{ T}$ und $0,130 \text{ T}$ gemessene Wert von $(0,17 \pm 0,01) \text{ eV}^{-1} \text{ \AA}^{-3}$. Diese Diskrepanz war die ursprüngliche Motivation für die in Abschnitt 4.1 vorgestellten Relaxationsmessungen.

Anhang C

Anfangspolarisation

C.1 Anfangspolarisation bei exponentieller Relaxation

Im folgenden ist die Anfangspolarisation der in den Kapiteln 4 und 6 vorgestellten Kernspinrelaxationsmessungen abgebildet. Sie wurde, wie in Abschnitt 2.1.3 erklärt, durch Anpassung einer exponentiellen Relaxation an die Meßphase der Effektspektren bestimmt.

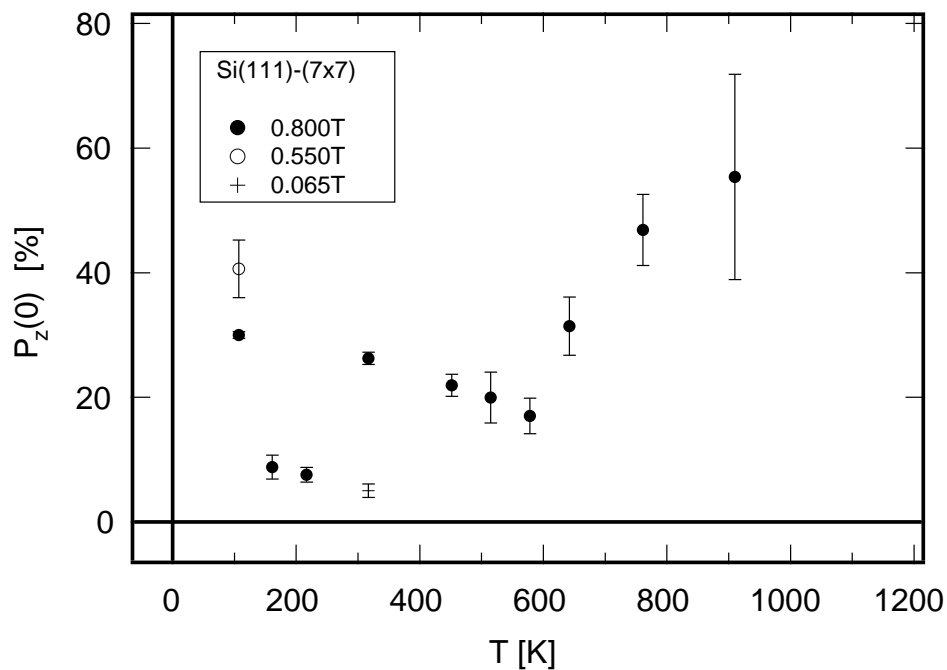


Abbildung C.1: Temperaturabhängigkeit der Anfangspolarisation der Si(111)-(7x7) Oberfläche.

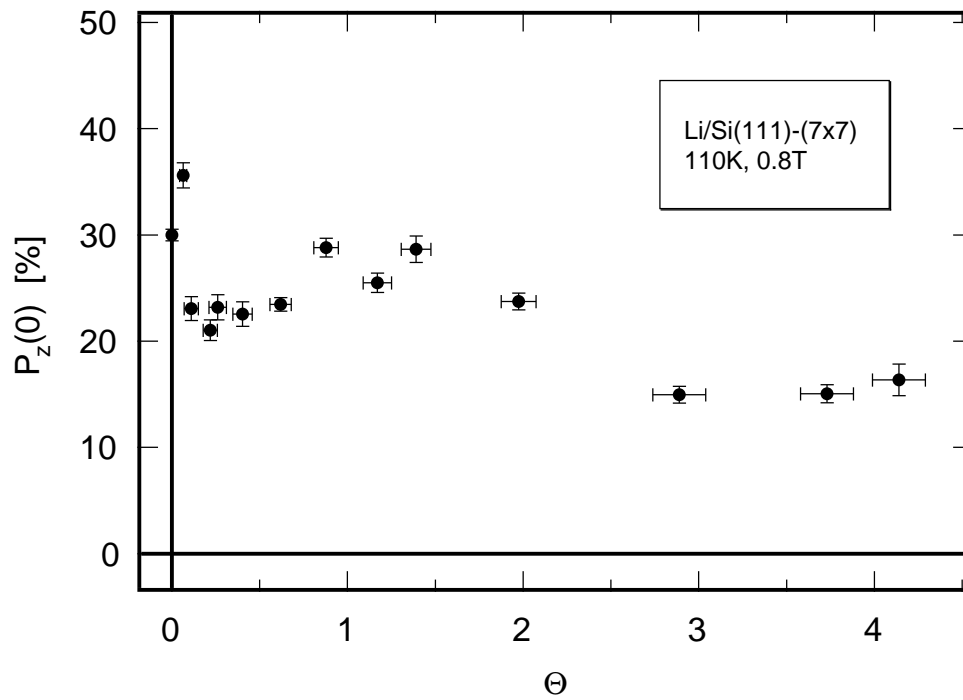


Abbildung C.2: Anfangspolarisation für die Si(111)-(7x7) Oberfläche als Funktion der Lithiumbedeckung.

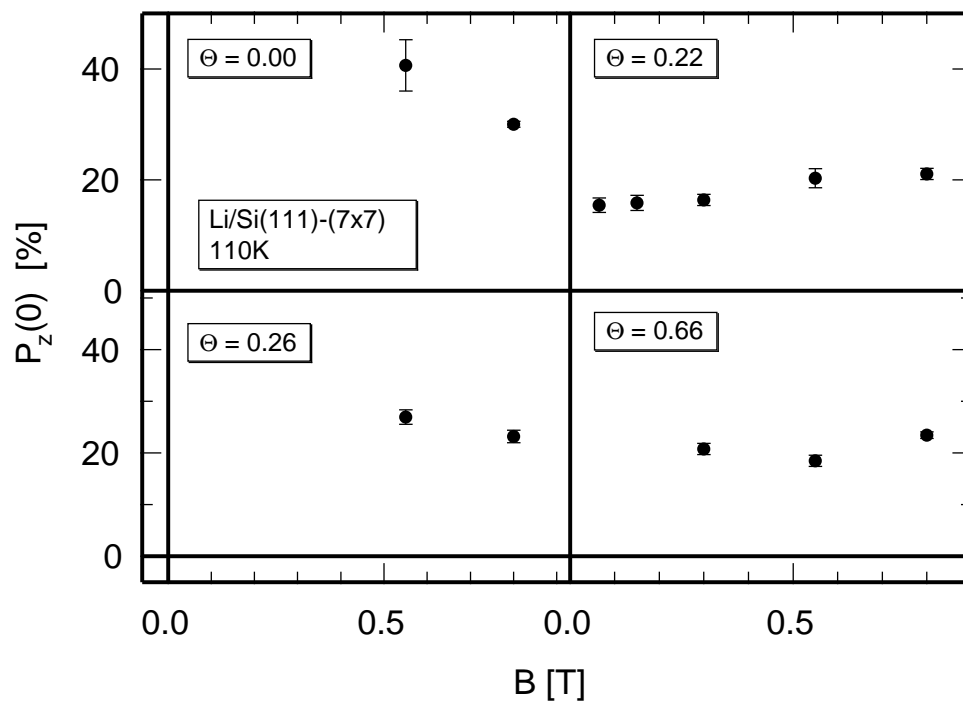


Abbildung C.3: Magnetfeldabhängigkeit der Anfangspolarisation für die Si(111)-(7x7) Oberfläche bei verschiedenen Lithiumbedeckungen.

