Untersuchung der elektronischen Struktur der Li induzierten Si(111)-(3×1)-Rekonstruktion mittels Photoemission und ^{8}Li-β-NMR

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

dem
Fachbereich Physik
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Christian Bromberger
aus Lörrach

Marburg/Lahn 2003

Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg als
Dissertation angenommen am: 21.10.2003
Erstgutachter: Prof. Dr. D. Fick
Zweitgutachter: Prof. Dr. P. Jakob
Tag der mündlichen Prüfung: 14.11.2003

Kurzfassung

Die elektronische Struktur der Si(111)-(3×1)-Li Oberfläche wurde mit winkelaufgelöster Photoemissionsspektroskopie und ^{8}Li-Kernspinrelaxation untersucht. Die Struktur dieser Oberfläche wird durch das HCC- (*honeycomb-chain-channel*) Modell beschrieben und benötigt ein Li-Atom pro Einheitszelle. Dies entspricht einer Bedeckung von $\theta_{Li} = 1/3$ ML.

Die winkelaufgelösten Photoemissionsmessungen wurden auf *single domain* (3×1)-rekonstruierten Oberflächen durchgeführt. Durch die Verwendung dieser Oberflächen, einer verbesserten Energie-Auflösung sowie der Wahl einer optimierten Photonenenergie ist es gelungen, die Daten von früheren Photoemissionsexperimenten deutlich zu verbessern. Entlang der quasi-eindimensionalen Li-Ketten wurde ein sehr ausgeprägter, nahezu dispersionsloser Oberflächenzustand bei $E - E_{VBM} \approx -0,9$ eV gefunden. Dieser Zustand ist um $-0,31$ eV gegenüber dem auf Grundlage des HCC-Modells berechneten Zustand verschoben. Diese Verschiebung kann auf mangelnde Berücksichtigung von Elektronenkorrelationen in Bandstrukturrechnungen mittels LDA (*local density approximation*) auf Halbleiteroberflächen zurückgeführt werden. Eine frühere Erklärung durch eine Überlagerung von zwei im Experiment nicht aufgelösten theoretischen Zuständen kann aufgrund der erheblich verbesserten Datenlage widerlegt werden.

In LEED- (*low energy electron diffraction*) Experimenten wurde bereits bei $\theta_{Li} \simeq 0,29$ ML (der Fehler in den Bedeckungen betrug jeweils etwa $\pm 0,02$ ML) eine voll ausgebildete Rekonstruktion beobachtet. Bei dieser Bedeckung wurde bei $T = 100$ K eine Relaxationsrate von $\alpha = 0,007 \pm 0,017$ s^{-1} gemessen. Eine solche mit Null verträgliche Relaxationsrate bedeutet, daß die dafür verantwortlichen fluktuierenden Wechselwirkungen unter diesen Bedingungen so schwach sind, daß eine Depolarisation des Kernspins nicht meßbar ist. Bei höheren Temperaturen wurden jedoch von Null verschiedene Relaxationsraten beobachtet, was mit einem Modell basierend auf fluktuierenden Wechselwirkungen mit angeregten Elektronen aus einem Donatorniveau etwa 100 meV unterhalb des Leitungsbandes beschrieben werden kann. Das während der Relaxationsmessungen zusätzlich adsorbierte Li könnte ein solches Donatorniveau induzieren. Dieser Mechanismus wurde auch schon zuvor auf der Si(111)-(1×1):H Oberfläche beobachtet. Ein Ansatz, die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsraten mit einem durch Diffusion induzierten Relaxationsprozeß zu erklären, führt zu keinem sinnvollen Ergebnis. Bei $\theta_{Li} \simeq 0,47$ ML (d.h. (3×1)-Rekonstruktion plus zusätzliche 0,14 ML) wurde ein "Korringa-ähnliches" Relaxationsverhalten beobachtet, was auf eine Metallisierung der Oberfläche durch das zusätzliche Li hindeutet. Außerdem wurde bei dieser Bedeckung bei höheren Temperaturen zusätzlich eine Relaxation durch Diffusion der Sondenatome beobachtet.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis **c**

Tabellenverzeichnis **e**

1 Einleitung **1**

2 Experimentelle Aufbauten und theoretische Grundlagen **3**

2.1 Das ^{8}Li-Experiment am MPI für Kernphysik in Heidelberg 3

2.1.1 Produktion eines kernspinpolarisierten ^{8}Li-Atomstrahls 4

2.1.2 Messung der Asymmetrie des β-Zerfalls 8

2.1.3 Kernspinrelaxationsmessungen 9

2.1.4 Die UHV-Kammer zur Präparation und Analyse der Oberflächen . . 13

2.1.5 Methoden zur Charakterisierung von Oberflächen 16

2.2 Die theoretischen Grundlagen der β-NMR 17

2.2.1 Polarisationsstufen 17

2.2.2 Momente und Felder der Wechselwirkung 18

2.2.3 Statische Wechselwirkung: Kernspinresonanz 19

2.2.4 Fluktuierende Wechselwirkung: Kernspinrelaxation 20

2.2.5 Relaxation durch fluktuierende Elektronenspins: Fermi-Kontakt-Wechselwirkung 22

2.2.6 Relaxation durch Diffusion 25

2.3 Photoemissionsexperiment am Synchrotron Radiation Center in Madison 27

2.3.1 Die Präparationskammer 27

2.3.2 Die Analysatorkammer 29

2.3.3 Die 4m-NIM *beamline* 30

2.3.4 Der Ablauf der Photoemissionsmessungen 31

2.4 Theorie der Photoemission 34

3 Die Li induzierte Si(111)-(3×1)-Rekonstruktion **38**
3.1 Experimenteller Kenntnisstand . . . 39
3.2 Strukturmodelle . . . 43
3.3 Präparation von *three domain* und *single domain* Oberflächen . . . 49

4 Winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie an der *single domain* Si(111)-(3×1)-Li Oberfläche **53**
4.1 Messungen für $\mathbf{k}_{\parallel}$ entlang der $[1\bar{1}0]$-Richtung . . . 53
4.2 Messungen für $\mathbf{k}_{\parallel}$ entlang der $[1\bar{1}0]$-Richtung mit zusätzlich adsorbiertem Lithium . . . 57
4.3 Messungen für $\mathbf{k}_{\parallel}$ entlang der $[\bar{1}\bar{1}2]$-Richtung . . . 58
4.4 Diskussion der Photoemissionsdaten . . . 60
4.4.1 Die reine (3×1)-Oberfläche . . . 60
4.4.2 Die (3×1)-Oberfläche mit zusätzlich adsorbiertem Lithium . . . 63

5 Kernspinrelaxationsmessungen an der *three domain* Si(111)-(3×1)-Li Oberfläche **65**
5.1 Experimetelle Daten . . . 65
5.1.1 Messungen bei variabler Li-Bedeckung . . . 65
5.1.2 Temperaturabhängige Messungen bei $\theta_{Li} \simeq 0,29$ ML . . . 69
5.1.3 Temperatur- und magnetfeldabhängige Messungen bei $\theta_{Li} \simeq 0,47$ ML 70
5.2 Diskussion der Kernspinrelaxationsdaten . . . 72
5.2.1 $\theta_{Li} < 0,29$ ML . . . 72
5.2.2 $\theta_{Li} \simeq 0,29$ ML . . . 73
5.2.3 $\theta_{Li} \simeq 0,47$ ML . . . 76

6 Zusammenfassung **80**

A Bestimmung der Oberflächentemperatur an der ^{8}Li-Apparatur **82**

B Bestimmung der Li-Bedeckung mittels TPD **84**

C Übersicht über die Kernspinrelaxationsdaten **86**

D Kalibrierung der Li-Bedeckung mit Hilfe eines Schwingquarzes **94**

Abkürzungen **95**

Literaturverzeichnis **96**

Lebenslauf **103**

Veröffentlichungen **105**

Danksagung **106**

Abbildungsverzeichnis

2.1 Grundriß der Beschleunigerhalle am MPI-K 4
2.2 Die ^{8}Li-Apparatur 6
2.3 ^{8}Li Niveauschema 7
2.4 Schematischer Meßaufbau 8
2.5 Asymmetrieeffekt bei $\theta_{Li} \simeq 0,47$ ML und $T = 284$ K 11
2.6 Skizze des Experimentes am SRC in Madison 28
2.7 Schematische Darstellung des Scienta SES-200 Spektrometers 30
2.8 EDC am $\bar{\Gamma}$-Punkt zur Bestimmung des Valenzbandmaximums 33
2.9 E.-Niveaus eines PES-Experimentes an einer Halbleiteroberfläche 35

3.1 LEED-Aufnahme der *three domain* Si(111)-(3×1)-Li Oberfläche 40
3.2 Li-TPD und (2/3, 0)-LEED-Reflex aus [Kleine et al. 1998] 41
3.3 (2/3, 0)-LEED-Reflex in Abhängigkeit von θ_{Li} aus [Kleine et al. 1998] . . . 42
3.4 Oberflächen-Brillouin Zonen der Si(111)-(3×1)-Rekonstruktion 43
3.5 Das "560560"-Modell aus [Lottermoser et al. 1998] 45
3.6 Das HCC-Modell aus [Erwin und Weitering 1998] 45
3.7 Theor. Bandstruktur des HCC-Modells aus [Erwin und Weitering 1998] . 46
3.8 Quadr. Wellenfkt. der OF-Zustände aus [Erwin und Weitering 1998] . . . 47
3.9 Die Na induzierte (3×1)-II Struktur aus [Ahn et al. 2002] 48
3.10 LEED von Si(111)-(3×1)-Li auf gestuften Si-Kristallen
(a) mit $1,1°$ Fehlorientierung
(b) mit 2° Fehlorientierung (*single domain*) 51

4.1 ARPES von *single domain* Si(111)-(3×1)-Li entlang $1\bar{1}0$
(a) Intensität gegen $E - E_{VBM}$ und $\mathbf{k}_\parallel$
(b) Die selben Daten nach einer Hochpaß-Filterung 54

4.2 EDC's entlang $1\bar{1}0$
(a) in Abhängigkeit vom Emissionswinkel
(b) bei $\bar{\text{A}}$ mit einem Fit des peaks und des Untergrunds 55
4.3 Vergleich *single domain* und *three domain* am $\bar{\text{A}}$-Punkt 57
4.4 ARPES mit zusätzlichem Li: (a) EDC bei $\bar{\Gamma}$
(b) EDC bei $\bar{\text{A}}$ 58
4.5 ARPES von *single domain* Si(111)-(3×1)-Li entlang $\bar{1}\bar{1}2$
(a) Intensität gegen $E - E_{VBM}$ und $\mathbf{k}_{\|}$
(b) EDC's
(c) Die selben Daten nach einer Hochpaß-Filterung 59
4.6 Dispersion der Oberflächenzustände auf Si(111)-(3×1)-Li
(a) Vergleich mit theor. Zuständen aus [Erwin und Weitering 1998]
(b) und mit einem *offset* von $-0,31$ eV 61

5.1 NSR-Daten in Abhängigkeit von der Li-Bedeckung θ_{Li} bei:
(a) 284 K und (b) 100 K 66
5.2 Asymmetrieeffekt bei $\theta_{Li} \simeq 0,29$ ML und $T = 100$ K ($\alpha = 0,007 \pm 0,017$ s^{-1}) 68
5.3 NSR-Daten in Abhängigkeit von der Temperatur bei $\theta_{Li} \simeq 0,29$ ML 69
5.4 NSR-Daten in Abhängigkeit von der Temperatur bei $\theta_{Li} \simeq 0,47$ ML 71
5.5 NSR-Daten in Abh. vom Magnetfeld bei $\theta_{Li} \simeq 0,47$ ML und $T = 284$ K . . . 72
5.6 Temperaturabhängige NSR-Daten bei $\theta_{Li} \simeq 0,29$ ML mit Fit 75

A.1 Kurve zur Temperaturkalibrierung 83

B.1 TPD-Spektrum für Li adsorbiert auf Si(111)-(7×7) 85

C.1 $P_z(0)$ in Abhängigkeit von θ_{Li} bei 100 K und $0,8$ T 87
C.2 $\int \varepsilon$ in Abhängigkeit von θ_{Li} bei 100 K und $0,8$ T 87
C.3 $P_z(0)$ in Abhängigkeit von θ_{Li} bei 284 K und $0,8$ T 88
C.4 $\int \varepsilon$ in Abhängigkeit von θ_{Li} bei 284 K und $0,8$ T 89
C.5 $P_z(0)$ in Abhängigkeit von T bei $0,29$ ML und $0,8$ T 90
C.6 $\int \varepsilon$ in Abhängigkeit von T bei $0,29$ ML und $0,8$ T 90
C.7 $P_z(0)$ in Abhängigkeit von T bei $0,47$ ML und $0,8$ T 91
C.8 $\int \varepsilon$ in Abhängigkeit von T bei $0,47$ ML und $0,8$ T 92
C.9 $P_z(0)$ in Abhängigkeit von B bei $0,47$ ML und 284 K 93
C.10 $\int \varepsilon$ in Abhängigkeit von B bei $0,47$ ML und 284 K 93

D.1 Kalibrierung der Li-Bedeckung mit einem Schwingquarz 95

Tabellenverzeichnis

2.1 Kernmomente des verwendeten Isotops ^{8}Li (magnetisches Dipolmoment μ und elektrisches Quadrupolmoment Q) 17

5.1 E_d für verschiedene Li-Bedeckungen θ_{Li} 74

A.1 Die bei den Kernspinrelaxationsmessungen verwendeten Temperaturen kalibriert mit Hilfe der Kurve aus Abb. A.1. 83

C.1 α vs. θ_{Li} bei $T = 100$ K; $B = 0,8$ T 86
C.2 α vs. θ_{Li} bei $T = 284$ K; $B = 0,8$ T 88
C.3 α vs. T bei $\theta_{Li} \simeq 0,29$ ML; $B = 0,8$ T 89
C.4 α vs. T bei $\theta_{Li} \simeq 0,47$ ML; $B = 0,8$ T 91
C.5 α vs. B bei $\theta_{Li} \simeq 0,47$ ML; $T = 284$ K 92

Kapitel 1

Einleitung

In dieser Arbeit wurde die elektronische Struktur der Li induzierten Si(111)-(3×1)-Oberfläche mittels winkelaufgelöster Photoemissionsspektroskopie (ARPES; *angular resolved photoemission spectroscopy*; Erklärung der Abkürzungen auch im Abkürzungsverzeichnis auf S. 96) und Kernspinrelaxationsmessungen (NSR; *nuclear spin relaxation*) mit der Sonde ^{8}Li untersucht. Die (3×1)-Rekonstruktion kann auf der Si(111)-Oberfläche durch verschiedene Adsorbate (z.B. Li, Na, K, Ag, Ba) erzeugt werden, wobei es mittlerweile als gesichert gilt, daß es sich dabei jeweils um dieselbe Substratstruktur handelt. Eine ausführliche Zusammenstellung von Referenzen ist z.B. in [Kleine und Fick 2001] und [Bromberger et al. 2003] zu finden. Aufgrund der relativ einfachen elektronischen Struktur des Li kann die Si(111)-(3×1)-Li Oberfläche als Modellsystem für die Familie der (3×1)-Oberflächen angesehen werden. Diese sind von besonderem Interesse, da sie relativ einfach herzustellen sind [Kleine et al. 1998] und einige interessante chemische und elektronische Eigenschaften aufweisen. So ist die Sättigungsbelegung von O_2 gegenüber der sauberen Oberfläche deutlich vermindert [Tikhov et al. 1991] und die Oberfläche weist eine relativ große Bandlücke von etwa 1 eV auf [Jeon et al. 1992]. Darüberhinaus zeigen sie auf gestuften Oberflächen Charakteristika von selbstorganisierten eindimensionalen Strukturen (siehe Kap. 3).

Trotz einer Vielzahl von Experimenten ist die Struktur noch immer nicht vollständig verstanden. Die derzeit favorisierten Strukturmodelle (das "560560"-[Lottermoser et al. 1998] und das sehr ähnliche HCC- (*honeycomb-chain-channel*-) Modell [Erwin und Weitering 1998]) sind mittlerweile in der Lage, die meisten Experimente zufriedenstellend zu beschreiben. Jedoch weisen die gemessenen Photoemissionspektren [Weitering et al. 1996] und die auf Grundlage des HCC-Modells berechnete Bandstruktur immer noch erhebliche Diskrepanzen auf, die nur vage erklärt werden können. Ebenso ist die Rolle des Li in der Struktur noch nicht vollständig verstanden. Ziel dieser Arbeit war es

daher, mit Hilfe neuerer, verbesserter ARPES-Messungen gesicherte Informationen über die Oberflächenbandstruktur und mit Hilfe der NSR-Messungen Informationen über die lokalen elektronischen Eigenschaften der (3×1)-Rekonstruktion zu erhalten. Durch die Zusammenschau der globalen und lokalen elektronischen Eigenschaften wurde erwartet, mehr über diese Struktur lernen zu können.