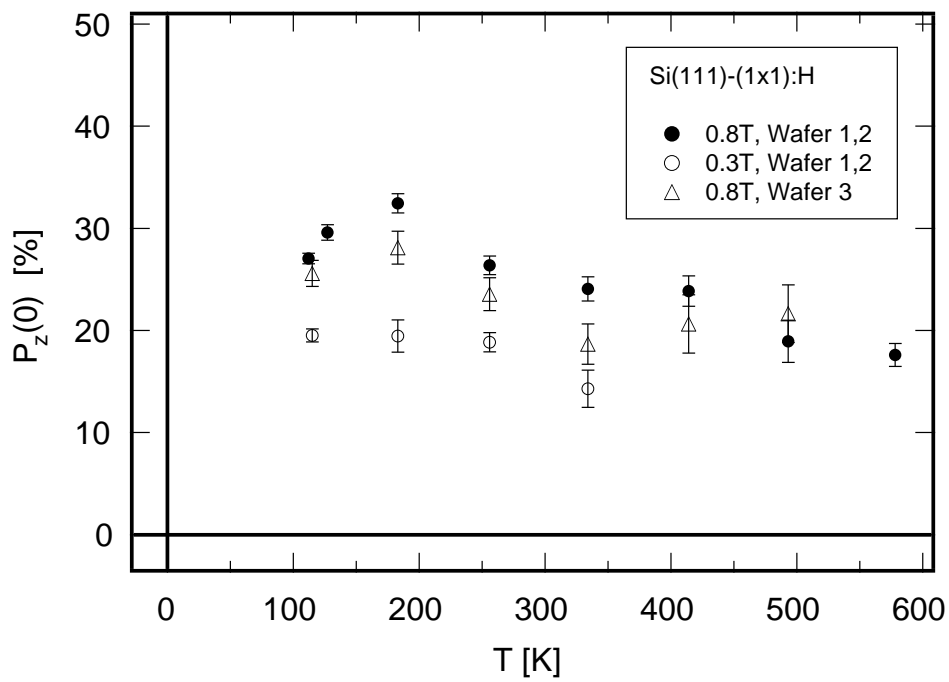


Abbildung C.4: Temperaturabhängigkeit der Anfangspolarisation für die Si(111)-(1×1):H Oberfläche.

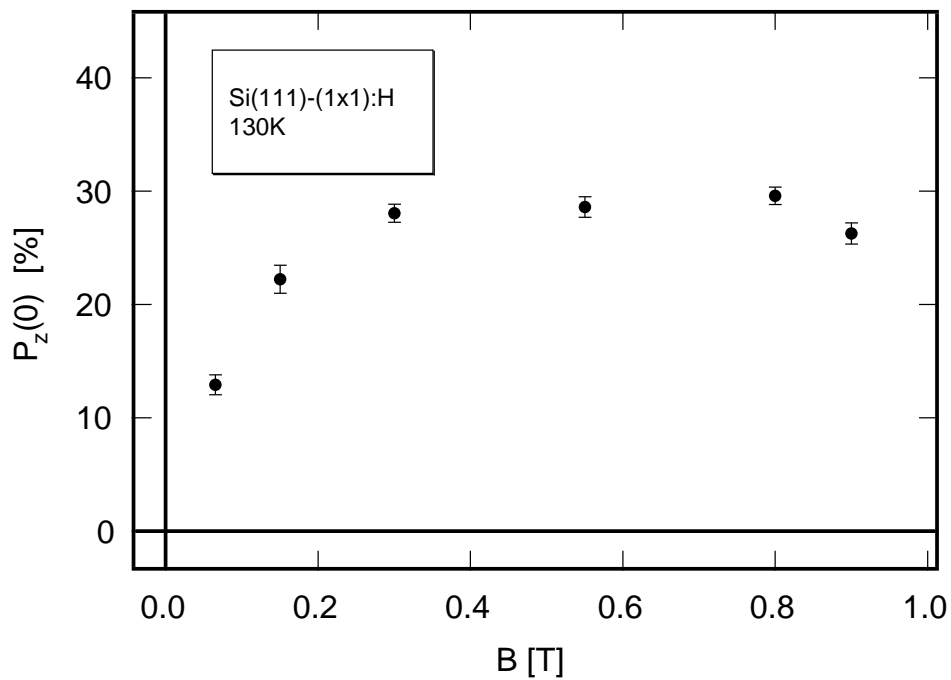


Abbildung C.5: Magnetfeldabhängigkeit der Anfangspolarisation bei 130 K gemessen an der naßchemisch präparierten Si(111)-(1×1):H Oberfläche.

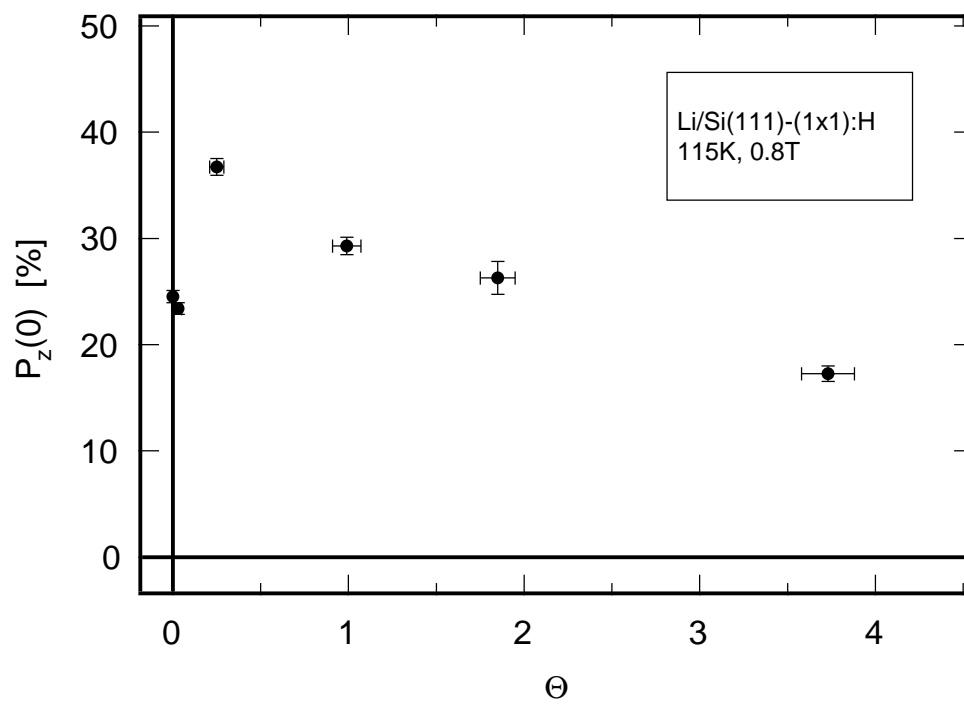


Abbildung C.6: Anfangspolarisation der Si(111)-(1×1):H Oberfläche als Funktion der Lithiumbedeckung.

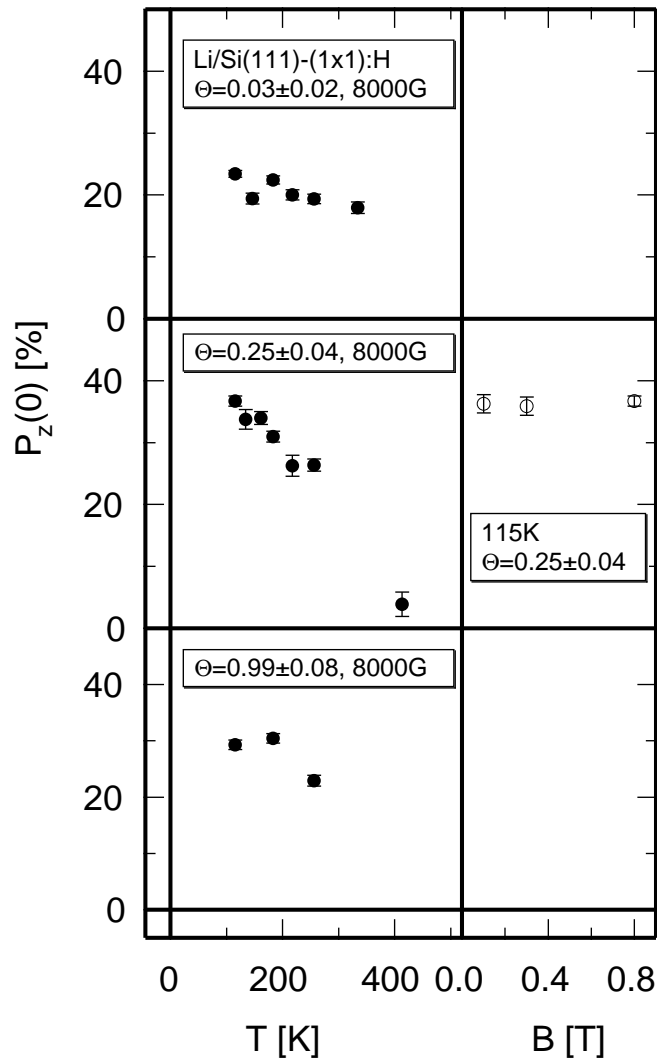


Abbildung C.7: Anfangspolarisation für das System Li/Si(111)-(1×1):H als Funktion der Temperatur und des Magnetfeldes für verschiedene Bedeckungen.