Die ARPES-Messungen wurden am *Synchrotron-Radiation-Center* (SRC) der *University of Wisconsin* in Madison durchgeführt. Mit Hilfe eines Scienta SES 200 Analysators, mit dem Daten über einen Winkelbereich von 12° simultan in 0,25°-Schritten aufgenommen werden können [Scienta], wurden neue Photoemissionsdaten von der Si(111)-(3×1)-Oberfläche erhoben. Durch eine Optimierung der Photonenenergie und durch eine im Vergleich zu früheren Experimenten [Weitering et al. 1996] um einen Faktor 2 erhöhte Energieauflösung wurde die Qualität der Photoemissionsdaten von dieser Oberfläche verbessert. Unter Verwendung geeignet gestufter Si(111)-Kristalle konnten *single domain* (3×1)-Rekonstruktionen, d.h. eine Ausrichtung aller Einheitszellen auf der Oberfläche parallel zu den Stufen, erzeugt werden. Dies erhöhte die Güte der Photoemissionsdaten entlang einer definierten Richtung im **k**-Raum ebenfalls.

Die NSR-Experimente wurden am Max-Planck-Institut für Kernphysik in Heidelberg durchgeführt. Da die konventionelle NMR (*nuclear magnetic resonance*; die Untersuchung der Kernspinrelaxation ist ein Teilbereich der NMR) für ein detektierbares Signal ca. 10^{18} Sondenkerne benötigt und eine Einkristalloberfläche von ca. 1 cm^2 nur etwa 10^{15} Adsorptionsplätze bietet, ist die Methode normalerweise für Oberflächenuntersuchungen nicht geeignet. In der Arbeitsgruppe Oberflächenphysik der Philipps-Universität Marburg wurde jedoch eine Methode unter Verwendung der Sonde ^{8}Li entwickelt, mit der eine Empfindlichkeitsteigerung erreicht wurde, die diese Methode auch für Oberflächenuntersuchungen nutzbar machte [Widdra et al. 1995]. Kernspinrelaxation kann durch fluktuierende Wechselwirkungen des Kernspins mit den Elektronen des Leitungsbandes induziert werden. Mit den NSR-Experimenten können daher lokale elektronische Eigenschaften der Oberfläche untersucht werden (siehe z.B. [Fick et al. 1999] und [Winnefeld et al. 2002]). Eine andere mögliche Quelle von Fluktuationen ist die Diffusion der Sondenatome über die Oberfläche. Da einerseits verschiedene Bindungsplätze mit unterschiedlichen Feldern verbunden sein können und andererseits die während der Messung adsorbierten Li-Atome selbst Dipolfelder induzieren, kann Diffusion zu Fluktuationen in den Wechselwirkungen des Kernspins mit diesen Feldern und damit zu Relaxation führen. Auf diese Weise können auch Diffusionseigenschaften auf der Oberfläche untersucht werden (siehe z.B. [Ebinger et al. 1998]). Es wurden im Rahmen dieser Arbeit NSR-Experimente an (3×1)-Oberflächen mit unterschiedlichen Li-Bedeckungen durchgeführt.

Kapitel 2

Experimentelle Aufbauten und theoretische Grundlagen

2.1 Das ^{8}Li-Experiment am MPI für Kernphysik in Heidelberg

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Kernspinrelaxationsmessungen (*nuclear spin relaxation*, NSR) wurden an der ^{8}Li β-NMR Apparatur der Arbeitsgruppe Oberflächenphysik der Philipps Universität Marburg am Max-Planck-Institut für Kernphysik in Heidelberg durchgeführt. Die dabei bestimmten Relaxationszeiten (T_1-Zeiten) bzw. deren Inverses (die Relaxationsraten α) sind typische Größen von Kernspinresonanzexperimenten ([Abragam 1961], [Slichter 1992]), weshalb im folgenden auch von NMR (*nuclear magnetic resonance*) die Rede sein wird. Die T_1-Zeit ist dabei die Zeitkonstante der Exponentialfunktion, die den Übergang eines polarisierten Kernspinensembles in sein thermisches Gleichgewicht beschreibt.

Eine detaillierte Beschreibung dieser Apparatur ist in [Kühlert 2003], [Jänsch et al. 2000], [Kirchner 1999] und [Widdra et al. 1995] zu finden und soll daher hier nur kurz beschrieben werden. Diese knappe Beschreibung wird allerdings in keinster Weise dem jahrelangen Entwicklungsaufwand gerecht. Die Apparatur wurde im Dezember 2002 nach Abschluß der Experimente abgebaut und ist daher als solche nicht mehr vorhanden. Im folgenden wird der Stand zur Zeit der letzten Messungen beschrieben.

Die ^{8}Li β-NMR Messungen beruhen auf der Bestimmung der räumlichen Asymmetrie der Elektronenverteilung beim β-Zerfall eines kernspinpolarisierten ^{8}Li-Ensembles. In diesem Kapitel wird kurz die Erzeugung eins kernspinpolarisierten ^{8}Li-Atomstrahls, die Aufnahme der

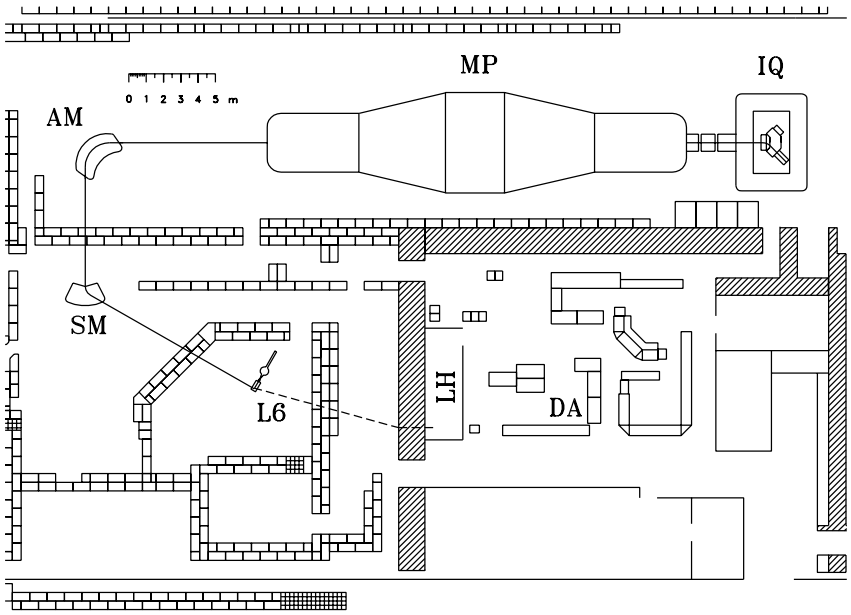


Abbildung 2.1: Grundriß der Beschleunigerhalle am MPI für Kernphysik in Heidelberg vor dem Umbau Ende 2002. Die durchgezogene Linie zeigt den Weg des Lithium-Strahls von der Ionenquelle (IQ) über den MP-Tandembeschleuniger (MP), den Analysiermagneten (AM), den Schaltmagneten (SM) zum ^{8}Li-Experiment am Strahlrohr L6. Die gestrichelte Linie zeigt den Weg des Laser-Strahls von der Laserhütte (LH) zum Experiment. Die Datenaufnahme (DA) erfolgte außerhalb des Strahlenschutzbereiches.

Daten und die Bestimmung der Meßgrößen beschrieben. Weiter werden die Präparationskammer und die Techniken zur Charakterisierung der Oberflächen kurz dargestellt.

2.1.1 Produktion eines kernspinpolarisierten ^{8}Li-Atomstrahls

Erzeugung von ^{8}Li

Da die Sonde ^{8}Li eine relativ kurze Halbwertszeit von etwa $0,84$ s [Winnefeld et al. 2003] besitzt, mußten die Sondenatome *online* erzeugt werden. Dies geschah über die *pick-up*-Reaktion

$$d\,(^7\mathrm{Li}, ^8\mathrm{Li})\,p\,. \tag{2.1}$$

in "inverser" Kinematik, damit ^{8}Li im wesentlichen unter Vorwärtswinkeln entstand. Zur Erzeugung des ^{7}Li-Ionenstrahls wurde der MP-Tandem Beschleuniger am MPI für Kernphysik in Heidelberg verwendet (siehe Abb. 2.1). Dort wurden $^7\mathrm{Li}^{3+}$ Ionen auf eine Energie von

24 MeV beschleunigt. Der Analysier- (AM) und der Schaltmagnet (SM) lenkten den Strahl in das Strahlrohr L6 zum ^{8}Li-Experiment.

Abb. 2.2 zeigt den schematischen Aufbau dieses Experiments. Mit Hilfe von Dipol- und Quadrupolmagneten am Strahlrohr wurde der $^7Li^{3+}$ Ionenstrahl (Strahlstrom ca. 1 μA) auf die Eintrittsöffnung (Ø 5 mm) eines D_2-Gastargets fokussiert. Zur Erhöhung der Dichte wurde das D_2-Gas mit LN_2 (*liquid nitrogen*; flüssiger Stickstoff) auf etwa 80 K gekühlt. Der Gasdruck betrug im gekühlten Zustand 5-6 bar. Das Gastarget wurde gegen das Vakuum der Quellenkammer mit 4μm dicken HAVAR-Folien und Dichtungen aus Indium verschlossen. In dem Target fand schließlich die in Gl. (2.1) beschriebene Kernreaktion statt. Trotz des für Kernreaktionen relativ hohen Wirkungsquerschnitts betrug der Anteil der ^{8}Li-Ionen in dem aus dem Target austretenden Strahl lediglich 10^{-4} bis 10^{-5} (etwa 10^8 ^{8}Li/s). Durch zwei Kryopumpen zwischen Strahlrohr und Quellenkammer wurde das Vakuum von etwa 10^{-6} mbar im Strahlrohr auf unter 10^{-8} mbar in der Quellenkammer verbessert. Diese von [Kirchner 1999] entwickelte Kammer wurde nach UHV-Standard konstruiert und war daher ausheizbar.

Thermalisierung von ^{8}Li

Da der Ionenstrahl (^{8}Li und ^{7}Li) beim Austreten aus dem Target immer noch eine Energie von etwa 13 MeV besaß, mußte er vor dem Auftreffen auf die Oberfläche abgebremst (thermalisiert) werden. Ansonsten wäre das ^{8}Li in die Probe implantiert anstatt auf der Oberfläche adsorbiert worden. Diese Thermalisierung geschah mit Hilfe eines auf ca. 1800° C geheizten Graphitröhrchens (des sogenannten Thermalisierers), dessen Achse auf die Oberfläche zeigte (siehe Abb. 2.2). Der Ionenstrahl trat durch eine seitliche Bohrung, die mit einer 25 μm dicken Ta-Folie verschlossen war, in den Thermalisierer ein. Die Ta-Folie verhinderte, daß das thermalisierte Li das Röhrchen durch diese Bohrung wieder verlassen konnte. Die Ionen wurden dabei etwa 15 μm tief in die Wand des Thermalisierers implantiert. Aufgrund der hohen Temperatur diffundierten sie jedoch sehr schnell im Vergleich zur ^{8}Li Lebensdauer zurück zur Oberfläche [Widdra et al. 1995]. Da die Austrittsarbeit von Graphit (4.4 eV) deutlich kleiner ist als die Ionisierungsenergie von Li (5.4 eV), desorbierte das Li atomar. Durch die röhrenförmige Geometrie wurde den mehrfach ad- und desorbierenden ^{8}Li-Atomen eine Vorzugsrichtung zur Oberfläche hin vermittelt [Jänsch et al. 2000]. Beim Verlassen des Thermalisierers hatte der Atomstrahl eine kinetische Energie in der Größenordnung von $0,1$ eV. Die Temperatur von ca. 1800° C wurde so gewählt, daß die Aufenthaltszeit des Li in dem Thermalisierer möglichst kurz war und aber gleichzeitig noch keine Kontamination der etwa 50 cm entfernten Oberfläche durch desorbierenden Kohlenstoff erfolgte.

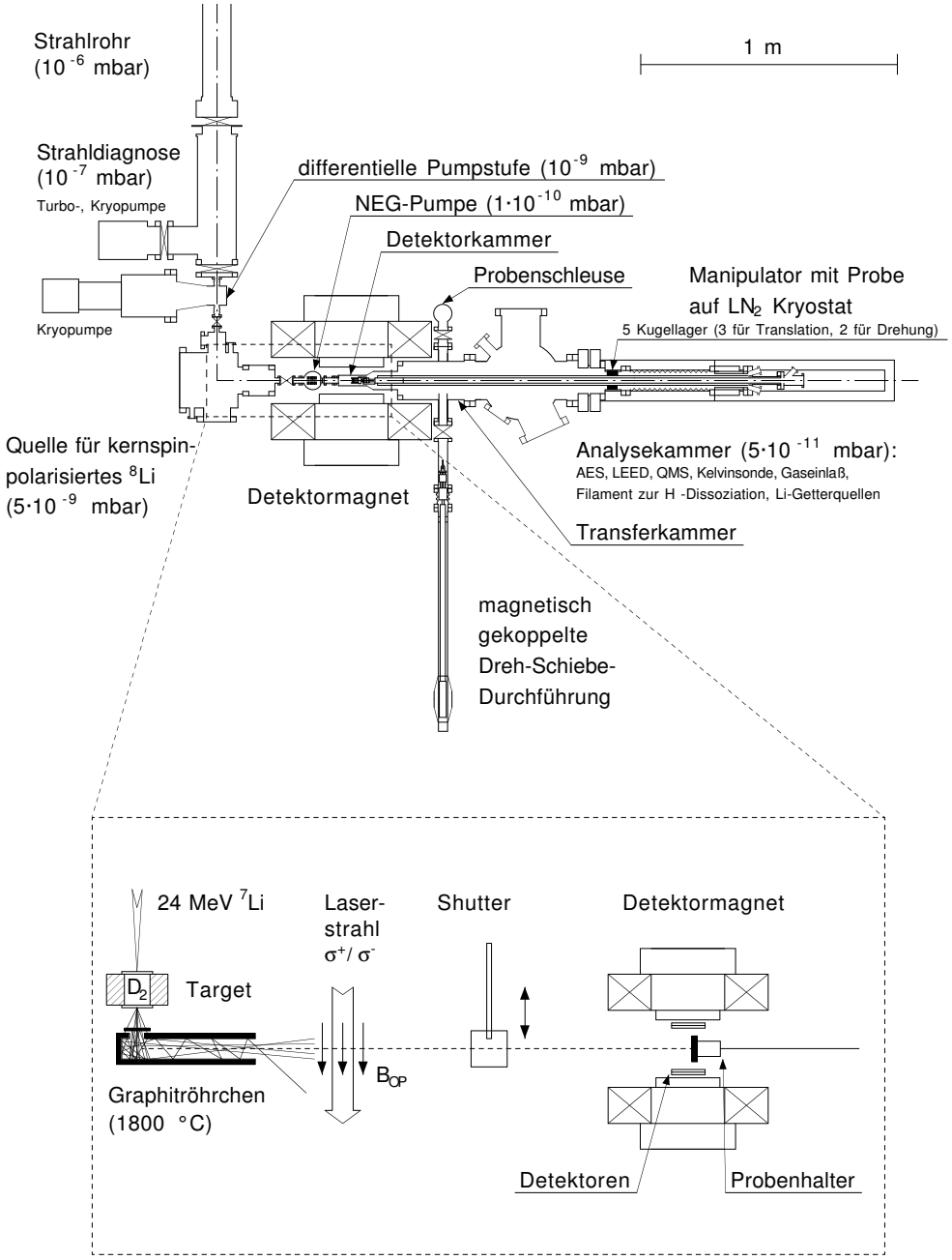


Abbildung 2.2: Oben: Maßstabsgetreue Darstellung (aus [JÄNSCH et al. 2000]) des ^{8}Li-Experiments zum Zeitpunkt der letzten Messungen. Die Ausschnittsvergrößerung (unten; nicht maßstabsgetreu) zeigt die wesentlichen Komponenten der ^{8}Li-Quelle und der β-NMR-Messung. Die typischen Basisdrücke der einzelnen Bereiche ist ebenfalls mit angegeben.