C.2 Anfangspolarisation nicht-exponentieller Relaxation

Fast alle der im vorherigen Abschnitt gezeigten Anfangspolarisationen sind kleiner als die Polarisation des ^8Li -Atomstrahls. Wie in Abschnitt 2.1.3 erläutert, liegt in diesen Fällen keine exponentielle Relaxation vor. In den Effektspektren ist allerdings meist nur in der Aktivierungsphase eine signifikante Abweichung vom exponentiellen Verhalten festzustellen.

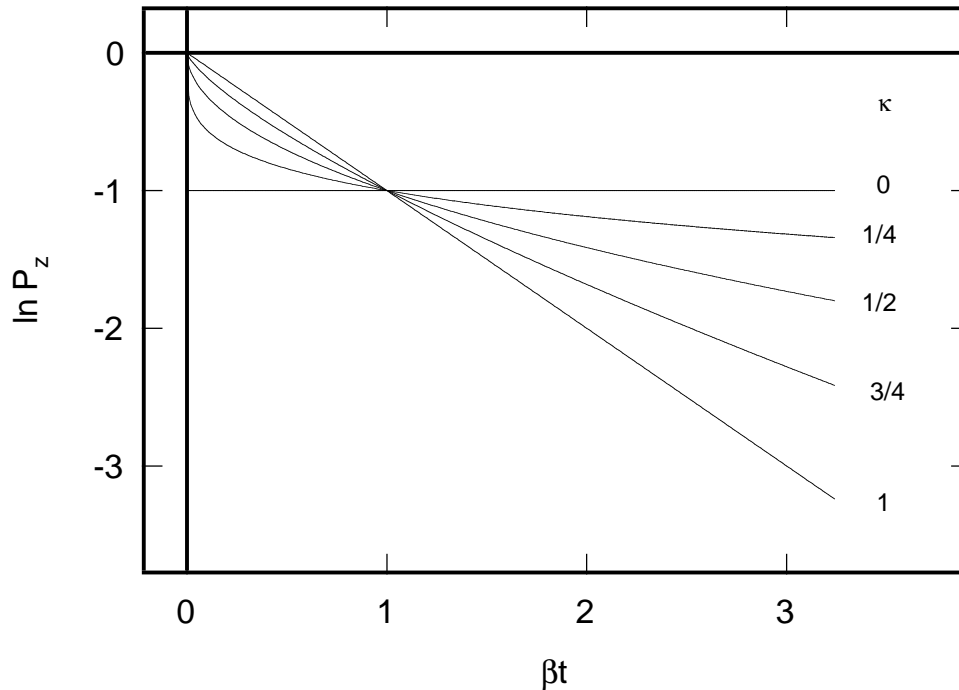


Abbildung C.8: Logarithmische Darstellung der Polarisation nach Gleichung (2.10) als Funktion von βt . Bei $t = 1/\beta$ ist die Polarisation auf $P_z(0)/e$ abgefallen. κ gibt an, wie schnell dieser Abfall erfolgt. Für $\kappa = 1$ stellt die Funktion eine Exponentialfunktion dar.

Eine Anpassung, bei der die Anfangspolarisation gleich der Strahlpolarisation ist, ist für viele Messungen mit Gleichung (2.10) möglich:

$$P_z(t) = P_z(0) \exp -(\beta t)^\kappa \quad .$$

Diese Funktion ist für verschiedene Werte von κ in Abbildung C.8 dargestellt.

Bei Annahme einer exponentiellen Relaxation ergibt sich beispielsweise für die in Kapitel 6 vorgestellte Messung an der naßchemisch präparierten Si(111)-(1×1):H Oberfläche bei 130 K eine magnetfeldunabhängige Relaxationsrate und eine Zunahme der Anfangspolarisation von 13 % bei 65 mT auf 28 % ab etwa 300 mT. Die Anfangspolarisation ist also wesentlich kleiner als die Strahlpolarisation von etwa 85 %. Darüberhinaus gibt die

Anpassung die Daten in der Aktivierungsphase meist nur schlecht wieder. Die Abweichung des Asymmetrieeffekts beträgt bis zu 5 %.

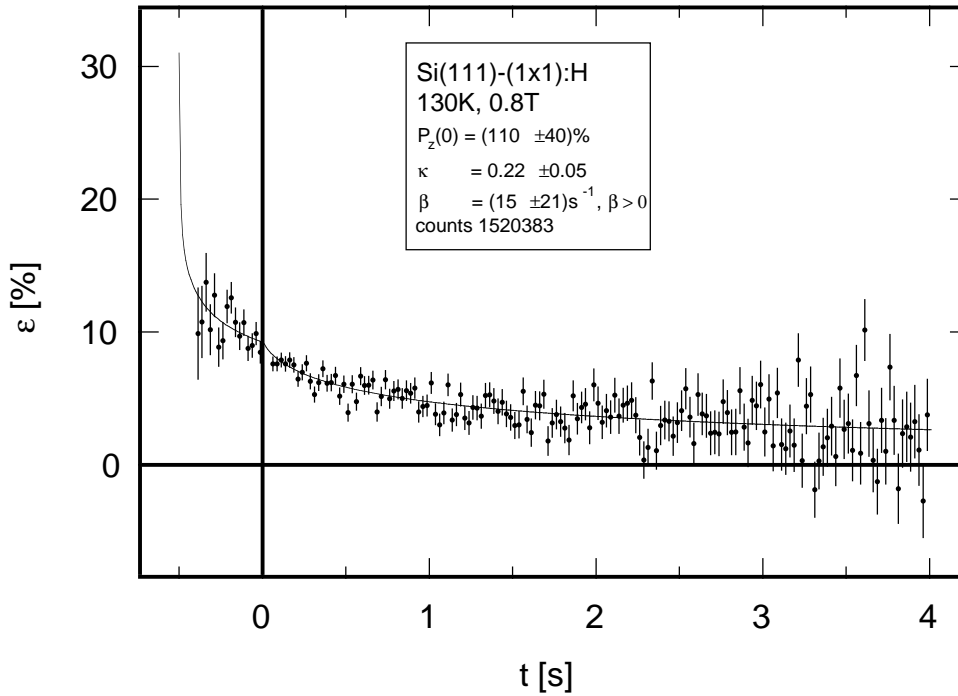


Abbildung C.9: Asymmetrieeffekt und Anpassung eines *stretched exponentials* für Si(111)-(1×1):H bei 130 K und 0,8 T.

Eine wesentlich bessere Beschreibung der Daten gelingt mit einem *stretched exponential* gemäß Gleichung (2.10). Aus einer Anpassung an die Aktivierungs- und die Meßphase, wie sie beispielhaft in Abbildung C.9 für 0,8 T dargestellt ist, ergibt sich eine magnetfeldunabhängige Anfangspolarisation von $(84 \pm 12) \%$ und $\kappa = 0,240 \pm 0,014^1$. Nur bei 65 mT ist die Anfangspolarisation wahrscheinlich etwas kleiner. Der dritte Parameter, β , ist relativ schlecht bestimmt.

Auch wenn nur β freier Parameter ist und $\kappa = 0,24$ sowie $P_z(0) = 84 \%$, werden die Daten von der Anpassung sehr gut wiedergegeben. β nimmt dann wie in Abbildung C.11 dargestellt mit steigendem Magnetfeld ab. Während bei 65 mT die Polarisation schon nach $1/40$ s auf $P_z(0)/e$ abgefallen ist, wird dieser Wert ab 300 mT erst nach $1/6$ s erreicht.

¹Hier ist eine Anpassung an Aktivierungs- und Meßphase möglich, da im Gegensatz zu einigen in den Kapiteln 4 und 6 vorgestellten Messungen der mechanische Shutter verwendet werden konnte.

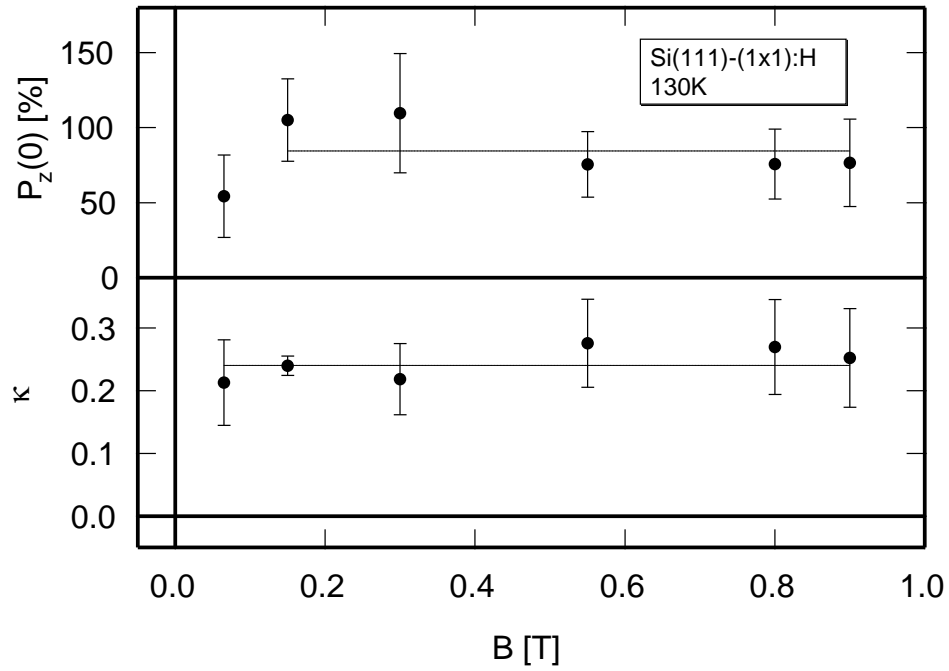


Abbildung C.10: Magnetfeldabhängigkeit von $P_z(0)$ und κ für Si(111)-(1x1):H.

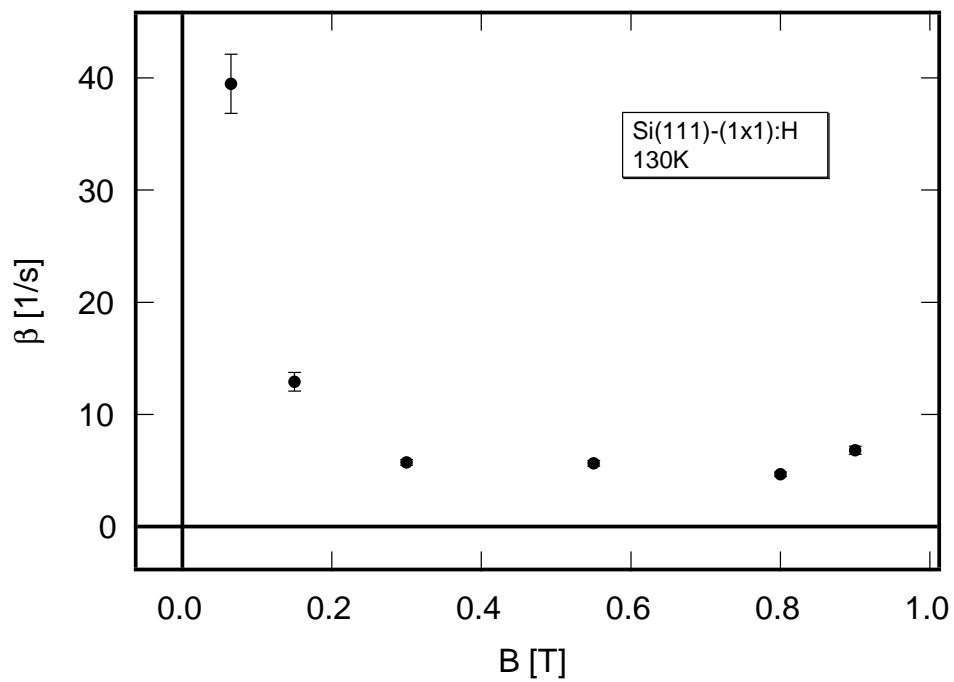


Abbildung C.11: Magnetfeldabhängigkeit von β für Si(111)-(1x1):H.

Abkürzungen

AES	Augerelektronenspektroskopie
AFM	<i>atomic force microscopy</i> , Atomkraftmikroskopie
ARUPS	<i>angle-resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy</i> , winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie
CITS	<i>current-imaging tunneling spectroscopy</i> , ortsauflösende Spektroskopie mit STM
CMA	<i>cylindrical mirror analyzer</i> , zylindrischer Energieanalysator
DAS	<i>dimer, adatom, stacking-fault</i> , Strukturmodell der Si(111)-(7×7) Oberfläche
db	<i>dangling bond</i> , nicht abgesättigter Bindungszustand
$\Delta\Phi$	Änderung der Austrittsarbeit
EELS	<i>electron-energy loss spectroscopy</i> , Elektronenenergie-Verlustspektroskopie
EFG	elektrischer Feldgradient
IPES	inverse Photoemissionsspektroskopie
IV-LEED	<i>intensity/voltage-LEED</i> , Messung der Beugungsintensität in Abhängigkeit der Primärelektronenenergie
ITS	Infrarottransmissionsspektroskopie
LEED	<i>low-energy electron diffraction</i> , Beugung niederenergetischer Elektronen
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> , Kernspinresonanz
NSR	<i>nuclear spin relaxation</i> , Kernspinrelaxation
PES	Photoemissionsspektroskopie
QMS	Quadrupolmassenspektrometer
SPV	<i>surface photovoltage</i> , Oberflächenphotospannung
STM	<i>scanning tunneling microscopy</i> , Rastertunnelmikroskopie
STS	<i>scanning tunneling spectroscopy</i> , ortsauflösende Spektroskopie mit STM
TPD	<i>temperature programmed desorption</i> , thermische Desorptionsspektroskopie
UHV	Ultrahochvakuum ($< 10^{-9}$ mbar)

Literatur

- [Abr61] A. Abragam, *The principles of nuclear magnetism*, Oxford University Press, Oxford, 1961.
- [aLSK91] M. Tikhov an L. Surnev und M. Kiskinova, Na-induced (7×7) -to- (3×1) structural transformation on a Si(111) 7×7 surface and the resulting passivation of the surface towards interaction with oxygen, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 3222-3225.
- [AM76] N.W. Ashcroft und N.D. Mermin, *Solid State Physics*, W. B. Saunders Company, Philadelphia, 1976.
- [And58] P.W. Anderson, Absence of diffusion in certain random lattices, *Phys. Rev.* **109** (1958) 1492-1505.
- [AW89] Ph. Avouris und R. Wolkow, Atom-resolved surface chemistry studied by scanning tunneling microscopy and spectroscopy, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 5091-5100.
- [Bec67] D. Beckert, Theorie der intermolekularen kernmagnetischen Relaxation adsorbierter Moleküle, *Annalen der Physik* **7/20** (1967) 220.
- [BGADPJ94] K.D. Brommer, M. Galván, Jr. A. Dal Pino und J.D. Joannopoulos, Theory of adsorption of atoms and molecules on Si(111)- (7×7) , *Surf. Sci.* **314** (1994) 57-70.
- [BI81] U. Backes und H. Ibach, Evidence for 2D metallic state of the clean Si(111) 7×7 surface, *Solid State Commun.* **40** (1981) 575-577.
- [BP72] E. Bauer und H. Poppa, Recent advances in epitaxy, *Thin Solid Films* **12** (1972) 167-185.
- [BPP48] N. Bloembergen, E.M. Purcell und R.V. Pound, Relaxation effects in NMR absorption, *Phys. Rev.* **73** (1948) 679.
- [BRLK80] V. Barone, G. Del Re, G. Le Lay und R. Kern, Adsorption sites and relative stabilities of the 3×1 and $\sqrt{3}$ phases of Ag on Si(111), *Surf. Sci.* **99** (1980) 223-232.