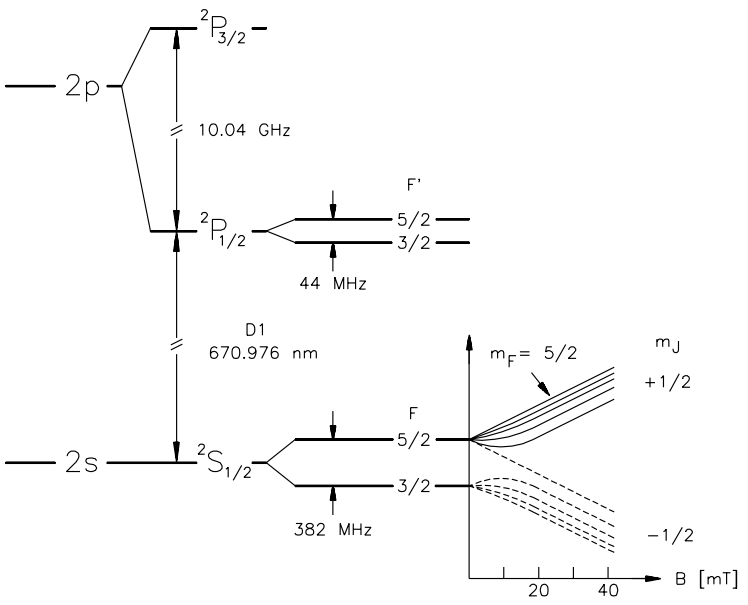


Abbildung 2.3: Niveauschema von ^{8}Li sowie die Aufspaltung des $^2S_{1/2}$ Grundzustands im Magnetfeld nach der Breit-Rabi-Formel

Aufbau der Kernspinpolarisation

Nach Verlassen des Thermalisierers wurde der ^{8}Li-Atomstrahl noch im Bereich der Quellenkammer mittels optischen Pumpens kernspinpolarisiert. Dazu wurde der Atomstrahl im rechten Winkel mit einem zirkular polarisierten Laserstrahl (D1-Linie, siehe Abb. 2.3) in einem zum Laserstrahl kolinearen Magnetfeld (etwa 1 mT) gekreuzt. Mit einem $\lambda/4$-Plättchen, das gegen einen Linearpolarisator gedreht werden konnte, wurde zwischen den Polarisationsrichtungen des Laserlichts (σ^+ und σ^-) umgeschaltet. Abb. 2.3 zeigt das Niveauschema von ^{8}Li. Der Pumpprozeß fand zwischen den Niveaus $^2S_{1/2}$ und $^2P_{1/2}$ statt (D1-Linie). Aufgrund der Hyperfeinwechselwirkung sind Kern- und Elektronenspin gekoppelt. Durch zirkular polarisiertes σ^+-Laserlicht werden elektronische Übergänge mit $\Delta m = +1$ (und entsprechend $\Delta m = -1$ mit σ^-) angeregt. Der spontane Zerfall dieser angeregten Niveaus erfolgt jedoch mit $\Delta m = 0, \pm 1$, so daß sich mit jedem Pumpzyklus der mittlere Drehimpuls des Ensembles erhöht. Das Ziel war, alle Atome in den Zustand $|F = 5/2, m_F = +5/2\rangle$ zu bringen (bzw. in den Zustand $|F = 5/2, m_F = -5/2\rangle$ für σ^-), aus dem nicht mehr angeregt werden kann. Dies entspricht dem Produktzustand $|I = 2, m_I = +2\rangle \times |J = 1/2, m_J = +1/2\rangle$ (bzw. $|I = 2, m_I = -2\rangle \times |J = 1/2, m_J = -1/2\rangle$) und damit einer vollständigen Vektopolarisation (siehe Kap. 2.2.1) von $P_z = +1$ (bzw. $P_z = -1$). Um dieses Ziel zu erreichen, wurde

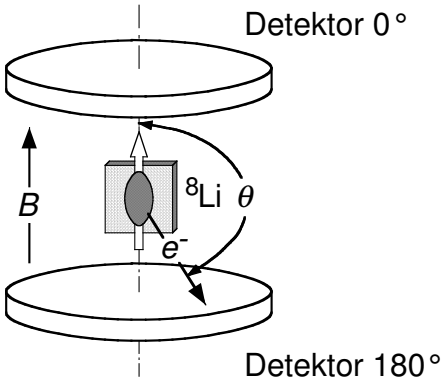


Abbildung 2.4: Der schematische Aufbau der β-NMR Messung. In der Mitte ist das kernspinpolarisierte ^{8}Li dargestellt, das beim β-Zerfall Elektronen unter den Winkeln θ emitiert. Die zwei Detektoren befanden sich außerhalb der Vakuumkammer zwischen den Pohlschuhen des Detektormagneten.

die Lichtfrequenz mit einem elektrooptischen Modulator so moduliert, daß alle Hyperfeinzustände trotz der gegenüber der Frequenzbreite des Lasers großen Hyperfeinaufspaltung der Niveaus (siehe Abb. 2.3) am Pumpprozeß beteiligt wurden. Experimentell wurden Vektorpolarisationen von etwa $\pm 0,8$ erreicht [Preyss 1994].

2.1.2 Messung der Asymmetrie des β-Zerfalls

Wie eingangs schon erwähnt beruhen die β-NMR Messungen auf der räumlichen Asymmetrie beim β-Zerfall von ^{8}Li. Die zu untersuchende Oberfläche befand sich dabei in der sogenannten Detektorkammer, einer verjüngten Fortsetzung der UHV-Kammer (siehe Abb. 2.2), zwischen den Pohlschuhen eines Elektromagneten (Bruker, B-E 25), der parallel zur Oberfläche ein Feld von bis zu $0,9$ T erzeugte. Genauere Angaben über die Güte des Magnetfeldes sind in [Dellemann 1998] zu finden.

Der kernspinpolarisierte ^{8}Li-Atomstrahl (Durchmesser etwa 8 mm) traf senkrecht zum Magnetfeld auf die Oberfläche und adsorbierte dort. Es wurde nun der Zerfall von ^{8}Li in einen angeregten Zustand von ^{8}Be, der wiederum in zwei α-Teilchen zerfällt, nachgewiesen:

$$^8\mathrm{Li} \rightarrow e^- + \bar{\nu}_e + {}^8\mathrm{Be}^* \tag{2.2}$$

$$^8\mathrm{Be}^* \rightarrow 2\alpha\,.$$

Die Endpunktsenergie der ausgesandten β-Elektronen beträgt $12,45$ MeV, was bedeutet, daß ein Großteil des Spektrums die Kammerwand, die in diesem Bereich nur aus einer 150 μm

dicken Folie bestand, durchdringen und auf die Szintillationszähler treffen konnte (siehe Abb. 2.4). Jeder der beiden Detektoren bestand aus einem Paar von in Koinzidenz betriebenen Szintillationszählern. Die Zerfallselektronen werden bei ^{8}Li bevorzugt entgegengesetzt der Kernspinrichtung emittiert. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron unter dem Winkel θ relativ zur Magnetfeldrichtung emittiert wird beträgt:

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

Der Faktor v/c kann aufgrund der hohen kinetischen Energie in guter Näherung auf Eins gesetzt werden. Der Asymmetrieparameter A beim β-Zerfall von ^{8}Li beträgt $-1/3$ [de Groot et al. 1965]. Aus dem Unterschied zwischen den Zählraten N(0°) und N(180°), die von den Detektoren in Richtung und in Gegenrichtung des Magnetfeldes aufgenommen wurden, konnte aufgrund der Wahrscheinlichkeitsverteilung aus Gl. (2.3) die Kernspinpolarisation (Vektorpolarisation P_z, siehe Kap. 2.2.1) gemessen werden:

$$\varepsilon = \frac{\mathrm{N}(0°) - \mathrm{N}(180°)}{\mathrm{N}(0°) + \mathrm{N}(180°)} = -\frac{1}{3} \cdot 0,85 \cdot P_z . \tag{2.4}$$

Der Faktor $0,85$ stammt aus einer Monte-Carlo-Simulation [Detje 1992], die Akzeptanzwinkel der Detektoren, Ausdehnung der Probe und Mehrfachstreuung der β-Elektronen berücksichtigt. Diese Simulation ergibt eine Reduktion des Asymmetrieeffektes um 15 %. Der auf diese Weise gemessene Asymmetrieeffekt ε wies allerdings noch einige systematische Fehler auf, bedingt durch unterschiedliche Ansprechwahrscheinlichkeiten der Detektoren, eine asymmetrische Anordnung der Oberfläche relativ zu den Zählern sowie einige andere apparative Asymmetrien. Um dieses Problem zu umgehen, wurden abwechselnd Messungen mit σ^+ und σ^- Licht, d.h. abwechselnd mit unterschiedlichem Vorzeichen der Vektorpolarisation P_z, aufgenommen. Aus den so entstandenen Zählraten wurde der Effekt ε^* gebildet:

$$\varepsilon^* = \frac{r-1}{r+1} \qquad \text{mit} \qquad r = \sqrt{\frac{\mathrm{N}^+(0°) \cdot \mathrm{N}^-(180°)}{\mathrm{N}^-(0°) \cdot \mathrm{N}^+(180°)}} . \tag{2.5}$$

bei dem diese apparativen Asymmetrien in erster Ordnung verschwinden [Hanna 1966]. Im folgenden ist mit dem Asymmetrieeffekt ε stets ε^* gemeint!

2.1.3 Kernspinrelaxationsmessungen

Die Kernspinrelaxationsexperimente wurden in vier Strahlzeiten (siehe Anhang C) im einwöchigen Schichtbetrieb aufgenommen. Da während des Auftreffens des ^{7}Li-Ionenstrahls auf das D_2-Target die Strahlenbelastung an der Apparatur zu hoch war, mußten die Experimente ferngesteuert durchgeführt werden (siehe Abb. 2.1). Eine detaillierte Beschreibung des auf RT-Linux basierenden Meßsystems ist in [Kühlert 2003] zu finden.

Die Zeitstruktur

In den Relaxationsmessungen wurde der zeitliche Abfall des Asymmetrieeffekts und damit der Vektorpolarisation der auf der Oberfläche adsorbierten ^{8}Li-Atome aufgenommen. Dabei galt es eine Zeitstruktur zu finden, die folgenden Anforderungen am Besten gerecht wurde:

- Während der Datenaufnahme sollte der durch den Ionenstrahl verursachte Zählratenuntergrund möglichst gering gehalten oder sogar eliminiert werden.
- Die Zählrate der β-Elektronen sollte möglichst groß sein.
- Die Belegung der Oberfläche mit ^{8}Li Atomen sollte in möglichst kurzer Zeit geschehen, damit alle Atome möglichst gleich lang am Relaxationsprozeß teilnehmen konnten.
- Die Menge der Li Atome insgesamt (^{7}Li und ^{8}Li) auf der Oberfläche sollten das zu untersuchende System möglichst wenig beeinflussen.

Dies bedeutet, daß ein Kompromiß zwischen hoher Zählrate und möglichst kurzer Belegungszeit gefunden werden mußte. Die gewählte Zeitstruktur stellte eine Optimierung dieser Anforderungen dar (als Zeitnullpunkt wurde der Beginn der Meßphase gewählt):

1. Phase ($t = -1,5$ s bis $-0,5$ s): Ein elektrostatischer Shutter, mit dem der ^{7}Li-Ionenstrahl außerhalb des Meßbunkers gegen die Wand des Strahlrohres abgelenkt werden konnte, wurde ausgeschaltet. Der Strahl traf auf das Target und produzierte ^{8}Li. Bis zum Ende dieser Phase bildete sich am Ausgang des Thermalisierers ein annähernd konstanter Atomstrahl aus ^{7}Li und aus ^{8}Li-Atomen. Letztere wurden in der Region des optischen Pumpens kernspinpolarisiert.

2. Phase ($t = -0,5$ s bis 0 s; Aktivierungsphase): Mittels eines Elekromagneten wurde ein mechanischer Atomstrahlshutter geöffnet, der bis zu diesem Zeitpunkt verhindert hatte, daß der Atomstrahl auf die Oberfläche gelangen konnte. Die zu untersuchende Oberfläche wurde dann 0,5 s lang mit Li belegt.

3. Phase ($t = 0$ s bis 4 s; Meßphase): Sowohl der Ionenstrahlshutter als auch der Atomstrahlshutter wurden geschlossen. Es trafen keine weiteren polarisierten ^{8}Li Atome mehr auf die Oberfläche. Der durch den Ionenstrahl verursachte Untergrund in den Zählern verschwand ebenfalls innerhalb von 50 ms. Es wurde nun 4 s lang der Asymmetrieeffekt der β-Elektronen gemessen.

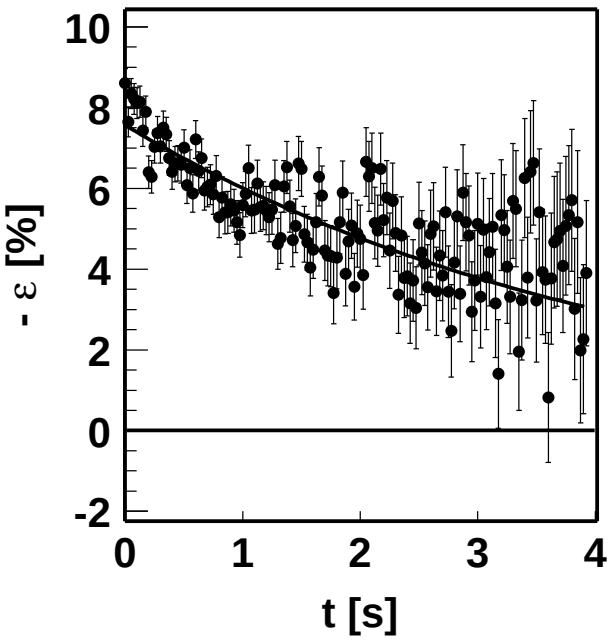


Abbildung 2.5: Beispiel eines typischen Asymmetrieeffektspektrums. Dargestellt ist der Zerfall des Asymmetrieeffektes auf einer Si(111)-(3×1)-Oberfläche bei einer Li-Belegung von $\theta_{Li} = 0{,}47$ ML, einer Temperatur von 284 K und einem Magnetfeld von $0,8$ T in Abhängigkeit von der Zeit. Die durchgezogende Linie zeigt eine angefittete Exponentialfunktion, aus der sich eine Relaxationsrate $\alpha = 0,231 \pm 0,013$ s^{-1} und eine Anfangspolarisation von $P_z(0) = 28,51 \pm 0,43$ % ergibt (siehe Text).

Diese drei Phasen wurden 10 mal wiederholt und danach die Polarisationsrichtung ($\sigma^{+/-}$) des Laserlichts und damit auch das Vorzeichen der Kernspinpolarisation geändert. Es wurden je Polarisationsrichtung 40 Zyklen aufgenommen, entsprechend des Vorzeichens aufsummiert und als ein sogenannter *run* abgespeichert. Je nach Zählrate, erreichter Polarisation der ^{8}Li-Atome und Größe des Asymmetrieffektes waren etwa 10 bis 20 solcher *runs* notwendig, um einen Datenpunkt mit akzeptablem Fehler zu erhalten. Da diese Fehler aus der Zählratenstatistik gewonnen wurden, konnte es für kleine Kernspinrelaxationsraten α vorkommen, daß der Fehler in den negativen Bereich reichte, obwohl Relaxationsraten nur positiv sein können. Abb. 2.5 zeigt ein typisches Asymmetrieeffektspektrum, wie es bei den Messungen aufgenommen wurde. Da die hier untersuchten mit Li belegten Oberflächen sich als sehr anfällig gegen Verunreinigungen herausstellten, waren für einen Datenpunkt mehrere Oberflächenpräparationen notwendig.

Auswertung der Relaxationsdaten

Die Polarisation $P_z(t)$ des ^{8}Li-Kernspinensembles nimmt nach der Adsorption auf die zu untersuchenden Probe aufgrund der Wechselwirklung mit den zeitlich fluktuierenden Feldern der Oberfläche ab (siehe Kap. 2.2.4). Dies wurde in den NSR-Experimenten untersucht. Durch Einstrahlen von geeigneter Hochfrequenz kann die Polarisation auch aktiv zerstört und somit Kernspinresonanzmessungen (NMR, siehe Kap. 2.2.3) durchgeführt werden (z.B. [Kühlert 2003] und [Schillinger 2003]).

Da aufgrund der unterschiedlichen Adsorptionszeiten während der $0,5$ s langen Aktivierungsphase die Wechselwirkung der Kernspins mit der Oberfläche unterschiedlich lange andauerte, geben die Asymmetrieeffektspektren nicht direkt den Zerfall $P_z(t)$ wieder. Wird die Aktivierungsphase in i-Zeitintervalle ($i \in \mathbb{N}$) der Breite δt aufgeteilt, so kann jeweils nur der Teil des Spektrums, der von innerhalb eines Zeitintervalls adsorbierten Atomen stammt, mit einer einzigen Funktion wie in Gl. (2.4) beschrieben werden ($t = 0$ war der Beginn der Meßphase):

$$\varepsilon_i(t) = -\frac{1}{3} \cdot 0,85 \cdot P_z(t + i \cdot \delta t) \qquad i \in \mathbb{N}\,. \tag{2.6}$$

Um schließlich das ganze Asymmetrieeffektspektrum mit einer Funktion beschreiben zu können, müssen die Anteile $\varepsilon_i(t)$ aus Gl. (2.6) mit einem statistischen Gewicht $g(i, t, \delta t)$ multipliziert und danach aufsummiert werden [Winnefeld 2000]:

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

t_A ist dabei die Länge der Aktivierungsphase ($0,5$ s). Ist, wie es im vorgestellten Experiment der Fall war, die Intensität des Atomstrahls während der Aktivierungsphase annähernd konstant, so gilt:

$$g(i, t, \delta t) = \exp\left(\frac{i \cdot \delta t}{\lambda_{^8\mathrm{Li}}}\right) \cdot \frac{1 - \exp\left(\lambda_{^8\mathrm{Li}} \cdot \delta t\right)}{1 - \exp\left(n \cdot \lambda_{^8\mathrm{Li}} \cdot \delta t\right)} \quad \text{mit} \quad \lambda_{^8\mathrm{Li}} = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}\,. \tag{2.8}$$

Weiter ist:

$$\sum_{i=0}^{n-1} g(i, t, \delta t) = 1\,. \tag{2.9}$$

Die Gleichungen (2.6) bis (2.9) liefern somit eine Funktion $\varepsilon(t)$, mit der die Asymmetrieeffektspektren beschrieben werden können. Zur ihrer Ermittlung wird allerdings nicht der Übergang $\delta t \to 0$ vollzogen, sondern δt so klein gewählt (5 ms), daß sich $\varepsilon(t)$ bei noch kleineren δt nur noch unwesentlich ändert.