- [Bro99] C. Bromberger, *Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie an einer mit Eisensiliziden belegten Si(111)-Oberfläche und am Si(111) $7 \times 7 \leftrightarrow "1 \times 1"$ -Phasenübergang*, Diplomarbeit, Philipps-Universität, Marburg, 1999.
- [BS93] F. Bechstedt und M. Scheffler, Alkali adsorption on GaAs(110): atomic structure, electronic states and surface dipoles, *Surf. Sci. Rep.* **18** (1993) 145-198.
- [BW81] P.A. Bennett und M.W. Webb, The Si(111) 7×7 to " 1×1 " transition, *Surf. Sci.* **104** (1981) 74-104.
- [CF91] J. Chrost und D. Fick, NMR experiment on Li adsorbed on a Si(111) surface, *Surf. Sci.* **251/252** (1991) 78-81.
- [CFS82] R.J. Culbertson, L.C. Feldman und P.J. Silverman, Hydrogen adsorption on Si(111)-(7×7), *J. Vac. Sci. Technol.* **20** (1982) 868-871.
- [CGHP95] R. Cimino, A. Giarante, K. Horn und M. Pedio, Line broadening in semiconductor core level photoemission induced by barrier height inhomogeneity, *Surf. Sci.* **331-333** (1995) 534-539.
- [Chr91] J. Chrost, *Messungen an kernspinpolarisierten Alkaliatomen adsorbiert auf Si(111)*, Doktorarbeit, Philipps-Universität, Marburg, 1991.
- [Cit73] P.H. Citrin, Interatomic Auger processes: effects on lifetimes of core hole states, *Phys. Rev. Lett.* **31** (1973) 1164-1167.
- [Cit74] P.H. Citrin, Interatomic Auger transitions: a survey, *J. Electron. Spectroscop. Relat. Phenom.* **5** (1974) 273-287.
- [Cza97] M. Czanta, *Naßchemische Präparation und UHV-Charakterisierung von Si(111)-(1×1):H-Oberflächen*, Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 1997.
- [DCH90] P. Dumas, Y.C. Chabal und G.S. Higashi, Coupling of an adsorbate vibration to a substrate surface phonon: H on Si(111), *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 1124-1127.
- [Del98] G. Dellemann, *Ausbau eines β -NMR-Spektrometers zur Messung an ^8Li adsorbiert auf Festkörperoberflächen*, Diplomarbeit, Philipps-Universität, Marburg, 1998.
- [Det92] M. Detje, *Kernspinresonanzexperimente mit ^8Li auf einer sauerstoffbelegten W(110)-Oberfläche*, Doktorarbeit, Philipps-Universität, Marburg, 1992.
- [dGTH65] S.R. de Groot, H.A. Tolhoek und W.J. Huiskamp. In K.G. Siegbahn, editor, *Alpha, Beta and Gamma Ray Spectroscopy*. North-Holland, Amsterdam, 1965.

- [DI85] H. Daimon und S. Ino, Study of the Si(111) 7×7 surface structure by alkali-metal adsorption, *Surf. Sci.* **164** (1985) 320-326.
- [dJN90] A.M. de Jong und J.W. Niemantsverdriet, Thermal desorption analysis: comparative test of ten commonly applied procedures, *Surf. Sci.* **233** (1990) 355-365.
- [DMP⁺95] M. Detje, M.Röckelein, W. Preyß, H.-D. Ebinger, H.J. Jänsch, H. Reich, R. Veith, W. Widdra und D. Fick, Adsorption of β -radioactive ^8Li on single crystal surfaces: Thermal desorption spectroscopy and nuclear magnetic resonance experiments, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13** (1995) 2532-2539.
- [DPSS83] J. E. Demuth, B. N. J. Persson und A. J. Schell-Sorokin, Temperature-dependent surface states and transitions of Si(111)- 7×7 , *Phys. Rev. Lett.* **51** (1983) 2214-2217.
- [DS70] S. Doniach und M. Sunjic, Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals, *J. Sol. Stat. Phys. C* **3** (1970) 285-291.
- [EAP⁺98] H.D. Ebinger, H. Arnolds, C. Polenz, B. Polivka, W. Preyß, R. Veith, D. Fick und H.J. Jänsch, Adsorption and diffusion of Li on a Ru(001) surface: An NMR study, *Surf. Sci.* **412/413** (1998) 586-615.
- [ECF96] M. Eckhardt, J. Chrost und D. Fick, Adsorption of Li on Si(111) influenced by the phase transition $(7\times 7)\leftrightarrow(1\times 1)$, *Surf. Sci.* **366** (1996) 275-284.
- [Eck94] M. Eckhardt, *Adsorption und Diffusion von kernspinpolarisierten Lithiumatomen auf und in Siliziumoberflächen*, Doktorarbeit, Philipps-Universität, Marburg, 1994.
- [Eis96] A. Eisele, *Adsorption von Wasserstoff auf einer Si(111)-Oberfläche*, Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 1996.
- [EK85] G. Ertl und J. Küppers, *Low energy electrons and surface chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1985.
- [Erw95] S.C. Erwin, New structural model for the alkali-Induced Si(111)- (3×1) reconstruction from first principles, *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995) 1973-1976.
- [ES78] P.P. Edwards und M.J. Sienko, Universality aspects of the metal-nonmetal transition in condensed media, *Phys. Rev. B* **17** (1978) 2575-2581.
- [FB72] M.E. Fisher und M.N. Barber, Scaling theory for finite-size effects in the critical region, *Phys. Rev. Lett.* **28** (1972) 1516-1519.
- [FI90] W.C. Fan und A. Ignatiev, Metal-adsorbate-induced Si(111)- (1×3) reconstruction, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 3592-3595.

- [FI93] W.C. Fan und A. Ignatiev, Reconstruction of the Si(111) surface induced by alkali metals, *Surf. Sci.* **296** (1993) 352-357.
- [FKL84] H. Froitzheim, U. Köhler und H. Lammering, Electronic structure of the 7×7 Si(111): differences due to preparation, *Phys. Rev. B* **30** (1984) 5771-5776.
- [Fuk84] T. Fukuda, Determination of silver coverage on Si(111) $3\times 1(6\times 1)$ -Ag surfaces, *Phys. Rev. B* **50** (1984) 1969-1972.
- [FVE⁺99] D. Fick, R. Veith, H.D. Ebinger, H.J. Jänsch, C. Weindel, H. Winnefeld und J.J. Paggel, Electron correlations in the clean and hydrogen covered Si(111)- (7×7) surface at extremely low Li coverages, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 8783-8790.
- [FYO97] F. Flores, A.L. Yeyati und J. Ortega, Metal-insulator transition in the Si(111)- (7×7) surface, *Surf. Sci. Rev. and Lett.* **4** (1997) 281-286.
- [GLPF93] T.M. Grehk, C.U.S. Larsson, N.P. Prince und S.A. Floodström, Adsorption of lithium on the Si(111) 7×7 surface studied with high resolution core-level spectroscopy, *Surf. Sci. Lett.* **284** (1993) L384-L388.
- [GTI98] C. Grupp und A. Taleb-Ibrahimi, Huge charge transfer from potassium on H:Si(111)- (1×1) , *Surf. Sci.* **408** (1998) 160-164.
- [Han66] R.C. Hanna, *Proceedings of the 2nd international symposium on polarization phenomena of nucleons*, Birkhäuser, Basel-Stuttgart, 1966.
- [Has94] M. Hasselblatt, *Präparation und Untersuchung der wasserstoffterminierten Silizium (111) Oberfläche*, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, Berlin, 1994.
- [HCTR90] G.S. Higashi, Y.J. Chabal, G.W. Trucks und K. Raghavachari, Ideal hydrogen termination of the Si(111) surface, *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 656-658.
- [HF84] F. J. Himpsel und T. Fauster, Probing valence states with photoemission and inverse photoemission, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2** (1984) 815-821.
- [HGT⁺93] K. Hricovini, R. Günther, P. Thiry, A. Taleb-Ibrahimi, G. Indlekofer, J.E. Bonnet, P. Dumas, Y. Petroff, X. Blase, X. Zhu, S.G. Louie, Y.J. Chabal und P.A. Thiry, Electronic structure and its dependence on local order for H/Si(111)- (1×1) surfaces, *Phys. Rev. Lett.* **70** (1993) 1992-1995.
- [HHP83] F.J. Himpsel, G. Hollinger und R.A. Pollak, Determination of the Fermi-level pinning position at Si(111) surfaces, *Phys. Rev. B* **28** (1983) 7014-7018.
- [HHS91a] T. Hashizume, Y. Hasegawa und T. Sakurai, Alkali-metal adsorption on silicon surfaces studied by field ion-scanning tunneling microscopy (FI-STM), *Appl. Surf. Sci.* **48/49** (1991) 119-124.

- [HHS91b] J. Hebenstreit, M. Heinemann und M. Scheffler, Atomic and electronic structures of GaAs(110) and their alkali-adsorption-induced changes, Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 1031-1034.
- [HKHS90] Y. Hasegawa, I. Kamiya, T. Hashizume und T. Sakurai, Cluster formation of Li on the Si(111)7×7 surface, J. Vac. Sci. Technol. A **8** (1990) 238-240.
- [HLSS92] L.J. Huang, W.M. Lau, P.J. Simpson und P.J. Schultz, Depth profiling of hydrogen passivation of boron in Si(100), Phys. Rev. B **46** (1992) 4086-4091.
- [HMTIY88] F.J. Himpsel, F.R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi und J.A. Yarmoff, Microscopic structure of the SiO₂/Si interface, Phys. Rev. B **38** (1988) 6084-6096.
- [Hor90] K. Horn, Semiconductor interface studies using core and valence level photoemission, Appl. Phys. A **51** (1990) 289-304.
- [HTD86] R.J. Hamers, R.M. Tromp und J.E. Demuth, Surface Electronic Structure of Si(111)-(7×7) Resolved in Real Space, Phys. Rev. Lett. **56** (1986) 1972-1975.
- [Huf98] L. Hufnagel, *Elektrische Feldgradienten und lokale Zustandsdichten am Kernort von Lithium adsorbiert auf Metalloberflächen*, Diplomarbeit, Philipps-Universität, Marburg, 1998.
- [IDI91] A. Ishizaka, T. Doi und M. Ichikawa, Possibility of a new phase transition in 7×7 structure on clean Si(111) surfaces, Appl. Phys. Lett. **58** (1991) 902-904.
- [IR74] H. Ibach und J.E. Rowe, Hydrogen adsorption and surface structures of silicon, Surf. Sci. **43** (1974) 481-492.
- [JA82] A. Julg und A. Allouche, Theoretical study of the adsorption of silver atoms on the (111) face of silicon, Int. J. Quantum. Chem. **22** (1982) 739-752.
- [Jä97] H.J. Jänsch, NMR at single crystal surfaces, Appl. Phys. A **65** (1997) 567-572.
- [JDE⁺94] H.J. Jänsch, M. Detje, H.D. Ebinger, W. Preyß, H. Reich, R. Veith, W. Widra, D. Fick, M. Röckelein und H.-G. Völk, The sign of the quadrupole moment of ⁸Li, Nuclear Phys. A **568** (1994) 544-552.
- [JHSW92] D. Jeon, T. Hashizume, T. Sakurai und R.F. Willis, Structural and electronic properties of ordered single and multiple layers of Na on the Si(111) surface, Phys. Rev. Lett. **69** (1992) 1419-1422.
- [JKK⁺] H.J. Jänsch, G. Kirchner, O. Köhlert, R. Platzer, R. Schillinger, H. Tilsner, C. Weindel, H. Winnefeld und D. Fick, A UHV compatible source for a highly polarized thermal atomic beam of radioactive ⁸Li, in Vorbereitung, Veröffentlichung bei Nucl. Inst. Meth. geplant.

- [KBOF98] H. Kleine, H. Bludau, H. Over und D. Fick, The 3×1 -Li to 7×7 structural transformation of Si(111) due to Li desorption, Surf. Sci. **410** (1998) 15-20.
- [Ker84] W. Kern, Purifying Si and SiO₂ surfaces with hydrogen peroxide, Semicond. Int. **4** (1984) 94-99.
- [Ker93] W. Kern, *Handbook of semiconductor cleaning technology*, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, USA, 1993.
- [KHPS94] W. K uchler, P. Heitjans, A. Payer und R. Sch ollborn, Sol. State Ionics **70/71** (1994) 434.
- [KHS⁺85] A. K orblein, P. Heitjans, H.-J. St ockmann, F. Fujara, H. Ackermann, W. Buttler, K. D orr und H. Grupp, Diffusion processes in solid Li-Mg and Li-Ag alloys and the spin-lattice relaxation ⁸Li, J. Phys. F **15** (1985) 561-577.
- [KI88] S. Kohmoto und A. Ichimiya, Adsorption and desorption of Ag on the Si(111) surface, Appl. Surf. Sci. **33/34** (1988) 45-50.
- [Kir98] G. Kirchner, *Kernspinrelaxationsexperimente an lithiumvorbelegten Ru(001)-Oberflächen — Entwicklung einer neuen Ultrahochvakuum-Atomstrahlquelle zur Produktion von kernspinpolarisiertem ⁸Li*, Doktorarbeit, Philipps-Universität, Marburg, 1998.
- [KJF] H. Kleine, H.J. Jänsch und D. Fick, The Si(111)-(7×7) \leftrightarrow (1×1) phase transition: still an continuous one?, eingereicht bei Phys. Rev. Lett.
- [Kle98] H. Kleine, *Kernspinresonanz und Kernspinrelaxation an Li, adsorbiert auf Si(111): Die Phasenübergänge $7\times 7 \leftrightarrow "1\times 1"$ und $7\times 7 \leftrightarrow 3\times 1$ -Li und die $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ -B Rekonstruktion*, Doktorarbeit, Philipps-Universität, Marburg, 1998.
- [KLJ⁺90] C.J. Karlsson, E. Landemark, L.S.O. Johansson, U.O. Karlsson und R.I.G. Uhrberg, Hydrogen chemisorption on Si(111) 7×7 studied with surface-sensitive core-level spectroscopy and angle-resolved photoemission, Phys. Rev. B **41** (1990) 1521-1528.
- [LAH] R. Losio, K.N. Altmann und F.J. Himpsel, Fermi surface of Si(111) 7×7 , eingereicht bei Phys. Rev. B.
- [Lan64] J.J. Lander, Chemisorption and ordered surface structures, Surf. Sci. **1** (1964) 125-164.
- [LLS⁺98] L. Lottermoser, E. Landemark, D.-M. Smilgies, M. Nielsen, R. Feidenhans'l, G. Falkenberg, R.L. Johnson, M. Gierer, A.P. Seitsonen, H. Kleine, H. Bludau, H. Over, S.K. Kim und F. Jona, New bonding configuration on Si(111) and Ge(111) surfaces induced by the adsorption of alkali metals, Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 3980-3983.

- [Man94] W. Mannstadt, *Kernspinrelaxationsraten von Lithium auf Jelliumoberflächen*, Doktorarbeit, Philipps-Universität, Marburg, 1994.
- [MAP92] I. Moullet, W. Andreoni und M. Parinello, Alkali adsorption on Si(111) surfaces: ab initio molecular dynamics studies, *Surf. Sci.* **269/270** (1992) 1000-1004.
- [MBB⁺94] N. Mårtensson, P. Baltzer, P.A. Brühwiler, J.-O. Forsell, A. Nilsson, A. Stenborg und B. Wannberg, A very high resolution electron spectrometer, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **70** (1994) 117-128.
- [MF98] W. Mannstadt und A.J. Freeman, LDA theory of the coverage dependence of the local density of states: Li adsorbed on Ru(001), *Phys. Rev. B* **57** (1998) 13289-13294.
- [MFY91] H. Nagayoshi M. Fujita und A. Yoshimori, Electronic structure of the DAS model for the Si(111)7×7 reconstructed surface by energy band calculations, *Surf. Sci.* **242** (1991) 229-232.
- [MG95] W. Mannstadt und G. Grawert, Chemisorption of Li on jellium: Local density of states and nuclear-spin relaxation, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 5343-5350.
- [MI88] S. Mizuno und A. Ichimiya, RHEED study of alkali metals on Si(111) surface, *Appl. Surf. Sci.* **33/34** (1988) 38-44.
- [Mö95] W. Mönch, *Semiconductor surfaces and interfaces*, Springer-Verlag, Berlin, 1995.
- [Mö97] W. Mönch, Hydrogen-modification of electronic surface, bulk and interface properties of silicon, *Phys. Stat. Sol. (a)* **159** (1997) 25-37.
- [MOM⁺92] T. Minamisono, T. Ohtsubo, I. Minami, S. Fukuda, A. Kitagawa, M. Fukuda, K. Matsuta, Y. Nojiri, S. Takeda, H. Sagawa und H. Kitagawa, *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992) 2058-2061.
- [MR90] K.O. Magnusson und B. Reihl, Development of the surface electronic structure of K and Cs overlayers on Si(111)7×7, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 12071-12075.
- [MSRL96] S. Miyazaki, J. Schäfer, J. Ristein und L. Ley, Surface Fermi level position of hydrogen passivated Si(111) surfaces, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 1247-1249.
- [MWDR91] K.O. Magnusson, S. Wiklund, R. Dudde und B. Reihl, Adsorption of Cs on Si(111)7×7: Studies of photoemission from surface states and core levels, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 5657-5663.
- [NMR82] H. Neddermeyer, U. Misse und P. Rupieper, Photoemission study of the surface electronic structure of Si(111) 1×1 and Si(111) 7×7, *Surf. Sci.* **117** (1982) 405-416.