Aus einem Fit von $\varepsilon(t)$ an das gemessene Asymmetrieeffektspektrum (siehe Abb. 2.5) ergeben sich somit die freien Parameter (Anfangspolarisation $P_z(0)$ und Relaxationsrate $\alpha = 1/T_1$; T_1 ist die sogenannte Spin-Gitter-Relaxationszeit) der Funktion $P_z(t)$:

$$P_z(t) = P_z(0) \cdot \exp\left(-\alpha \cdot t\right) = P_z(0) \cdot \exp\left(-\frac{1}{T_1} \cdot t\right). \tag{2.10}$$

Gelegentlich kann es vorkommen, daß ein Fit mit nur einem exponentialen Abfall die Daten nicht ausreichend beschreibt und Gl. (2.10) erweitert werden muß ([Winnefeld 2000], [Weindel 2000]). Im Rahmen dieser Arbeit war dies jedoch nicht der Fall.

In den Experimenten wurden anstatt der erwarteten 85 % nur Anfangspolarisationen $P_z(0)$ zwischen 30 % und 40 % gemessen (siehe Anhang C). Dieses Problem wurde auch schon bei früheren NSR-Experimenten beobachtet (z.B. [Winnefeld 2000] und [Weindel 2000]). Man muß daher von einem zusätzlichen sehr schnellen Relaxationsprozeß ausgehen, der schneller vonstatten geht, als mit der beschriebenen Technik gemessen werden konnte.

Ein zusätzliches Maß für die mit dem optischen Pumpen erreichte Kernspinpolarisation und die Relaxationsrate ist das Integral über das Asymmetrieeffektspektrum (der sogenannte "Integrierte Effekt" $\bar{\varepsilon} = \int \varepsilon(t)\, dt$). Ein kleiner Wert dieses Integrals weist auf eine kleine Anfangspolarisation $P_z(0)$ bzw. auf eine schnelle Relaxation und damit auf eine große Relaxationsrate hin. Dieser Integrierte Effekt wurde für die einzelnen *runs* mitprotokolliert, da mit dessen Hilfe während des Experimentes Fehlfunktionen des optischen Pumpens oder eine zunehmende Verunreinigung der Oberfläche (was im allgemeinen zu einer höheren Relaxationsrate führt) sofort bemerkt werden konnten.

2.1.4 Die UHV-Kammer zur Präparation und Analyse der Oberflächen

Die meisten Experimente an Einkristalloberflächen können sinnvoll nur unter Ultrahochvakuum-Bedingungen (UHV; im Bereich von wenigen 10^{-10} mbar) durchgeführt werden. Nur dann ist es möglich einfache Modellsysteme ohne störende Wechselwirkungen der Atome aus dem Restgas zu untersuchen. Ein Druck von 10^{-6} mbar entspricht bereits einer Belegung der Oberfläche von einer Monolage pro Sekunde. Auch die NSR-Experimente an Oberflächen benötigten eine UHV-Umgebung, da sich sonst eine Vielzahl von unterschiedlichen Relaxationsmechanismen überlagert hätte. Die Kammer des ^{8}Li Experimentes gliederte sich in drei Bereiche (siehe Abb. 2.2). Ein Bereich stellte die Detektorkammer dar, in der die in Kap. 2.1.3 beschriebenen NMR-Experimente stattgefunden haben. In dem mittleren Bereich, der sich unmittelbar an die Detektorkammer anschlossen hat, wurden

die Oberflächen in das Vakuum eingeschleust. Darauf folgte die Präparations- und Analysekammer. In allen drei Bereichen herrschten während der Messungen UHV-Bedingungen.

Vakuum

Das Vakuum dieser drei Kammern wurde durch zwei Ionenpumpen (TNB-X 1000 von Perkin Elmer und Star Cell 50 l/s von Varian), einer Titansublimationspumpe, die in erster Linie nach dem Ausheizen betrieben wurde, sowie von zwei hintereinander geschalteten Turbopumpen (TPU 510 und TPU 65-H von Balzers) erzeugt. Die zweite schnellaufende Turbopumpe hatte ein höheres Saugvermögen für Wasserstoff, dem Hauptbestandteil des Restgases. Der Basisdruck der UHV-Kammer lag in gut ausgeheiztem Zustand bei $5 \cdot 10^{-10}$ mbar.

Da die in Kap. 2.1.1 beschriebene Quellenkammer nur einen Basisdruck von etwa $10^{-8} \ldots 10^{-9}$ mbar hatte, war zwischen ihr und der Detektorkammer eine weitere differentielle Pumpstufe notwendig. In diesem Bereich war jedoch aufgrund des hohen Feldes des Detektormagneten ein Einsatz von Ionen- oder Turbopumpen nicht möglich. Das Problem wurde zum Einen durch einen sehr niedrigen Querschnitt des Verbindungstückes und zum Anderen durch eine sogenannte NEG-Pumpe in einem extra Zwischenraum zwischen den beiden Kammern gelöst (Abb. 2.2). Die NEG-Pumpe (*non evaporable getter*) bestand aus zehn parallelen Blechen einer spezielen Legierung (SAES GETTERS, St 707), die sich durch einen hohen Haftkoeffizienten für die typischen Restgase auszeichneten. Der Atomstrahl gelangte jeweils durch Bohrungen in der Mitte der Bleche zur Detektorkammer. Der Druck in dieser NEG-Kammer konnte durch diese Maßnahmen in den Bereich von wenigen 10^{-10} mbar reduziert werden.

Probenschleuse

Im mittleren Teil der Kammer befand sich die von H. Winnefeld und M. Czanta konstruierte [Winnefeld 2000], [Czanta 1997] und von C. Weindel weiterentwickelte [Weindel 2000] Probenschleuse. Sie ermöglichte während des Meßbetriebes das Einschleusen der Siliziumkristalle von Luft in den UHV-Bereich, ohne einen nennenswerten Druckanstieg zu verursachen. Typischerweise wurde während der Strahlzeiten ein- bis zweimal täglich ein neuer Kristall in die Kammer eingbracht.

Die Schleuse bestand aus einem kleinen Volumen mit einer Ablagevorrichtung für die Kristalle. Das Volumen wurde mit einer LN_2 gekühlten Sorptionspumpe und danach mit einer eigenen Turbopumpe angepumpt. Anschließend konnte das Ventil zur UHV-Kammer geöffnet werden, ohne daß dort ein allzugroßer Druckanstieg zu beobachten war (etwa $3 \cdot 10^{-10}$ mbar für kurze Zeit). Mit einem an einer Magnetschiebedurchführung befestigten Greifer konnte

der Kristall ohne eine weitere Haltevorrichtung direkt gegriffen und auf den Probenhalter am Manipulator gesteckt werden.

Manipulator

Mit dem horizontal gelagerten Manipulator, an dessen Ende der Probenhalter montiert war, konnten die Proben sowohl in die Detektorkammer als auch in die Präparationskammer gefahren werden. Er wurde im Rahmen der Doktorarbeit von C. Weindel [Weindel 2000] aufgebaut und ist eine Sonderanfertigung der Firma Pink. Durch Drehungen um zwei Achsen und Verschiebungen in alle Raumrichtungen (x, y $\approx$ 5 cm und z = 70 cm) konnte die Probe in alle notwendigen Positionen zur Analyse und in Meßposition gebracht werden.

Die Siliziumkristalle wurden am Ende des Manipulators zwischen ein poliertes Mo-Plättchen und zwei W-Bügel geklemmt (bzw. mit dem Transferstab dazwischen geschoben). Sie wurden indirekt über thermischen Kontakt mit dem durch eine Elektronen-Stoßheizung erhitzten Mo-Plättchen geheizt. Die maximal erreichbare Temperatur lag bei etwa 1500 K am Mo-Plättchen, da die verwendeten Ni/NiCr-Thermoelemente sonst ihren Schmelzpunkt überschritten hätten. Eine Kühlung der Probe erfolgte durch das von LN_2 bzw. LHe durchströmte Manipulatorrohr. Hier wurden Temperaturen von etwa 90 K (LN_2) bzw. 30 K (LHe) am Mo-Plättchen erreicht. Die Kalibrierung der erreichten Temperaturen auf der Oberfläche ist in Anhang A zu finden.

Päparations- und Analysekammer

Die Präparations- und Analysekammer beherbergte diverse in der Oberflächenphysik gebräuchliche Analyseinstrumente zur Charakterisierung der Oberflächen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden verwendet: ein Zylinderspieglanalysator (CMA; *cylindrical mirror analyser*) mit integrierter Elektronen-Kanone (Riber, OPC 105) zur Augerelektronenspektroskopie (AES), eine LEED-Optik (Princeton Research, RVL 6-1200) zur Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED; *low energy electron diffraction*) sowie ein Quadrupolmassenspektrometer (QMS) zur Restgasanalyse sowie zur thermischen Desorptionsspektroskopie (TPD, *temperature programmed desorption*). Die Techniken werden im einzelnen in Kap. 2.1.5 vorgestellt.

In diesem Teil der Kammer wurden auch die Hochtemperatur-*flashs* zur Reinigung und Präparation der Oberflächen durchgeführt. Durch das Heizen mit der Elektronen-Stoßheizung kam es durch elektronenstimulierte Desorption zu einem Druckanstieg in der Kammer. Dieser Effekt, der zu einer schnellen erneuten Verunreinigung der Probe führen konnte, war in der Präparations- und Analysekammer aufgrund des gößeren Durchmessers

und damit verbesserter Pumpleistung minimal. In diesem Bereich befanden sich auch die Li-Getterquellen (SAES-Getters), mit denen die Silizium-Oberflächen mit Li belegt werden konnten. Details zur Präparation der Si(111)-(3×1)-Li Oberflächen sind in Kap. 3.3 zu finden.

2.1.5 Methoden zur Charakterisierung von Oberflächen

AES

Die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) dient zur Überprüfung der Sauberkeit der Oberflächen. Dabei wird die Oberfläche mit einem Elektronen-Strahl (z.B. 3 keV) beschossen, der beim Auftreffen auf den Festkörper die inneren Schalen der Oberflächenatome ionisiert. Die dabei entstehenden Löcher werden von Elektronen aus einer äußeren Schale aufgefüllt. Die dadurch freiwerdende Energie wird durch Aussendung von Elektronen derselben äußeren Schalen kompensiert (Auger-Prozeß). Die Verteilung der kinetischen Energie dieser Elektronen ist für jedes chemische Element sehr charakteristisch. Die mit einem *lock-in*-Verstärker aufgenommenen Spektren dN/dE gegen E_{kin} können mit Normspektren (z.B. [Hedberg 1995]) verglichen und somit die chemische Zusammensetzung der Oberfläche ermittelt werden. Fremdatome auf der Oberfläche im Bereich von einem Prozent einer Monolage und darüber können auf diese Weise detektiert werden.

LEED

Die niederenergetische Elektronenbeugung (LEED) dient zur Strukturanalyse der Oberflächengitter. Auch dabei wird die Oberfläche mit einem Elektronen-Strahl beschossen, allerdings in einem niedrigeren Energiebereich von etwa 20 bis 500 eV. Die Elektronen haben dann eine *de Broglie*-Wellenlänge in der Größenordnung der atomaren Abstände des Festkörpers. Daher werden sie an der Oberfläche gebeugt, wobei die periodisch angeordneten Oberflächenatome zu konstruktiver Interferenz der rückgestreuten Elektronen führen. Auf einem Schirm erhält man so eine Fouriertransformation der beugenden Atomanordnung der Oberfläche und somit eine direkte Abbildung des reziproken Oberflächengitters.

TPD

Die thermische Desorptionsspektroskopie (TPD) wurde im Rahmen dieser Arbeit zur Kalibrierung der Li-Bedeckung θ_{Li} der Oberfläche verwendet (siehe Anhang B). Bei dieser Technik wird die von einem Adsorbat bedeckte Oberfläche mit einer konstanten Heizrate (z.B. 9 K/s) vor dem Massenspektrometer hochgeheizt und kontinuierlich die Zahl der desorbierenden Adsorbatteilchen detektiert. Aus der Form des Spektrums kann man Desorptionsordnung und

-energie bestimmen. Insbesondere ist die Desorption aus Multilagen erkennbar, so daß damit die Adsorbatmenge einer Monolage (ML) ermittelt werden kann. Durch Vergleich der Integrale über den Spektren sind somit auch alle anderen Bedeckungen relativ zur Monolage bestimmbar. Im Zusammenspiel mit anderen Techniken kann auch auf die absolute Bedeckung ($n/n_{Substrat}$) geschlossen werden (siehe z.B. [Bromberger et al. 2002]).

2.2 Die theoretischen Grundlagen der β-NMR

Im folgenden Kapitel soll kurz auf die theoretischen Grundlagen der β-NMR, soweit sie für diese Arbeit relevant sind, eingegangen werden. Für eine ausführliche Theorie der NMR-Spektroskopie sei auf die Literatur verwiesen [Abragam 1961, Slichter 1992].

Isotop	Kernspin I	μ/μ_K	Q (mbarn)	Referenzen
^{8}Li	2	$1,653$	$+32,7(6)$	[Minamisono et al. 1992], [Jänsch et al. 1994]

Tabelle 2.1: Kernmomente des verwendeten Isotops ^{8}Li (magnetisches Dipolmoment μ und elektrisches Quadrupolmoment Q)

2.2.1 Polarisationsstufen

Die mit dem ^{8}Li-Experiment zugängliche Meßgröße war die Vektorpolarisation P_z (siehe Kap. 2.1.1), der normierten z-Komponente des Kernspins I. Bezeichnet man die relativen Besetzungszahlen der $m = -I, \ldots, I$ magnetischen Unterzustände mit N_m, so ist (für $I = 2$):

$$P_z = \frac{\langle I_z \rangle}{I} = \frac{1}{I} \sum_{m=-I}^{m=I} m \cdot N_m = N_{+2} + \frac{1}{2} N_{+1} - \frac{1}{2} N_{-1} - N_{-2} \,. \tag{2.11}$$

Polarisation des Kernspinensembles bedeutet demnach eine Ungleichbesetzung der magnetischen Unterzustände m. Konventionelle NMR nutzt die thermische Ungleichbesetzung aus, die für $T = 100$ K und $B = 0,8$ T nur etwa $P_z = 9 \cdot 10^{-6}$ beträgt. Im Heidelberger ^{8}Li-Experiment wurde durch optisches Pumpen möglichst das ganze Ensemble in einen m-Zustand ($+2$ oder -2, siehe Kap. 2.1.1) versetzt, was einer maximalen Polarisation von $P_z = 1$ entspricht.

Für theoretische Betrachtungen ist es günstiger Linearkombinationen der relativen Besetzungszahlen zu betrachten, die sich unter Raumdrehungen wie Kugelfunktionen transformieren. Diese Polarisationsstufen t_{k0} ($k = 0, 1, \ldots, 2I$) berechnen sich wie folgt [Simonius 1974,

WIDDRA 1991]:

$$\begin{pmatrix} t_{00} \\ t_{10} \\ t_{20} \\ t_{30} \\ t_{40} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ \sqrt{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\sqrt{2} \\ \sqrt{\frac{10}{7}} & -\sqrt{\frac{5}{14}} & -\sqrt{\frac{10}{7}} & -\sqrt{\frac{5}{14}} & \sqrt{\frac{10}{7}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\sqrt{2} & 0 & \sqrt{2} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \sqrt{\frac{1}{14}} & -\sqrt{\frac{8}{7}} & \sqrt{\frac{18}{7}} & -\sqrt{\frac{8}{7}} & \sqrt{\frac{1}{14}} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} N_{+2} \\ N_{+1} \\ N_0 \\ N_{-1} \\ N_{-2} \end{pmatrix} . \tag{2.12}$$

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

2.2.2 Momente und Felder der Wechselwirkung

Ein Atomkern wechselwirkt mit seiner Umgebung über seine elektromagnetischen Momente. Bei dieser Wechselwirkung ist das dominierende Moment die Kernladung. Für die NMR sind jedoch vor allem die nächsthöheren Momente von Interesse. Da Kerne aus Symmetriegründen weder ein elektrisches Dipolmoment noch ein magnetisches Quadrupolmoment haben, sind nur das magnetische Dipolmoment μ und das elektrische Quadrupolmoment Q relevant (siehe Tab. 2.1). Es wird angenommen, daß höhere Momente vernachlässigt werden können. So bleiben zum Einen die Wechselwirkungen des magnetischen Dipolmoments mit dem äußeren Magnetfeld B_{ext} sowie mit den Feldern benachbarter Kern- und Elektronenspins und zum Anderen die Wechselwirkung des elektrischen Quadrupolmoments mit dem elektrischen Feldgradienten am Kernort. Der elektrische Feldgradient wird durch die Ladungsverteilung in der Umgebung des Kerns bestimmt.