- [Nor86] J. E. Northrup, Origin of Surface States on Si(111)(7×7), Phys. Rev. Lett. **57** (1986) 154-157.
- [NSO91] M. Naitoh, F. Shoji und K. Oura, Hydrogen-termination effects on the growth of Ag thin films on Si(111) surfaces, Surf. Sci. **242** (1991) 152-156.
- [NWN96] M. Naitoh, A. Watanabe und S. Nishigaki, A STM observation of silver growth on hydrogen-terminated Si(111) surfaces, Surf. Sci. **357/358** (1996) 140-144.
- [OFY98] J. Ortega, F. Flores und A.L. Yeyati, Electron correlation effects in the Si(111)-7×7 surface, Phys. Rev. B **58** (1998) 4584-4588.
- [OLS+99] K. Oura, V.G. Lifshits, A.A. Saranin, A.V. Zotov und M. Katayama, Hydrogen interaction with clean and modified silicon surfaces, Surf. Sci. Rep. **35** (1999) 1-74.
- [OM94] F. Owman und P. Mårtensson, STM study of Si(111)1×1-H surfaces prepared by in situ hydrogen exposure, Surf. Sci. Lett. **303** (1994) L367-L372.
- [OMW95] S. Olthoff, A.W. McKinnon und M.E. Welland, Thermal desorption of Na from Na/Si(111)3×1: in situ observation of the 3×1-to-7×7 structural transformation using a high-temperature scanning tunnelling microscope, Surf. Sci. **326** (1995) 113-123.
- [OSD+94] T. Okuda, H. Shigeoka, H. Daimon, S. Suga, T. Kinoshita und A. Kakizaki, Surface and bulk core level shifts of the Si(111)3×1-Na and Si(111)δ7×7-Na surface, Surf. Sci. **321** (1994) 105-110.
- [OW96] S. Olthoff und M.E. Welland, High-temperature scanning tunneling microscopy study of the Li/Si(111) surface, J. Vac. Sci. Technol. B **14** (1996) 1019-1023.
- [Pag94] J. Paggel, *Elektronische und geometrische Struktur von Metall/Halbleitergrenzflächen: Na/Si(111)*, Doktorarbeit, Freie Universität, Berlin, 1994.
- [Pag98] J.J. Paggel. Persönliche Mitteilung, 1998.
- [PD84] B.N.J. Persson und J.E. Demuth, Inelastic scattering of slow electrons from Si(111) surfaces, Phys. Rev. B **30** (1984) 5968-5986.
- [PHC94] G.J. Pietsch, G.S. Higashi und Y.J. Chabal, Chemomechanical polishing of silicon: surface termination and mechanism of removal, Appl. Phys. Lett. **64** (1994) 3115-3117.
- [Pie92] G.J. Pietsch, *Struktur und Chemie technologischer Silicium-Oberflächen*, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1992.

- [PNHH98] J.J. Paggel, G. Neuhold, H. Haak und K. Horn, Growth morphology and electronic structure of Na films on Si(111)-(7×7) and Si(111)-Na(3×1), Surf. Sci. **414** (1998) 221-235.
- [Pre94] W. Preyß, *Kernspinrelaxationsmessungen an ^8Li , adsorbiert auf einer sauberen und sauerstoffbelegten Ru(0001)-Oberfläche*, Doktorarbeit, Philipps-Universität, Marburg, 1994.
- [PS93] O. Pankratov und M. Scheffler, Hubbard correlations and charge transfer at the GaAs(110) surface with alkali adsorbates, Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 351-354.
- [PTHH93] J.J. Paggel, W. Theis, H. Haak und K. Horn, Na adsorption on Si(111)-(7×7) studied by scanning tunneling microscopy and photoemission, J. Vac. Sci. Technol. B **11** (1993) 1439-1443.
- [Pyy92] P. Pyykkö, The nuclear quadrupole moments of the 20 first elements: High-precision calculations on atoms and small molecules, Z. Naturforsch. **47a** (1992) 189-196.
- [Ric78] P.M. Richards, Effect of low dimensionality on prefactor anomalies in superionic conductors, Solid State Commun. **25** (1978) 1019-1021.
- [RMP+83] T.F. Rosenbaum, R.F. Milligan, M.A. Paalanen, G.A. Thomas, R.N. Bhatt und W. Lin, Metal-insulator transition in a doped semiconductor, Phys. Rev. B **27** (1983) 7509-7523.
- [Rö92] M. Röckelein, *Aufbau und Optimierung eines Detektorsystems zur Messung von β -NMR mit ^8Li auf Oberflächen*, Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 1992.
- [Rot97] J. Roth, *Untersuchung der Adsorption von Lithium auf einer Si(111)-Oberfläche mit Ultraviolett-Photoemissionsspektroskopie*, Diplomarbeit, Philipps-Universität, Marburg, 1997.
- [SB83] M. Stutzmann und D.K. Biegelsen, Electron-spin-lattice relaxation in amorphous silicon and germanium, Phys. Rev. B **28** (1983) 6256-6261.
- [Sch] R. Schillinger, *in Vorbereitung*, Doktorarbeit, Philipps-Universität, Marburg.
- [Sch96] C. Schwab, *Untersuchung der Si(111)7×7 und Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B Oberflächen mit UPS, TDS, LEED und $\Delta\Phi$* , Diplomarbeit, Philipps-Universität, Marburg, 1996.
- [Sch99] R. Schillinger, *Die Adsorption von Lithium auf der wasserstoffterminierten Si(111)(1×1)-Oberfläche*, Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 1999.

- [SD79] M.P. Seah und W.A. Dench, Quantitative electron spectroscopy of surfaces: a standard data base for electron inelastic mean free paths in solids, *Surf. Interf. Anal.* **1** (1979) 2-11.
- [SF59] R.E. Schlier und H.E. Farnsworth, *J. Chem. Phys.* **30** (1959) 917.
- [SH75] T. Sakurai und H.D. Hagstrum, Chemisorption of atomic hydrogen on the silicon (111) 7×7 surface, *Phys. Rev. B* **12** (1975) 5349-5354.
- [SH83] G. Schulze und M. Henzler, Adsorption of atomic hydrogen on clean cleaved silicon (111), *Surf. Sci.* **124** (1983) 336-350.
- [SH84] H.-J. Stöckmann und P. Heitjans, Low-temperature nuclear spin-lattice relaxation in glasses — homogeneous and inhomogeneous averaging, *J. Non-Cryst. Solids* **66** (1984) 501-509.
- [SH85] J.A. Stroscio und W. Ho, Long-range quasielastic scattering of low-energy electrons by conduction-band surface plasmons on Si(111) 7×7 , *Phys. Rev. Lett.* **54** (1985) 1573-1576.
- [SHH⁺90] T. Sakurai, Y. Hasegawa, T. Hashizume, I. Kamiya, T. Ide, I. Sumita, H.W. Pickering und S. Hyodo, Atomic hydrogen chemisorption on the Si(111) 7×7 surface, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8** (1990) 259-261.
- [Shi72] D.A. Shirley, High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence band of gold, *Phys. Rev. B* **5** (1972) 4709-4714.
- [Sho81] C.A. Sholl, Nuclear spin relaxation by translational diffusion in liquids and solids: high- and low-frequency limits, *J. Phys. C* **14** (1981) 447-464.
- [Sim74] M. Simonijs, *Theory of polarization measurements*, Lecture Notes in Physics, vol. 30, Springer, Berlin, 1974.
- [SKM92] A. Stockhausen, T.U. Kampen und W. Mönch, Oxidation of clean and H-passivated Si(111) surfaces, *Appl. Surf. Sci.* **56-58** (1992) 795-801.
- [Sli92] C.P. Slichter, *Principles of magnetic resonance*, Springer, Berlin, third edition, 1992.
- [SM93] H. Schlichting und D. Menzel, Techniques for attainment, control and calibration of cryogenic temperatures at small single-crystal samples under ultrahigh vacuum, *Rev. Sci. Instrum.* **64** (1993) 2013-2022.
- [SON⁺94] K. Sakamoto, T. Okuda, H. Nishimoto, H. Daimon, S. Suga, T. Kinoshita und A. Kakizaki, Photoemission study of the Si(111) 3×1 -K surface, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 1725-1732.
- [SVB⁺93] L. Stauffer, S. Van, D. Bolmont, J.J. Loulmann und C. Minot, Non-equivalence of the adatoms in the DAS Si(111) 7×7 surface. An extended Huckel model calculation., *Solid State Commun.* **85** (1993) 935-940.