Die Wechselwirkungen werden mit den sphärischen Tensoren der Kernmomente M_{kq} und Felder V_{kq} durch folgenden Hamiltonoperator beschrieben:

$$H = \sum_{k=1}^{2I} \sum_{q=-k}^{k} (-1)^q M_{k-q} V_{kq} \, . \tag{2.13}$$

Mit den oben genannten Annahmen besteht der Hamiltonoperator nur noch aus einem magnetischen dipolaren Anteil (H_D) und aus einem elektrischen quadrupolaren Anteil (H_Q). Damit vereinfacht sich Gl. (2.13) zu

$$H = \underbrace{\sum_{q=-1}^{1} (-1)^q \cdot M_{1-q} \cdot V_{1q}}_{H_D} + \underbrace{\sum_{q=-2}^{2} (-1)^q \cdot M_{2-q} \cdot V_{2q}}_{H_Q} . \tag{2.14}$$

Die Momente und Felder der magnetischen Dipolwechselwirkung übersetzen sich wie folgt in ihre kartesischen Komponenten:

$$\begin{aligned} M_{10} &= -\mu \cdot \tfrac{I_z}{I}\,, & V_{10} &= B_z\,, \\ M_{1\pm1} &= \mp\mu \cdot \tfrac{I_\pm}{\sqrt{2}\cdot I}\,, & V_{1\pm1} &= \mp\tfrac{B_x \pm i B_y}{\sqrt{2}}\,. \end{aligned} \tag{2.15}$$

Die B_i sind dabei die kartesischen Koordinaten des beteiligten Magnetfeldes. Für die elektrische Quadrupolwechselwirkung sind die Felder und Momente wie folgt:

$$\begin{aligned} M_{20} &= eQ \cdot \tfrac{3I_z^2 - I(I+1)}{2I(2I-1)}\,, & V_{20} &= \tfrac{V_{zz}}{2}\,, \\ M_{2\pm1} &= \mp\sqrt{6}eQ \cdot \tfrac{I_z I_\pm + I_\pm I_z}{4I(2I-1)}\,, & V_{2\pm1} &= \tfrac{V_{xz} \pm i V_{yz}}{\sqrt{6}}\,, \\ M_{2\pm2} &= \sqrt{6}eQ \cdot \tfrac{I_\pm^2}{4I(2I-1)}\,, & V_{2\pm2} &= \tfrac{V_{xx} - V_{yy} \pm 2iV_{xy}}{2\sqrt{6}}\,. \end{aligned} \tag{2.16}$$

Hierbei ist $V_{pq} = \frac{\partial V}{\partial p\,\partial q}$ (V ist das elektrische Potential) der elektrische Feldgradient (EFG). An der Festkörperoberfläche gibt es einen Feldgradienten aufgrund der Symmetriebrechung, die zu einer Verschiebung der Elektronendichte gegenüber dem Gitter der Ionenrümpfe führt. Einen weiteren Beitrag liefern durch Adsorbate induzierte Dipole. Das äußere Magnetfeld B_{ext} sowie die magnetischen Dipolmomente benachbarter Kernspins tragen zum Magnetfeld bei.

Die Felder haben im allgemeinen einen statischen und einen zeitlich fluktuierenden Anteil. Daher kann man auch den Hamiltonoperator (2.14) in einen statischen und einen fluktuierenden Anteil aufteilen:

$$H = H_{stat} + H_{flukt}(t)\,. \tag{2.17}$$

In Kernspinresonanzexperimenten (NMR) wird die Änderung der Polarisation in Abhängigkeit von eingestrahlter Hochfrequenz untersucht. Dadurch wird der statische Anteil H_{stat} der Wechselwirkung abgefragt. Der zeitlich fluktuierende Anteil H_{flukt} führt zu einer Depolarisation des Kernspinensembles. Dieser Anteil wird mit den Kernspinrelaxationsmessungen (NSR) bestimmt.

2.2.3 Statische Wechselwirkung: Kernspinresonanz

Auf nichtmagnetischen Oberflächen (d.h. keine ungepaarten Elektronenspins) wird die Wechselwirkung des Kerns mit seiner Umgebung von der Wechselwirkung des Kernspins mit dem äußeren Magnetfeld B_{ext} dominiert. Das Koordinatensystem wird so gewählt, daß die z-Achse in Richtung von B_{ext} zeigt (im ^{8}Li-Experiment war dies parallel zur Oberfläche). H_D vereinfacht sich dann zu:

$$H_D = M_{10}V_{10} = -\mu\, B_{ext}\frac{I_z}{I} \equiv -\hbar\,\omega_L\, I_z\,, \tag{2.18}$$

$$\text{wobei} \quad \omega_L = \frac{\mu\, B_{ext}}{\hbar I}\,.$$

Dies führt zur Kern-Zeemann-Aufspaltung in $(2I+1)$ äquidistante Energieeigenwerte. Der Kernspin präzediert mit der Larmorfrequenz ω_L um die Richtung von B_{ext}. Für ^{8}Li ergibt sich für die Larmorfrequenz $\omega_L \approx 39,6 \cdot B \cdot 10^6\,(\mathrm{s\ T})^{-1}$.

Ist im Vergleich dazu die elektrische Quadrupolwechselwirkung klein, kann sie als Störung behandelt werden [Veith 1996]. Es ergibt sich:

$$H_Q = \frac{eQV_{nn}}{8I(2I-1)}(3I_z^2 - I(I+1)) \equiv \hbar\omega_Q(3I_z^2 - I(I+1))\,, \tag{2.19}$$

$$\text{wobei} \quad \omega_Q = \frac{eQV_{nn}}{8\hbar I(2I-1)}\,.$$

Dabei ist V_{nn} der auf die Richtung der Oberflächennormalen projizierte elektrische Feldgradient und ω_Q die Quadrupolfrequenz.

Kernspinresonanzexperimente mit der Sonde ^{8}Li, die diese statischen Felder untersuchten, wurden zuletzt von [Kühlert 2003] und [Schillinger 2003] durchgeführt.

2.2.4 Fluktuierende Wechselwirkung: Kernspinrelaxation

Mit der Larmorfrequenz periodische Wechselwirkungen führen zu einer Präzession der im äußeren Magnetfeld orientierten Magnetisierung des polarisierten Ensembles. Dieser Vorgang ist im Prinzip reversibel. Treten allerdings statistisch fluktuierende Wechselwirkungen auf, so geht die Polarisation des Kernspinensembles verloren.

Ist dieser fluktuierende Anteil $H_{flukt}(t)$ klein gegenüber dem statischen Anteil H_{stat}, so kann die zeitlich Entwicklung der relativen Besetzungszahlen N_m (Kap. 2.2.1) der Eigenzustände von H_{stat} durch eine Mastergleichung beschrieben werden [Abragam 1961]:

$$\dot{N}_m = \sum_{n=-I}^{I} W_{nm}(N_n - N_m), \tag{2.20}$$

wobei W_{nm} die Übergangsrate zwischen den Zuständen $|n\rangle$ und $|m\rangle$ angibt. Man erhält die über das Ensemble gemittelten Raten W_{nm} aus H_{flukt} durch Integration der zeitabhängigen Schrödingergleichung:

$$W_{nm} = \frac{1}{\hbar^2}\int_0^t \overline{\langle m|H_{flukt}(t')|n\rangle\langle m|H_{flukt}(t')|n\rangle^*}\exp(-i\,\omega_{nm}(t-t'))dt' + \text{k.k.}\,. \tag{2.21}$$

$\hbar\omega_{nm} = E_n - E_m$ gibt dabei den Energieunterschied zwischen den beiden Zuständen an. Da $H_{flukt}(t)$ statistisch fluktuierende Wechselwirkungen beschreibt, ist $\langle m|H_{flukt}(t)|n\rangle$ eine Zufallsfunktion, für die nur ein Mittelwert angegeben werden kann. Bezeichnet man die über das Ensemble gemittelte Autokorrelationsfunktion von $\langle m|H_{flukt}(t)|n\rangle$ mit $G_{nm}(t,t') = \overline{\langle m|H_{flukt}(t)|n\rangle\langle m|H_{flukt}(t')|n\rangle^*}$ so ergibt sich für die Übergangsraten:

$$W_{nm} = \frac{1}{\hbar^2}\int_0^t G_{nm}(t,t')\exp(-i\,\omega_{nm}(t-t'))dt' + \text{k.k.}\,. \tag{2.22}$$

Da die Felder statistisch fluktuieren, ist nur die Zeitdifferenz $\tau = t - t'$ maßgeblich. Daher kann $G_{nm}(t,t')$ in Gl. (2.22) durch $G_{nm}(\tau)$ ersetzt werden. Anschaulich gibt die Autokorrelationsfunktion an, wie sehr eine fluktuierende Größe nach einer Zeit τ noch von ihrem Anfangswert beeinflußt ist. Ist τ sehr viel größer als eine typische Korrelationszeit τ_c, so besteht zwischen Anfangs- und Endwert keine Korrelation mehr.

Da Wahrscheinlichkeiten invariant gegen Zeitumkehr sind, ist $G_{nm}(\tau)$ eine gerade reelle Funktion. Es ist daher möglich, den komplex konjugierten Teil in Gl. (2.22) durch Erweiterung der Integrationsgrenzen auf $\pm t$ zu berücksichtigen. Außerdem können die Grenzen dann nach unendlich ausgedehnt werden, da die Wechselwirkungszeit sehr viel größer als die Korrelationszeit ist. Somit gilt für die Übergangsrate:

$$W_{nm} = \frac{G(0)}{\hbar^2}\; j(\omega_{nm})\,. \tag{2.23}$$

Dabei wird durch $G(0) = \overline{|\langle m|H_{flukt}(t)|n\rangle|^2}$ die Stärke der fluktuierenden Wechselwirkung dargestellt. $j(\omega_{nm})$ ist die Fouriertransformierte von $G(\tau)$ und wird als Spektraldichtefunktion bezeichnet. Sie gibt die Abhängigkeit der Übergangsrate von der Übergangsfrequenz an. Ist die Quadrupolaufspaltung klein, so liegt diese Übergangsfrequenz im Bereich der Larmorfrequenz ω_L (siehe Gl. (2.18)) bzw. im Bereich von $2\omega_L$ für $\Delta m = \pm 2$ Übergänge. Anschaulich gibt $j(\omega)$ die Leistungsdichte bei der Übergangsfrequenz im Spektrum der Fluktuationen wieder.

Bei den Kernspinrelaxationsmessungen wird die Relaxationsrate der Vektorpolarisation P_z und damit nach Gl. (2.12) die Zeitabhängigkeit der Polarisation t_{10} bestimmt. Da die Polarisationsstufen im allgemeinen gekoppelt sind, gilt für die Zeitentwicklung:

$$\frac{dt_{10}}{dt} = \sum_{k=0}^{2I-1}\alpha_{1k}\cdot t_{k0}\,. \tag{2.24}$$

Nur wenn keine Kopplung vorliegt ($\alpha_{1k} = 0$ für $k \neq 1$) zerfällt die Vektorpolarisation mit einer einzigen Exponentialfunktion (wie z.B. für "Korringarelaxation", siehe Kap. 2.2.5):

$$t_{10}(t) = t_{10}^0\cdot\exp(-\alpha_{11}\cdot t)\,. \tag{2.25}$$

Die Matrix (α_{kl}) ergibt sich aus der Matrix (W_{nm}) der Übergangsraten durch folgende Transformation:

$$(\alpha_{kl}) = M \cdot (W_{nm}) \cdot M^{-1}\,, \tag{2.26}$$

wobei M die Transformation von der Besetzungszahldarstellung zu den Polarisationsstufen darstellt (siehe Gl. (2.12)). Da (W_{nm}) symmetrisch ist, ist auch (α_{kl}) eine symmetrische Matrix. Da im Rahmen dieser Arbeit nur von der Relaxationsrate der Vektorpolarisation der Rede sein wird, wird diese in Zukunft mit α statt α_{11} bezeichnet.

Somit ist das Problem der Berechnung von Relaxationsraten auf das der Bestimmung der Spektraldichtefunktion verschoben:

$$\alpha = \frac{G(0)}{\hbar^2}\, j(\omega)\,. \tag{2.27}$$

2.2.5 Relaxation durch fluktuierende Elektronenspins: Fermi-Kontakt-Wechselwirkung

Die Wechselwirkung zwischen Kern- und Elektronenspin am Kernort nennt man Fermi-Kontakt-Wechselwirkung. Ist die Bindung des Li-Atoms an ein Substrat nicht rein ionisch, sind die Elektronen des Li 2s-Niveaus und die Leitungselektronen des Substrats entartet. Da s-Elektronen außerdem eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort haben, fluktuiert dann das von dem (aufgrund der Entartung) fluktuierenden Elektronenspin dort erzeugte Magnetfeld ebenfalls. Da Elektronen mit einem endlichen Bahndrehimpuls keine Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort haben, liefert für diese nur das Dipolfeld des magnetischen Moments der Elektronen einen Beitrag. Für p-Elektronen ist das Magnetfeld etwa eine Größenordnung kleiner als für s-Elektronen. Daher liefert die Fermi-Kontaktwechselwirkung den Hauptanteil an den zur Relaxation führenden fluktuierenden Wechselwirkungen. Da die Korrelationszeit τ_c der Fluktuationen normalerweise sehr kurz ($\simeq 10^{-15}$ s bei Metallen) im Vergleich zur Larmorfrequenz ist, zeigt dieser Relaxationsprozeß in der Regel keine Magnetfeldabhängigkeit.

Bei der Wechselwirkung zwischen Kern und Elektron muss die Energie und der Drehimpuls erhalten bleiben. Eine Änderung der Kernspins führt daher auch zu einer Änderung des Elektronenspins (simultane Spinflips). An diesem Prozeß können also nur solche Elektronen beteiligt sein, die den Energieunterschied zwischen den verschiedenen Spineinstellungen aufnehmen oder abgeben können ($\simeq 10^{-6}$ eV). Deshalb ergibt sich folgende Proportionalität für die Relaxationsrate: $\alpha \propto f(E)(1 - f(E))$, wobei $f(E)$ die Fermi-Funktion bezeichnet. Für die Relaxationsrate aufgrund von Fermi-Kontakt-Wechselwirkung ergibt sich

[Abragam 1961, Slichter 1992]:

$$\alpha = \frac{1}{T_1} = \frac{16}{9}\frac{\pi}{\hbar}\left(\mu_0\mu_B\frac{\mu}{I}\right)^2 \int LDOS^2(E,0) f(E)(1-f(E))dE\,, \qquad (2.28)$$
$$\text{mit} \qquad LDOS(E,0) = \langle|\Psi(0)|^2\rangle_E \; \varrho(E)\,.$$

Dabei bezeichnet μ_0 die Induktionskonstante, μ_B das Bohrsche Magneton und LDOS die lokale elektronische Zustandsdichte (*local density of states*) am Kernort. Sie setzt sich zusammen aus der elektronischen Zustandsdichte $\varrho(E)$ der Elektronen bei der Energie E und deren Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort $\langle|\Psi(0)|^2\rangle_E$.

Bei Metallen liegen nur in der Nähe des Ferminiveaus besetzte und unbesetzte Zustände so nahe beisammen. Die lokale elektronische Zustandsdichte am Ferminiveau variiert über einen Energiebereich in der Größenordnung von k_BT nur langsam, so daß in Gl. (2.28) das Produkt $f(E)(1-f(E)) \approx k_BT\delta(E-E_F)$ ist und es ergibt sich die sogenannte "Korringarelaxation" [Abragam 1961, Slichter 1992]:

$$\alpha = \frac{1}{T_1} = \frac{16}{9}\frac{\pi}{\hbar}\left(\mu_0\mu_B\frac{\mu}{I}\right)^2 LDOS^2(E_F,0)\, k_BT\,. \qquad (2.29)$$

Nach Gl. (2.29) ist die Relaxationsrate proportional zur Temperatur, was auf verschiedenen Metalloberflächen mit den Sonden ^{6,7,8}Li auch beobachtet wurde (z. B. [Ebinger et al. 1998]).

Bei halbleitenden Oberflächen liegt das Fermi-Niveau in der Bandlücke, so daß bei tiefen Temperaturen aufgrund des annähernd unbesetzten Leitungsbandes die Fermi-Kontakt-Wechselwirkung sehr klein ist. Erst bei höheren Temperaturen, wenn die hochenergetische Flanke der Fermi-Funktion $f(E)$ deutlich in das Leitungsband reicht, sind dort genügend intrinsische Elektronen, um eine meßbare Kernspinrelaxation zu verursachen. Simulationsrechnungen von R. Schillinger [Schillinger 2003] zeigten, daß dies bei einer Bandlücke von ungefähr 1 eV erst ab etwa 500 bis 600 K der Fall ist. Wird das Li-Atom bei der Bindung an das Substrat ionisiert, so ist auch bei höheren Temperaturen keine Fermi-Kontakt-Wechselwirkung zu beobachten, da es keine Elektronen mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort gibt.

Eine andere Situation ergibt sich bei Halbleiteroberflächen, wenn durch das bei den Relaxationsmessungen adsorbierte Li selbst ein zusätzliches Donatorniveau in der Bandlücke entsteht (siehe [Weindel et al. 2004]). Elektronen aus diesem Niveau werden bei deutlich niedrigeren Temperaturen in das Leitungsband angeregt und ermöglichen dann eine meßbare Kernspinrelaxation durch Fermi-Kontakt-Wechselwirkung. Für die Dichte $n_e(T)$ der aus dem Donatorniveau in das Leitungsband angeregten Elektronen gilt:

$$n_e(T) = n_d\,\frac{1}{1+\exp(-\frac{\varepsilon_d-\varepsilon_F}{k_BT})}\,, \qquad (2.30)$$

wobei n_d Donatordichte, ε_d die Energie des Donatorniveaus und ε_F die Fermienergie bezeichnet. Andererseits berechnet sich die Dichte $n_e(T)$ der Elektronen im Leitungsband (unter der Annahme, daß diese nicht entartet sind und daher einer Boltzmann-Verteilung genügen) folgendermaßen:

$$n_e(T) = \int_{\varepsilon_L}^{\varepsilon_{OK}} \varrho(\varepsilon)\, \exp(-\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T})\, \delta\varepsilon \approx \int_{\varepsilon_L}^{\infty} \varrho(\varepsilon)\, \exp(-\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T})\, d\varepsilon\,, \tag{2.31}$$

wobei ε_L die Leitungsbandunterkante und ε_{OK} die Leitungsbandoberkante bezeichnet. Für die elektronische Zustandsdichte eines quasi 2-dimensionalen Elektronengases der Dicke L an der Oberfläche gilt:

$$\varrho^{(2)} = \frac{dz^{(2)}}{L\, A\, d\varepsilon} = \frac{1}{L}\,\frac{1}{\pi}\,\frac{m^*}{\hbar^2}\,. \tag{2.32}$$

Hierbei bezeichnet $dz^{(2)}$ die Anzahl der Zustände im Intervall $[p, p + dp]$ auf der Fläche A und m^* die effektive Masse. Damit ergibt sich für Gl. (2.31) folgender Ausdruck:

$$n_e(T) = n_0(T) \exp(-\frac{\varepsilon_L - \varepsilon_F}{k_B T}) \quad \text{mit} \quad n_0(T) = \frac{1}{L}\,\frac{m^*}{\pi\hbar^2}\, k_B T\,. \tag{2.33}$$

Aus den Gleichungen (2.30) und (2.33) erhält man schließlich folgenden Ausdruck für die Elektronendichte $n_e(T)$ der aus dem Donatorniveau in das Leitungsband angeregten Elektronen:

$$n_e(T) = \frac{2\, n_d}{1 + \sqrt{1 + 4\,\frac{n_d}{n_0(T)} \exp(\frac{E_d}{k_B T})}}\,, \tag{2.34}$$

wobei E_d den Abstand zwischen dem Donatorniveau und der Leitungsbandunterkannte beschreibt. Diesen Ausdruck findet man auch in Lehrbüchern der Festkörperphysik (z.B. [Ibach und Lüth 1999]) für den 3-dimensionalen Fall. Man sieht bei diesem Ausdruck, daß für kleine Dotierkonzentrationen n_d, d.h. wenn n_d um mehrere Größenordnungen kleiner als $n_0(T)$ ist, die Elektronendichte im Leitungsband $n_e(T)$ gleich der Dotierkonzentration n_d (d.h. alle Donatoren sind ionisiert) und somit unabhängig von der Temperatur ist. Im 3-dimensionalen Fall beträgt unter der Annahme $m^* = m_e$ (Elektronenmasse) $n_0^{(3)}(T) \approx 2 \cdot 10^{15} \cdot (T/\mathrm{K})^{3/2}$ cm^{-3} (z.B. in [Ibach und Lüth 1999] oder [Kittel 1996]). Für typische Dotierkonzentrationen in Si-Kristallen von $n_d \approx 10^{15}$ cm^{-3} ergibt sich somit ein Verhältnis $n_d/n_0(T) \approx 0,5 \cdot (T/\mathrm{K})^{-3/2}$. Bereits bei 100 K beträgt dieses Verhältnis $5 \cdot 10^{-4}$. Bei ansteigender Temperatur wäre eine Relaxationsrate, die aus den fluktuierenden Wechselwirkungen mit den aus dem Donatorniveau ionisierten Elektronen resultiert, konstant. Erst für deutlich höhere Dotierkonzentrationen würde sich eine Temperaturabhängigkeit ergeben.

Im 3-dimensionalen Fall wäre dies kaum möglich, da im Bereich von $n_d \approx 10^{18}$ cm^{-3} der Mott-Übergang erreicht und der Kristall metallisch wird [Edwards und Sienko 1978].

Im 2-dimensionalen Fall (d.h. auf einer Halbleiteroberfläche) sind höhere Dotierkonzentrationen möglich: Auf einer Einkristalloberfläche gibt es etwa $2 \cdot 10^{15}$ Adsorptionsplätze pro cm^2, also eine bedeckungsabhängige Dotierkonzentration von

$$n_d = \frac{2 \cdot 10^{15}\, \theta_{Li}}{L\,\mathrm{cm}^2}\,. \tag{2.35}$$

Bei $T = 300$ K ergibt sich im 2-dimensionalen Fall für $n_0(T)$ ein Wert von etwa $10^{13}/(\mathrm{cm}^2\, L)$, also ein Verhältnis $n_d/n_0(300\,\mathrm{K}) \approx 2 \cdot 10^2\, \theta_{Li}$. In diesem Fall sollte für nicht zu kleine Bedeckungen (siehe Kap. 5.2.2) eine Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate nach Gl. (2.34) zu beobachten sein.

Für die Relaxationsrate ergibt sich schließlich unter diesen Annahmen nach [Abragam 1961]:

$$\alpha = \frac{1}{T_1} = \frac{2\pi}{\hbar} \underbrace{\left(\frac{2}{3}\,\mu_0 \mu_B \frac{\mu}{I}\right)^2}_{\Gamma^2} \frac{1}{2} \int_0^\infty \underbrace{\langle |\Psi(0)|^2 \rangle_E^2}_{\eta^2}\; a \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) \varrho(E)^2\, dE\,, \tag{2.36}$$

$$\text{wobei gilt} \quad a \int_0^\infty \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) \varrho(E)\, dE = n_e(T)\,.$$

Unter der Annahme, daß η nicht von der Energie abhängt, und mit $\varrho(E)$ aus Gl. (2.32) (ebenfalls unabhängig von der Energie) ergibt sich für die Relaxation durch Fermi-Kontakt-Wechselwirkung mit aus einem Donatorniveau ins Leitungsband angeregten Elektronen schließlich folgender Ausdruck:

$$\alpha = \frac{1}{T_1} = \frac{2\pi}{\hbar}\, \Gamma^2\, \frac{\eta^2}{2}\, \varrho^{(2)}\, n_e(T)\,, \tag{2.37}$$

mit $n_e(T)$ aus Gl. (2.34).

2.2.6 Relaxation durch Diffusion

Eine weitere mögliche Quelle von fluktuierenden Wechselwirkungen entsteht durch die Diffusion der Sondenatome über die Oberfläche. Aufgrund verschiedenster Adsorptionsplätze, die durch die jeweilige Bindungsgeometrie mit unterschiedlichen Magnetfeldern und elektrischen Feldgradienten verbunden sein können, führen Platzwechsel zu fluktuierenden Wechselwirkungen zwischen diesen Feldern und den entsprechenden Kernmomenten. Eine ausführliche Behandlung der diffusiven Relaxation ist in [Kleine 1998], [Ebinger et al. 1998] und [Ebinger 1994] zu finden.

Eine exakte Bestimmung der Spektraldichtefunktion ist im allgemeinen nicht möglich, da normalerweise genauere Informationen über die verschiedenen Adsorptionsplätze, wie die geometrische Anordnung oder die mit den Plätzen verbundenen Felder, fehlen. Es gibt jedoch phänomenologisch bzw. empirisch ermittelte Ansätze, um die durch Diffusion hervorgerufene Kernspinrelaxation zu beschreiben. Geht man von zwei nicht äquivalenten Plätzen aus, wobei jeder Platzwechsel die Wechselwirkungsstärke ändert, ergibt sich für die Autokorrelationsfunktion [Slichter 1992]:

$$G(\tau) = G(0) \cdot \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_c}\right) . \tag{2.38}$$

Dieser Ansatz wurde von [Bloembergen et al. 1948] phänomenologisch eingeführt und wird nach den Anfangsbuchstaben der Autoren BPP-Modell genannt. Für die Spektraldichtefunktion ergibt sich durch Fouriertransformation aus (2.38):

$$G(0)\; j(\omega) = G(0)\; \frac{2\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^2} . \tag{2.39}$$

Die Korrelationszeit τ_c kann dabei als Verweilzeit (bzw. als Inverses einer thermisch aktivierten Hüpfrate) interpretiert werden:

$$\tau_c \simeq \tau_{diff} = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{E_{diff}}{k_B T}\right) . \tag{2.40}$$

Theoretisch wird die Hüpfrate eines thermisch angeregten Prozesses durch die *transition-state theory* (TST) beschrieben. Dabei wird davon ausgegangen, daß das Adsorbat nach jedem Sprung an seinem neuen Platz zunächst wieder ein thermisches Gleichgewicht erreicht. Dies bedeutet, daß $k_B T \ll E_{diff}$ sein muß und daß die einzelnen Sprünge nicht korreliert sind. Der Vorfaktor $\tau_0 \equiv \nu_0^{-1}$ (ν_0 wird in der Diffusionsliteratur "*attempt frequency*" genannt) kann dann theoretisch aus den Vibrations-Moden des Grund- und des Übergangs- (*transition*-) Zustandes bzw. aus der jeweiligen lokalen Phononendichte bestimmt werden. Dadurch ist es möglich durch Kernspinrelaxationsmessungen Diffusionseigenschaften der Oberfläche zu untersuchen.

Der BPP-Ansatz hat sich für eine Beschreibung der Diffusion mehrfach bewährt. Das Maximum der Funktion Gl. (2.39) liegt bei $\omega\tau_c = 1$. Für $\omega\tau_c \ll 1$ (hohe Temperaturen) ist $j(\omega)$ und damit auch α_{diff} proportional zu τ_c. Im Anstieg der Funktion, d.h. für $\omega\tau_c \gg 1$ (niedrige Temperaturen), ergibt sich eine Abhängigkeit von $j(\omega) \propto 1/(\omega^2\tau_c)$.

Da die magnetische Dipolwechselwirkung mit dem äußeren Magnetfeld viel größer als die elektrische Quadrupolwechselwirkung ist, tragen, wie bereits erwähnt, nur Übergänge im Bereich der Larmorfrequenz ω_L zur Depolarisation des Kernspinensembles bei. Für $\Delta m = \pm 2$

gibt es auch einen Beitrag bei der doppelten Larmorfrequenz. Die Relaxationsrate α_{diff} hängt also im allgemeinen von $j(\omega_L)$ und von $j(2\omega_L)$ ab (vergl. Kap. 2.2.4). Da die Diffusion auch von der Bedeckung der Oberfläche beeinflußt wird, hängt α_{diff} also von B (Magnetfeld), T (Temperatur) und von θ (Bedeckung) ab. Ein geschlossener Ausdruck für $\alpha_{diff}(B, T, \theta)$ konnte z.B. in [Ebinger et al. 1998] für die Diffusion von Li auf Ru(001) ermittelt worden.

In dem im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Grenzbereich $\omega\tau_c \gg 1$ nähert sich $j(2\omega_L)/j(\omega_L)$ einem konstanten Faktor von 1/4 [Ebinger et al. 1998] (der Faktor 1/4 ergibt sich für $\omega = 2\omega_L$ aus Gl. (2.39)). In diesem Fall kann die Relaxation durch Diffusion mit folgenden Ausdruck beschrieben werden:

$$\alpha_{diff} = \frac{G(0)}{\hbar^2} \left[j(\omega_L) + 4j(2\omega_L) \right] . \tag{2.41}$$

2.3 Photoemissionsexperiment am Synchrotron Radiation Center in Madison

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Photoemissionsexperimente wurden am *Synchrotron Radiation Center* (SRC) der *University of Wisconsin* in Madison (USA) durchgeführt. Im folgenden Kapitel wird kurz die verwendete Apparatur und das Experiment im einzelnen vorgestellt.

Die Apparaturen am SRC sind in der Regel modular aufgebaut, d.h. die Analysator- und die Präparationskammern können entsprechend der experimentellen Anforderungen kombiniert und an die gewünschten Strahlrohre *beamlines* montiert werden, ohne daß ein Belüften der einzelnen UHV-Apparaturen notwendig ist.

2.3.1 Die Präparationskammer

Zur Herstellung der Oberflächenstrukturen wurde eine dem SRC gehörende Präparationskammer (die *Unique Interactive Growth Chamber*, UIGC) verwendet. Der Basisdruck der Kammer von ca. 1×10^{-10} mbar wurde mit Hilfe einer 500 l/s Turbopumpe, einer 500 l/s Ionenpumpe und einer Ti-Sublimationspumpe erreicht. Während des Meßbetriebes wurde jedoch aus Sicherheitsgründen das Ventil zwischen UHV-Kammer und Turbopumpe geschlossen, da deren Ausfall ein sofortiges Belüften der Kammer zur Folge gehabt hätte.

Die Kammer ist in Abb. 2.6 dargestellt. Sie war zur Zeit der Experimente mit einem Massenspektrometer, einer LEED-Optik, einer Li-Getterquelle (SAES-Getters) und einigen

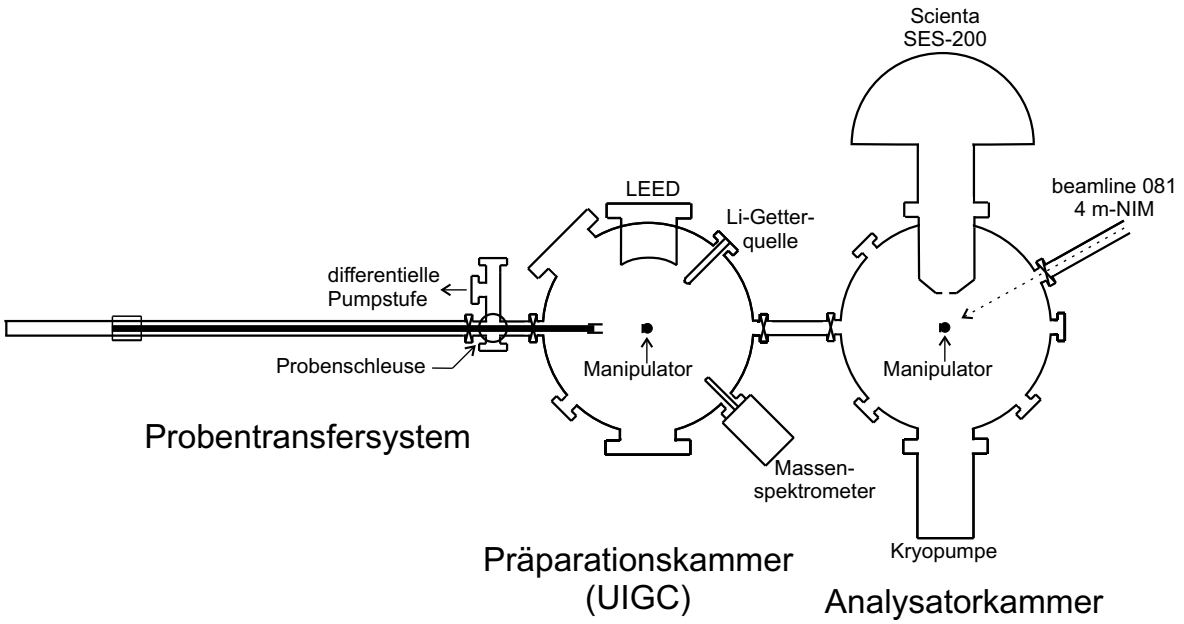


Abbildung 2.6: Skizze des verwendeten experimentellen Aufbaus am SRC in Madison (Blick von oben). Die Darstellung ist nicht maßstabsgetreu, beschreibt aber ungefähr die realen Größenverhältnisse der Anordnung. Die Manipulatoren sowie die Probenschleuse waren jeweils senkrecht von oben an die Apparaturen angeflanscht. Die verschiedenen Pumpen befanden sich, soweit nicht in der Abbildung dargestellt, jeweils unter den Vakuumkammern. Die Abschirmungen in der Analysatorkammer (siehe Text) werden nicht in vollem Umfang gezeigt.

anderen Metallverdampferquellen (Au, Ag) ausgestattet. Außerdem verfügte sie über einen vertikal montierten Manipulator, an dessen unteren Ende auf ein Gewinde der Probenhalter samt Probe montiert wurde. Mit dem Manipulator konnte diese mittels Drehung sowie durch einen z-Verschub von max. 80 cm und einem x- bzw. y- Verschub von max. 2 cm in die jeweils notwendigen Positionen gebracht werden. Der Manipulator war außerdem mit einem Quarzkristall-Monitor (Leybold) zur Messung von Adsorbat-Belegungsraten ausgestattet, der mittels eines Elektromotors vor die Probenposition gefahren werden konnte (siehe Anhang D).

Die zu untersuchenden Siliziumproben wurden an Luft auf den aus Ta gefertigten Probenhalter vormontiert. Die Präparationskammer verfügte über ein differentiell gepumptes Probentransfersystem, mit dem es möglich war, sowohl Proben von Luft in die UHV-Umgebung einzuschleusen als auch später den Transfer von der Präparationskammer in die Analysatorkammer vorzunehmen (siehe Abb. 2.6). Der Probenhalter wurde dann zusammen mit der

vormontierten Probe mit Hilfe einer Magnetschiebedurchführung auf die Manipulatoren der UIGC bzw. der Analysatorkammer aufgeschraubt. Durch elektrische Kontakte über das Gewinde des Probenhalters und einer zusätzlichen Feder auf der Rückseite konnten die Proben mittels Stromdurchfluß geheizt werden.

2.3.2 Die Analysatorkammer

An die Präparationakammer war durch Ventile getrennt die Analysatorkammer angeflanscht (Abb. 2.6). Diese beherbergte den Elektronenanalysator (Scienta SES-200) und war ebenfalls mit einem eigenen vertikalen Manipulator ausgestattet. Die Probe wurde mit dem Transfersystem der Präparationskammer an diesen Manipulator übergeben und konnte ebenfalls mit Hilfe einer x-, y-Verschubvorrichtung vor dem Spektrometer positioniert werden. Durch Drehung um die z-Achse waren damit auch winkelaufgelöse Messungen über einen größeren Bereich möglich. Der Manipulator war mit einem Kaltkopf ausgestattet, der diesen auf etwa $4,5$ K abkühlte. Leider war der Wärmekontakt zu dem aufgeschraubten Probenhalter zur Zeit der Messungen so schlecht, daß die Oberfläche nur etwa Temperaturen von etwa 160 - 220 K [Crain et al. 2003] erreichte. Dies wurde durch anfitten der Fermi-Funktion an die Fermikante von Photoemissionsspektren von einer mit einem dicken Goldfilm belegten Si-Oberfläche ermittelt.