- [SW56] R.G. Shulman und B.J. Wyluda, Nuclear magnetic resonance of Si^{29} in n- and p-type silicon (1956) 1127-1130.
- [Sze85] S.M. Sze, *Semiconductor devices, physics and technology*, John Wiley & Sons, New York, 1985.
- [TDI90] Y. Tezuka, H. Daimon und S. Ino, Change of surface electronic states induced by Li and K adsorption on the $\text{Si}(111)7\times 7$ structure, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) 1773-1777.
- [TEH⁺95] K. Tsukui, K. Endo, R. Hasunuma, O. Hirabayashi, N. Yagi, H. Aihara, T. Osaka und I. Ohdomari, Changes in transition temperature of the $\text{Si}(111)1\times 1-7\times 7$ phase transition under various oxygen environments, *Surf. Sci.* **328** (1995) L553-L560.
- [The92] W. Theis, *Rumpfniveau-Photoemission an Aluminium: Temperaturverbreiterung und Oberflächenschmelzen*, Doktorarbeit, Freie Universität, Berlin, 1992.
- [Til96] H. Tilsner, *Entwicklung und Test einer ultrahochvakuumtauglichen ^8Li -Atomstrahlquelle für hohe Teilchenflüsse*, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe, 1996.
- [Tor53] H.C. Torrey, Nuclear spin relaxation by translational diffusion, *Phys. Rev.* **92** (1953) 962-969.
- [TTTT85a] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi und S. Takahashi, Structural analysis of $\text{Si}(111)-7\times 7$ by UHV-transmission electron diffraction and microscopy, *J. Vac. Sci. Technol. A* **3** (1985) 1502-1506.
- [TTTT85b] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi und M. Takahashi, Structure analysis of $\text{Si}(111)-7\times 7$ reconstructed surface by transmission electron diffraction, *Surf. Sci.* **164** (1985) 367-392.
- [UHN⁺85] R. I. G. Uhrberg, G. V. Hansson, J. M. Nicholls, P. E. S. Persson und S. A. Flodström, Photoemission study of the surface and bulk electronic structure of $\text{Si}(111)7\times 7$ and $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}:\text{Al}$, *Phys. Rev. B* **31** (1985) 3805-3810.
- [UKC98] R.I.G. Uhrberg, T. Kaurila und Y.-C. Chao, Low-temperature photoemission study of the surface electronic structure of $\text{Si}(111)7\times 7$, *Phys. Rev. B* **58** (1998) R1730-1733.
- [Vei96] R. Veith, *NMR-Experimente zur Lithiumadsorption auf Silicium(111) Oberflächen*, Doktorarbeit, Philipps-Universität, Marburg, 1996.
- [WA88] R. Wolkow und Ph. Avouris, Atom-resolved surface chemistry using scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 1049-1052.

- [WCDP93] H. H. Weitering, J. Chen, N. J. DiNardo und E. W. Plummer, Electron correlation, metallization, and Fermi-level pinning at ultrathin K/Si(111) interfaces, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 8119-8135.
- [WCRSD94] H.H. Weitering, J. Chen, R.Pérez-Sandoz und N.J. DiNardo, Electron localization and the nonmetal-to-metal transition at ultrathin alkali-metal/Si(111) interfaces, *Surf. Sci.* **307-309** (1994) 978-983.
- [WDE+95] W. Widdra, M. Detje, H.-D. Ebinger, H.J. Jänsch, W. Preyß, H. Reich, R. Veith, D. Fick, M. Röckelein und H.-G. Völk, β -NMR on single-crystal surfaces: Method, *Rev. Sci. Instrum.* **66** (1995) 2465-2475.
- [Wei95] Chr. Weindel, *Die Adsorption von Lithium und Wasserstoff auf einer Si(111)-Oberfläche*, Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 1995.
- [Wid91] W. Widdra, *Entwicklung einer Apparatur für Oberflächenuntersuchungen mit dem kernspinpolarisierten radioaktiven Isotop ^8Li* , Doktorarbeit, Philipps-Universität, Marburg, 1991.
- [Wid96] W. Widdra. Persönliche Mitteilung, 1996.
- [Win00] H. Winnefeld, *β -NMR an $^8\text{Lithium}$ adsorbiert auf Silizium(111) 7×7 und den naßchemisch sowie in situ-präparierten wasserstoffterminierten Oberflächen*, Doktorarbeit, Philipps-Universität, Marburg, 2000.
- [WLL+94] G.C.L. Wong, C.A. Lucas, D. Loretto, A.P. Payne und P.H. Fuoss, Parallel adatom chains on Si(111): a chemisorption-induced surface reconstruction, *Phys. Rev. Lett.* **73** (1994) 991-994.
- [WLN92] K.J. Wan, X.F. Lin und J. Nogami, Comparison of the 3×1 reconstruction of the Si(111) surface induced by Li and Ag, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 13635-13638.
- [Wol69] H.F. Wolf, *Silicon Semiconductor Data*, Pergamon Press, 1969.
- [WRC92] G.K. Wertheim, D.M. Riffe und P.H. Citrin, Bulk and surface singularity indices in the alkali metals, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 8703-8708.

Die Abkürzungen der Referenzen setzen sich aus den Anfangsbuchstaben der Autoren zusammen.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich denen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

meinen Kollegen M. Czanta, G. Dellemann, H.D. Ebinger, A. Eisele, G. Kirchner, O. Köhlert, M. Lisowski, B. Polivka, R. Schillinger, H. Tilsner, R. Veith und H. Winnefeld, ohne deren tatkräftige Mitarbeit insbesondere die Strahlzeiten nicht durchführbar gewesen wären; sie sorgten wie unsere Marburger Kollegen H. Arnolds, O. Breitschädel, C. Bromberger, I. Dippel, P. Gerhardt, A. Hechfellner, L. Hildebrandt, T. Hof, L. Hufnagel, H. Kleine, W. Krauß, H. Löser, W. Mannstadt, D. Meister J. Roth, T. Rückes, U. Ruth, J. Schmidt, D. Schneider, C. Schwab, F. Siesenop, D. Stahl, H. Unterhalt, A. Voß und unsere Gäste E. Tripa sowie J.T. Yates Jr. für eine ausgezeichnete Arbeitsatmosphäre;

meinem Doktorvater D. Fick für die sehr gute Betreuung der Arbeit und seinen „Tipp“, auch an der Si(111)-(7×7) Oberfläche Messungen durchzuführen;

J.J. Paggel, von dem ich lernen durfte, wie viel Engagement zum Gelingen einer Strahlzeit notwendig ist; ein ebenso großer Dank auch an H.J. Jänsch und R. Platzer für zahllose Antworten und Fragen;

dem Kollegium und den Mitarbeitern des Max-Planck-Instituts für Kernphysik für die vielseitige Unterstützung; besonders das Beschleunigerteam um R. Repnow sowie die Mitarbeiter der Feinmechanischen Werkstätten von K. Hahn und V. Mallinger haben vieles zur erfolgreichen Durchführung der Experimente beigetragen.

K. Horn vom Fritz-Haber-Institut der MPG in Berlin für die freundliche Aufnahme und die gute Zusammenarbeit bei den Photoemissionsexperimenten; ein großes Dankeschön auch an M. Hasselblatt, M. Carbone, M.N. Piancastelli und S.R. Barman für die tatkräftige Unterstützung bei diesen Experimenten;

F. Höhnsdorf vom Wissenschaftlichen Zentrum für Materialwissenschaften der Philipps-Universität für die freundliche Unterstützung bei der Bestimmung der Dotierungsgrade;

meinen Eltern und Geschwistern sowie Kirsten Gola für stetigen Rückhalt.