Das Vakuum der Analysatorkammer wurde mit einer 500 l/s Ionenpumpe, einer Ti-Sublimationspumpe und einer Kryopumpe erzeugt. Da das elektrostatische Linsensystem des Spektrometers zahlreiche Abschirmungen gegen Störungen durch äußere Felder benötigt, wurde auch der Probenort von den Pumpen abgeschirmt. Die Ionenröhren der Kammer, die zwar einen Basisdruck von 3×10^{-11} mbar anzeigten, waren außerhalb dieser Abschirmungen, so daß deren Anzeige über den Druck am Probenort wenig aussagten. Aufgrund der Lebensdauer der beobachteten Oberflächenzustände wurde ein Basisdruck von einigen 10^{-10} mbar am Probenort abgeschätzt [Paggel]. Vermutlich wurde der Basisdruck am Probenort im wesentlichen durch die Pumpleistung des eingekühlten Manipulators bestimmt. Diese Vermutung wird durch eine deutliche Verkürzung der Lebensdauer bei ausgeschalteter Kühlung unterstützt.

Als Analysator wurde ein Scienta SES-200 Spektrometer (siehe Abb. 2.7 sowie Referenzen [Scienta] und [Martensson et al. 1994]) verwendet. Dieses Spektrometer ermöglicht synchrone, hochauflösende winkel- und energieaufgelöste Photoemissionsmessungen. Das Scienta-Spektrometer hat die Form eines konventionellen Kugelspiegelanalysators, in dem die zu analysierenden Elektronen durch ein elektrisches Feld auf eine Kreisbahn gelenkt werden und so energieselektiert detektiert werden können. Da Elektronen verschiedener Energie

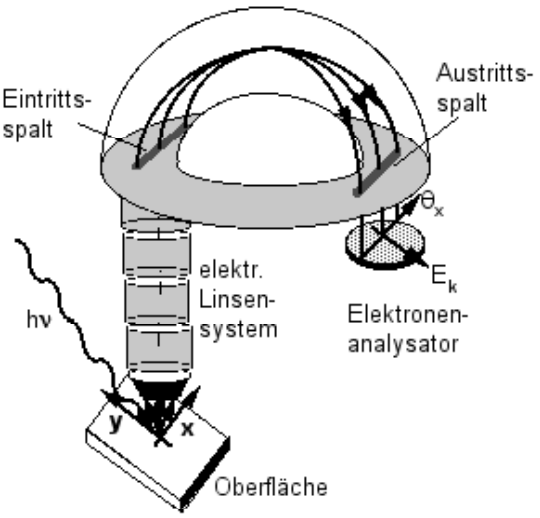


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des Scienta SES-200 Spektrometers. Das elektostatische Linsensystem sorgt für eine Abbildung des Austrittswinkels der aus dem Festkörper emittierten Elektronen am Austrittsspalt des Spektrometers. Dies ermöglicht eine Abbildung des **k**-Raumes auf dem 2-dim. Detektor. Senkrecht dazu ist es möglich, ein Energieintervall von etwa 1 eV abzubilden.

den Analysator in verschiedenen Bahnen durchlaufen und daher in unterschiedlichen Winkeln den Austrittsspalt verlassen, ist eine synchrone Detektion eines ganzen Energieintervalls möglich (etwa 1 eV). Zusätzlich kann wie auch bei konventionellen Kugelspiegelanalysatoren die Analysierenergie variiert werden und so ein größerer Energiebereich gescannt werden. Weiter wird der Austrittswinkel aus dem Festkörper durch das elektrostatische Linsensystem des Scienta-Spektrometers an dessen Austrittsspalt abgebildet. Dadurch kann am Austrittsspalt senkrecht zur Energie-Richtung über einen Bereich von bis zu $12,5°$ (mit einer Auflösung von $\pm 0,15°$) winkelaufgelöst gemessen werden. Am Austrittsspalt befindet sich ein Detektor, in dem die Elektronen zunächst mit einem *micro-channel-plate* verstärkt werden. Beim Auftreffen auf einen Phosphorschirm erzeugen sie jeweils einen Leuchtfleck, der mit einer CCD-Kamera detektiert wird. Auf diesem zwei dimensionalen Detektor wird also eine direkte Abbildung der $E(\mathbf{k})$-Dispersion der Elektronen ermöglicht.

2.3.3 Die 4m-NIM *beamline*

Die Analysatorkammer war an das Strahlrohr (*beamline*) 081 des SRC angeflanscht (siehe Abb. 2.6). Es handelte sich dabei um eine 4 meter-NIM (*normal-incidence-monochromator*)

beamline. In dem Monochromator wird aus dem weißen Synchrotronlicht die für das jeweilige Experiment benötigte Wellenlänge herausgefiltert. Das Licht durchläuft einen Eintrittsspalt und wird danach in einem Abstand von vier Metern an einem Gitter gebeugt. In einem Abstand von weiteren vier Metern sorgt ein weiterer Spalt für eine Wellenlängenselektion des gebeugten Lichts, wobei durch die Spaltbreite der Photonenstrom und die Energieauflösung eingestellt werden kann.

Die *beamline* liefert Photonen in einem Energiebereich von 4 bis 62 eV mit einem Beugungsgitter für den Bereich von 4 bis etwa 20 eV (*low energy grating*) und einem für den Bereich von etwa 12 bis 62 eV (*high energy grating*). Allerdings ist der Photonenfluß im jeweiligen Energiebereich sehr unterschiedlich. So ist zum Beispiel der Fluß bei 10 eV etwa vier mal größer als bei den in diesem Experiment verwendeten 34 eV (gemessen bei einer Spaltbreite von 300 μm, siehe Grafik in [SRC-BEAMLINES]). Um einen höheren Photonenfluß zu erreichen wurden in dem hier vorgestellten Experiment eine Spaltbreite von 600 μm gewählt, was einer Energieauflösung von 39 meV entspricht.

Das Strahlrohr bildete mit der Achse des Analysators einen Winkel von 61° (siehe Abb. 2.6). Der Lichtfleck auf der Oberfläche hatte einen Durchmesser von maximal 2 mm. Das Licht war linear polarisiert, wobei die Einfallsebene (die x-y-Ebene, wenn die z-Achse die Richtung des Manipulators beschreibt) die Achse des Analysators und die Oberflächennormale enthielt.

2.3.4 Der Ablauf der Photoemissionsmessungen

In diesem Kapitel soll kurz der Ablauf Photoemissionsmessungen beschrieben werden. Wegen des Restgasdruckes in der Analysatorkammer von einigen 10^{-10} mbar [PAGGEL] konnten sie nur mit jeweils frisch präparierten Oberfläche in kleinen Abschnitten durchgeführt werden. Die Oberflächenstrukturen wurden jeweils in der Präparationskammer präpariert (siehe Kap. 3.3), unmittelbar danach von der Präparations- in die Analysatorkammer transferiert und vor dem Spektrometer einjustiert. Anschließend wurde zunächst eine erste Übersichtsmessung über ein Energieintervall von 8,2 eV ($E - E_{VBM} = -7,42 \ldots 0,78$ eV) mit Datenpunkten alle 50 meV aufgenommen. Diese Messungen dienten jeweils der Überprüfung der Sauberkeit der jeweiligen Präparation. Eine Verunreinigung der Probe mit Sauerstoff (der Hauptverunreinigung, wie auch die AES-Messungen in Heidelberg belegten) zeigt sich im Photoemissionsspektrum durch einen *peak* bei $-6,2$ eV.

Nach der Verifizierung der Sauberkeit folgten drei Messungen mit unterschiedlichen Winkeleinstellungen am Manipulator, die insgesamt eine Zeit von etwa 30 min beanspruchten. Nach diesen drei Einzelmessungen wurde jeweils eine weitere Übersichtsmessung zur Doku-

mentation der einsetzenden Verunreinigung durchgeführt. Anschließend wurden drei Referenzspektren bei den selben Einstellungen wie bei den drei vorherigen Messungen jedoch bei einer Photonenenergie von 42 eV durchgeführt (zur Verwendung der Referenzspektren siehe unten). Anschließend wurde die Probe wieder in die Präparatioskammer transferiert, mit einem *flash* gereinigt und neu präpariert. In unregelmäßigen Abständen wurde vor der Neupräparation mittels LEED die Oberflächenstruktur, auf der gemessen wurde, nochmals überprüft. Diese LEED-Untersuchungen konnten nicht vor der Messung erfolgen, da eine Deformation der Oberflächenstruktur durch den Elektronenstrahl nicht ausgeschlossen werden konnte.

Für die drei Einzelmessungen bei unterschiedlichen Winkeln wurde jeweils eine winkelaufgelöste Multidetektion über 12° gewählt mit Datenpunkten alle $0,25°$. Es wurde dabei jeweils ein Energiebereich von $3,2$ eV ($E - E_{VBM} = -2,42 \ldots 0,78$ eV) gescannt mit einer Energieauflösung am Analysator von 33 meV (dazu kommen weitere 39 meV durch die verwendete Auflösung der Photonen; siehe Kap. 2.3.3) mit Datenpunkten alle 20 meV. Die Photonenenergie betrug jeweils 34 eV, da bei dieser Energie die Anregungswahrscheinlichkeit von Oberflächenzuständen von Si(111) Oberflächen am größten ist [Altmann et al. 2001]. Die drei Einzelmessungen wurden bei Winkeleinstellungen am Manipulator in einem Anstand von 6° aufgenommen, so daß aufgrund der Multidetektion über 12° jeweils ein Überlapp von 6° entstand. Lebensdauermessungen, d.h. Messungen alle 10 min mit der selben Präparation, zeigten, daß nach 30 min die Intensität des Oberflächenzustandes (siehe Kap. 4.1) deutlich abnahm bei einem gleichzeitigen Anstieg des Sauerstoff-*peaks* bei $-6,2$ eV. Daher war bereits nach 30 min eine Neupräparation der Oberfläche notwendig.

Weitere Messungen im Energiebereich zwischen 28 eV und 37 eV zeigten, daß keine Kopplung des beobachteten Oberflächenzustandes zu den Volumenbändern bestand. Elektronen in den Volumenbändern besitzen einen großen $\mathbf{k}_\perp$-Anteil und werden daher bei geänderter Photonenenergie und für einen festen Wert von $\mathbf{k}_\parallel$ mit deutlich unterschiedlichen kinetischen Energien emittiert, da $\mathbf{k}_\perp$ beim Photoemissionsprozeß nicht erhalten bleibt (siehe Kap. 2.4).

Um bei den Einzelmessungen kleine Variationen in der Transmission des Analysators und in der Ansprechwahrscheinlichkeit des Detektors in Abhängigkeit des Winkels auszugleichen, wurden die bereits erwähnten Referenzspektren verwendet. Diese wurden bei den selben Analysatoreinstellungen allerdings bei einer um 8 eV höheren Photonenenergie (42 eV) aufgenommen, wo nur noch Sekundärelektronen, die keinerlei Winkelabhängigkeit aufweisen, emittiert werden. Die Einzelmessungen wurden schließlich auf die über die Energie integrierten Referenzspektren normiert und damit die Variationen in der Transmission und der Ansprechwahrscheinlichkeit eliminiert [Crain et al. 2002].

Die auf diese Weise bearbeiteten Einzelspektren bedurften noch zwei weiterer Korrektu-

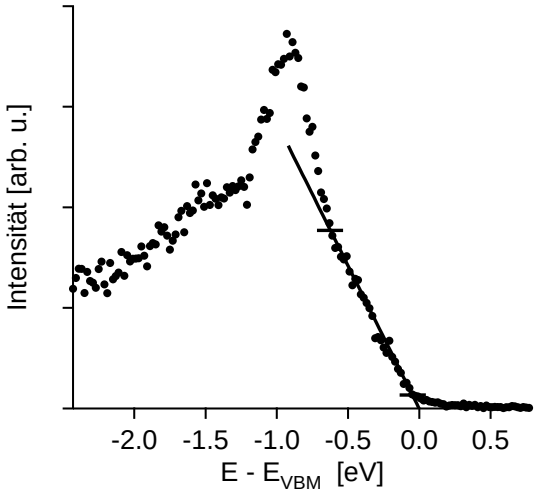


Abbildung 2.8: Energieverteilung von Photoelektronen von der *single domain* Si(111)-(3×1)-Li Oberfläche bei $\mathbf{k}_{\parallel} = 0$ (dem $\bar{\Gamma}$-Punkt). Das Valenzbandmaximum E_{VBM} wurde durch lineare Extrapolation der hochenergetischen Flanke zur Null bestimmt.

ren, bevor sie zu einem Gesamtspektrum zusammengefügt werden konnten. Bei Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur tritt bei der Photoemissionspektroskopie an Halbleiteroberflächen eine Oberflächenphotospannung auf [Alonso et al. 1990], die bei n-dotierten Kristallen zu einer Verschiebung der Spektren zu niedrigeren kinetischen Energien führt (siehe Kap. 2.4). Um diese Verschiebung in den Spektren zu korrigieren, wurden Schnitte bei konstanten Winkeln in den sich überlappenden Regionen benachbarter Spektren verglichen. Da die Probe erst kurz vor der ersten Messung in die Analysatorkammer transferiert wurden, kann man davon ausgehen, daß die erste Messung bei annähernd Raumtemperatur durchgeführt wurde. Tatsächlich wurden bei diesen Spektren keine Verschiebungen bezüglich der Energieskala durch die Oberflächenphotospannung beobachtet, was die Annahme unterstützt. Daher wurden diese Spektren als Energiereferenz verwendet. Die übrigen Spektren wurden an diese derart angepaßt (d.h. bezüglich der Energieskala verschoben), daß die Schnitte bei gleichen Winkeln deckungsgleich wurden.

Im typischen Synchrotron-Betrieb wird vier mal am Tag ein neuer Elektronenstrahl injiziert. In der Zeit dazwischen fällt der Strahlstrom kontinuierlich ab, wodurch der Photonenfluß und damit auch die Zählrate der Photoelektronen abnehmen. Um diesen Abfall in der Zählrate in den unterschiedlichen Spektren auszugleichen, wurden die Einzelspektren nach einer ähnlichen Methode, wie die Korrektur der Oberflächenphotospannung vorgenommen wurde, aneinander angepaßt. Es wurden Schnitte bei konstanter Energie in der Überlappre-

gion benachbarter Spektren bezüglich ihrer Intensität verglichen und aufeinander normiert.

Nach diesen Korrekturen war es schließlich möglich, die verschiedenen Einzelspektren zu einem Gesamtspektrum zusammenzufassen, wie sie in Abb. 4.1 und Abb. 4.5 dargestellt sind. Aufgrund der Oberflächenphotospannung gibt es in diesen Spektren noch eine Unsicherheit bezüglich des Abstandes zwischen der Fermi-Energie (E_F) und des Valenzbandmaximums (E_{VBM}) von etwa $0,1$ eV. Daher wurde als Energie-Nullpunkt in allen Photoemissionsspektren das Valenzbandmaximum E_{VBM} gewählt. Dieser Wert wurde durch lineare Extrapolation zur Null der hochenergetischen Flanke des Spektrums am $\bar{\Gamma}$-Punkt ($\mathbf{k}_\parallel = 0$) bestimmt (siehe Abb. 2.8). Dieser Wert ist im Bereich zwischen 22 und 37 eV unabhängig von der Photonenenergie. Damit ergab sich ein Wert für $E_F - E_{VBM} \approx 0,48$ eV. Dieser Wert ist in recht guter Übereinstimmung mit einem Wert aus der Literatur ([Weitering et al. 1996]) von $0,43$ eV.

2.4 Theorie der Photoemission

Im folgenden soll kurz die Theorie der Photoemission an Halbleiteroberflächen dargestellt werden. Eine ausführliche Einführung in die Photoemission ist z.B. in [Ertl und Küppers 1985] oder in [Hüfner 1995] zu finden. Die Besonderheiten bei Halbleiteroberflächen sind z.B. bei [Horn 1990] zusammengestellt.

Bei dem Photoemissionsprozeß werden Elektronen im Festkörper durch Photonen der Energie $h\nu$ angeregt und können, wenn diese Anregungsenergie groß genug ist, den Festkörper verlassen. Außerhalb des Festkörpers kann die kinetische Energie E_{kin} und der Austrittswinkel θ gemessen werden. Ist die Photonenenergie $h\nu$ bekannt, so kann daraus auf die Bandstruktur $E(\mathbf{k})$ des Festkörpers zurückgeschlossen werden. In Abb. 2.9 sind die relevanten Energieniveaus dargestellt. Aus der Breite R des Spektrums kann bei bekannter Photonenenergie $h\nu$ die Ionisierungsenergie I, d.h. die Bindungsenergie der höchsten Valenzbandzustände relativ zum Vakuumniveau, bestimmt werden. Ist weiterhin auch die Größe der Bandlücke bekannt, kann daraus auch die Elektronenaffinität χ bestimmt werden. An der Oberfläche kann es aufgrund einer Oberflächenphotospannung ([Alonso et al. 1990]) oder durch Adsorbate und Rekonstruktionen induzierte Oberflächenzustände zu einer Bandverbiegung eV_{bb} kommen. Ist diese Bandverbiegung nicht genau bekannt, kann aus einem Photoemissionsspektrum von einer Halbleiteroberflächen die Lage des Ferminiveaus nicht exakt bestimmt werden.

Phänomenologisch kann der Photoemissionsprozeß durch ein Drei-Stufen-Modell beschrieben werden [Hüfner 1995]. Dabei wird der Prozeß zerlegt in Anregung vom Grund-

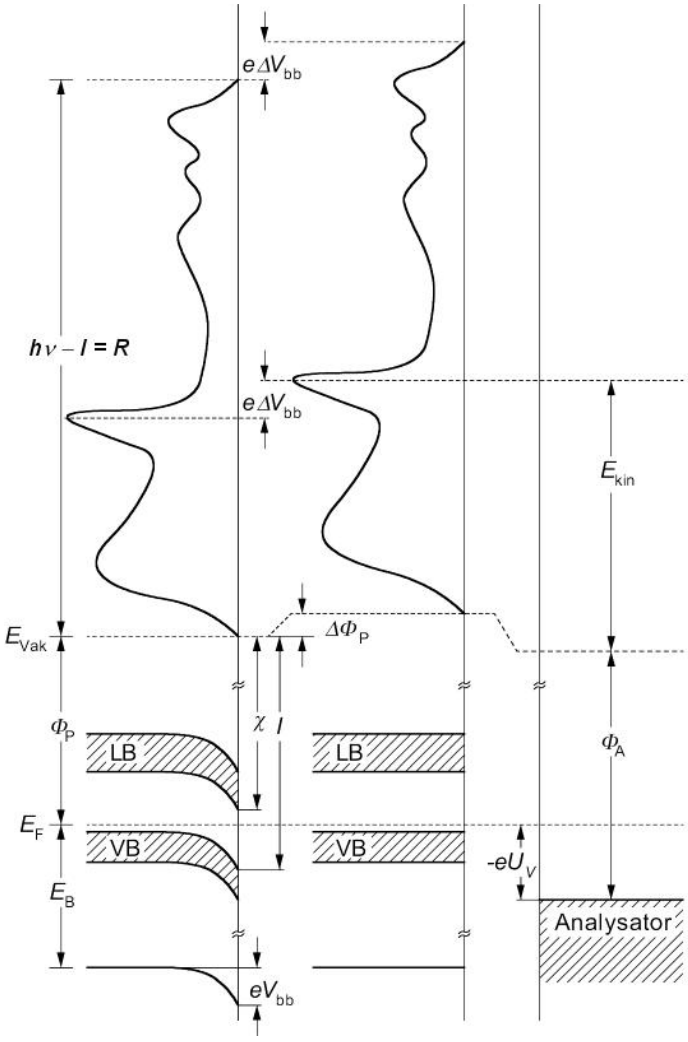


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der Energieniveaus eines Photoemissionsexperimentes an einer Halbleiteroberfläche. In der Mitte sind unten der Verlauf des Valenz- und Leitungsbandes als Funktion des Abstandes von der Oberfläche und oben das resultierende Photoemissionsspektrum dargestellt. Links ist die selbe Darstellung mit einer zusätzlichen durch Donatoren induzierten Bandverbiegung eV_{bb} zu sehen, rechts die Energieniveaus im Analysator. Dabei bezeichnet hν die Photonenenergie, Φ_P die Austrittsarbeit der Probe, I die Ionisierungsenergie, Φ_A die Austrittsarbeit des Spektrometers und E_{kin} die kinetische Energie des Photoelektrons.

zustand $|\Psi_i\rangle$ (i für *initial*) in den angeregten Zustand $|\Psi_f\rangle$ (f für *final*), in Diffusion der angeregten Elektronen zur Oberfläche und in Transmission der Elektronen ins Vakuum. Der Anregungsprozeß kann mit Fermis Goldener Regel beschrieben werden:

$$w \propto \sum_i |\langle\Psi_f|\mathbf{A}\cdot\mathbf{p}|\Psi_i\rangle|^2 \; \delta(E_f - E_i - h\nu) \; . \tag{2.42}$$

Dabei bedeutet w die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Zuständen $|\Psi_i\rangle$ und $|\Psi_f\rangle$, $\mathbf{p}$ der Impulsoperator und $\mathbf{A}$ das Vektorpotential des anregenden Feldes. Die δ-Funktion sorgt für die Energieerhaltung. Bei der Diffusion der angeregten Elektronen zur Oberfläche kann es zu mehreren inelastischen Streuprozessen kommen, was in den gemessenen Spektren zu einem Sekundärelektronenuntergrund führt. An der Oberfläche müssen die Elektronen eine Potentialbarriere überwinden, um ins Vakuum gelangen zu können. Dabei ist die senkrechte Komponente des Wellenvektors $\mathbf{k}_\perp$ im Gegensatz zur parallelen $\mathbf{k}_\parallel$ keine Erhaltungsgröße und kann somit nicht ohne weiteres bestimmt werden. Aus der kinetischen Energie E_{kin} und dem Austrittswinkel θ kann die parallele Komponente des Wellenvektors der emittierten Elektronen bestimmt werden:

$$\mathbf{k}_{f,\parallel} = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}E_{kin}} \; \sin\theta \, . \tag{2.43}$$

Aufgrund der Impulserhaltung parallel zur Oberfläche

$$\mathbf{k}_{f,\parallel} = \mathbf{k}_{i,\parallel} + \mathbf{G} \tag{2.44}$$

kann daraus auf die parallele Komponente des Wellenvektors des Grundzustands $\mathbf{k}_{i,\parallel}$ geschlossen werden ($\mathbf{G}$ ist dabei der reziproke Gittervektor des Oberflächengitters). Durch die Rekonstruktion der Oberfläche kann es zu sogenannten Umklapp-Prozessen kommen (Gl. 2.44), da sich die Periodizität im Vergleich zum unrekonstruierten Festkörper geändert hat. Bei dem Experiment kommt es dadurch zu einem kleinen Fehler, da die Photoelektronen bei dem Winkel

$$\theta_{\mathbf{k}_{i,\parallel}+\mathbf{G}} = \arcsin\left(\frac{\mathbf{k}_{i,\parallel}+\mathbf{G}}{const}\right) \quad \text{mit} \quad const = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}E_{kin}} \tag{2.45}$$

emittiert werden. Bei der Auswertung des Experiments wird jedoch davon ausgegangen, daß dies das selbe ist wie (Additionstheoreme der arcsin-Funktion)

$$\theta_{\mathbf{k}_{i,\parallel}} + \theta_{\mathbf{G}} = \arcsin\left(\frac{\mathbf{k}_{i,\parallel}}{const}\sqrt{1-\left(\frac{\mathbf{G}}{const}\right)^2} + \frac{\mathbf{G}}{const}\sqrt{1-\left(\frac{\mathbf{k}_{i,\parallel}}{const}\right)^2}\right) \; . \tag{2.46}$$

Die Abweichungen sind jedoch in dem Winkel-Bereich, der im Rahmen dieser Arbeit vermessen wurde, und für eine (3×1)-rekonstruierte Oberfläche $\leq 1^\circ$ und können daher vernachlässigt werden.

Ein weiterer Unterschied zwischen gemessener und tatsächlicher Bandstruktur wird von Symmetrieeigenschaften der Oberfläche erzeugt. Ist diese derart rekonstruiert, daß sie bezüglich der Ebene, die von der Achse des Spektrometers und der Richtung des einfallenden Lichtes aufgespannt wird, spiegelsymmetrisch ist, dann haben die Zustände entlang dieser Richtung entweder eine gerade oder eine ungerade Parität. Für diesen Fall verschwindet das Matrixelement aus Gl. 2.42 unter folgenden Bedingungen:

1. wenn das Vektorpotential, $\mathbf{A}$, senkrecht zu dieser Spiegelebene ist und der ursprüngliche Zustand $|\Psi_i\rangle$ eine gerade Parität besitzt, oder

2. wenn $\mathbf{A}$ parallel zur Spiegelebene ist und $|\Psi_i\rangle$ eine ungerade Parität besitzt.

Dadurch ist es im Experiment möglich, durch Verwendung von linear polarisiertem Licht (wie z.B. beim Synchrotron) und durch eine geeignete Wahl der Polarisationsrichtung verschiedene Zustände (d.h. Zustände unterschiedlicher Parität) anzuregen.

Kapitel 3

Die Li induzierte Si(111)-(3×1)-Rekonstruktion

Wird ein Halbleiterkristall in Gedanken in zwei Teile gespalten, so bleiben an den Schnittstellen der beiden Teile nichtabgesättigte Bindungen, sogenannte "*dangling bonds*" (*db's*), zurück. Diese *db's* enthalten je ein ungepaartes Elektron und sind daher energetisch ungünstig. Der Kristall wird also versuchen, die Zahl dieser *db's* zu verringern. So können z.B. zwei *db*-Zustände durch Hybridisierung einen mit beiden Elektronen gefüllten bindenden und einen ungefüllten antibindenden Zustand bilden. Um dies zu erreichen, müssen die zwei Gitteratome aufeinanderzurücken, so daß sich die Wellenfunktionen überlappen. Eine weitere Möglichkeit ist das Einfügen sogenannter Adatome, die mehr *db's* absättigen, als sie in das System einbringen. All diese Veränderungen der Oberflächengeometrie wird Rekonstruktion genannt. Dieser Prozeß wird dann ein Ende finden, wenn sich der Energiegewinn durch die Reduktion der *db's* und der Energieverlust durch die Gitterverspannungen angeglichen hat.

Die Energiebilanz kann sich durch Bindungen von Adsorbaten an die *db's* im Vergleich zur unbedeckten Oberfläche drastisch ändern. Dies kann dann zur Folge haben, daß sich auf der mit Adsorbaten belegten Oberfläche völlig andere Rekonstruktionen ausbilden als auf der unbedeckten Oberfläche. Der Vorgang der adsorbatinduzierten Rekonstruktionen kann auf zwei Arten vor sich gehen. Einerseits kann es zur Ausbildung von anders rekonstruierten Inseln kommen, deren Fläche proportional zur Adsorbatbedeckung ist. Die andere Möglichkeit ist, daß ab einer gewissen Schwellenbelegung die ganze Oberfläche neu rekonstruiert. Auf jeden Fall ist eine gewisse Mindesttemperatur notwendig, die eine für die Neurekonstruierung notwendige Mobilität der Atome ermöglicht. Eine Übersicht über Rekonstruktionen von Halbleiteroberflächen ist z.B. in [Mönch 1993] zu finden.

3.1 Experimenteller Kenntnisstand

Silizium (Si) kristallisiert in Diamantstruktur, d.h es bildet ein kubisch-flächenzentriertes Gitter (fcc, *face-centered cubic*) mit zweiatomiger Basis. Die Gitterkonstante beträgt $5,43$ Å [Kittel 1996]. Bei einem Schnitt entlang der (111)-Ebene ergibt sich eine Honigwabenstruktur, d.h. zwei überlagerte, hexagonale Gitter. Die Oberflächen-Gitterkonstante beträgt $a = 3,84$ Å. Die beiden Gitterebenen sind um (a/3, a/3) gegeneinander verschoben und haben in [111]-Richtung einen Abstand von $0,76$ Å. Die Si-Atome binden tetraedrisch koordiniert, wobei drei Bindungen zu den nächsten Nachbarn in der anderen Ebene der Doppellage gehen. Über die vierte Bindung folgt entlang der [111]-Richtung in $3,14$ Å Abstand die nächste Doppellage.

Bei einem Schnitt entlang der (111)-Ebene wird eben genau diese vierte Bindung zwischen denn beiden Doppellagen gebrochen. Eine (1×1)-Oberfläche hätte also pro Einheitszelle ein *db*. Daher bildet sich auch auf der sauberen Si(111)-Oberfläche eine Rekonstruktion aus. Nach dem allgemein akzeptierten DAS-Modell (*dimer, adatom, stacking-fault*) [Takayanagi et al. 1985] der sich ausbildenden (7×7)-Rekonstruktion wird die Zahl der *db's* von 49 auf 19 verringert.

Wird Li (oder auch ein anderes Alkalimetall) bei Raumtemperatur oder darunter auf die Si(111)-(7×7)-Oberfläche adsorbiert, stellt sich keine definierte, stabile Oberflächenrekonstruktion ein, wobei dennoch bei LEED-Untersuchungen relativ symmetrische Strukturen beobachtet wurden (die sogenannte δ(7×7)-Struktur). Die Li-Adsorption auf Si(111) bei tiefen Temperaturen wurde zum Beispiel in [Weindel 2000] genauer untersucht.

Wird zusätzlich zur Bedeckung der Oberfläche mit Li durch eine erhöhte Temperatur (T > 600 K nach [Tikhov et al. 1991]) eine ausreichende Mobilität der Oberflächenatome ermöglicht, so bildet sich eine über den ganzen Temperaturbereich bis zur Li-Desorption stabile Si(111)-(3×1)-Rekonstruktion. In Abb. 3.1 ist eine LEED-Aufnahme der *three domain* (3×1)-Rekonstruktion dargestellt. Eine (3×1)-Einheitszelle hat aufgrund der dreizähligen Symmetrie der Si(111)-Oberfläche drei Ausrichtungsmöglichkeiten. Sind alle drei Ausrichtungen gleichhäufig vorhanden, spricht man von einer *three domain* Oberfläche. Auf den Spezialfall, daß alle Einheitszellen in einer Richtung orientiert sind (*single domain*), wird in Kap. 3.3 eingegangen.

(3×1)-Rekonstruktionen wurden außer bei der Adsorption von Li auch noch bei Na, K, Ag, Mg, Ca, und Ba beobachtet (siehe unter [Kleine und Fick 2001], [Bromberger et al. 2003] und dortige Referenzen). LEED-IV-Untersuchungen (dabei wird die Intensität der LEED-Reflexe in Abhängigkeit von der Primärenergie der Elektronen bestimmt; IV steht dabei für *intensity voltage*) ergaben sehr ähnliche Kurven für ver-

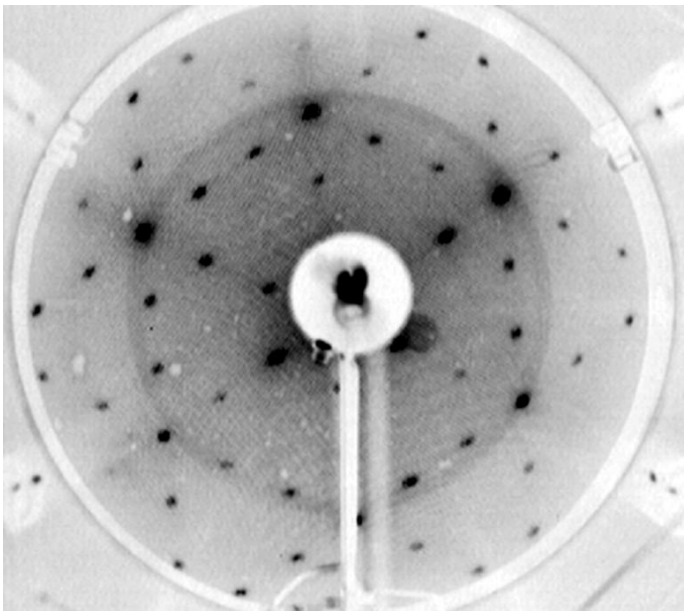


Abbildung 3.1: LEED-Aufnahme der *three domain* Si(111)-(3×1)-Li Oberfläche bei T ≃ 160 K und einer Energie von 54 eV.

schiedene Adsorbate [Fan und Ignatiev 1990], [Quinn und Jona 1991]. Dies legte den Schluß nahe, daß es sich tatsächlich um eine Substratrekonstruktion und nicht um eine Adsorbat-Überstruktur handelt. Übereinstimmungen zwischen berechneter Bandstruktur (siehe Kap. 3.2 und [Erwin und Weitering 1998]) und Photoemissionsexperimenten an (3×1)-Rekonstruktionen mit verschiedenen Adsorbaten (z. B. Na: [Kang und Kang 1998], Ba: [Okuda et al. 2001], Ag: [Gurnett et al. 2002] sowie mit Li im Rahmen dieser Arbeit) unterstützen diese Annahme. Es scheint also gerechtfertigt, von der Familie der (3×1)-Rekonstruktionen zu sprechen. Diese weisen einige ungewöhnliche physikalische Eigenschaften auf. So wurde z.B. von [Jeon et al. 1992] in STM-Untersuchungen eine ungewöhnlich hohe Bandlücke von etwa 1 eV gefunden. [Tikhov et al. 1991] stellten fest, daß das Vermögen der (3×1)-Oberfläche, Sauerstoff aufzunehmen, im Vergleich zur (7×7)-Oberfläche deutlich reduziert ist (damit ist die gesamte Sauerstoff-Aufnahme gemeint).

Über die für die (3×1)-Rekonstruktion notwendige Bedeckung herrschte lange Zeit Uneinigkeit. [Tikhov et al. 1991] und andere Autoren berichten von einer Bedeckung von etwa $0,1$ Monolagen (ML), [Jeon et al. 1992] von 2/3 ML. Die meisten Autoren wie z.B. [Paggel et al. 1993], [Weitering et al. 1994] oder [Kleine et al. 1998] fanden jedoch eine Belegung 1/3 ML, was auch im Rahmen dieser Arbeit bestätigt wurde.

Abb. 3.2 (aus [Kleine et al. 1998]) zeigt ein TPD-Spektrum der Li-Desorption von der

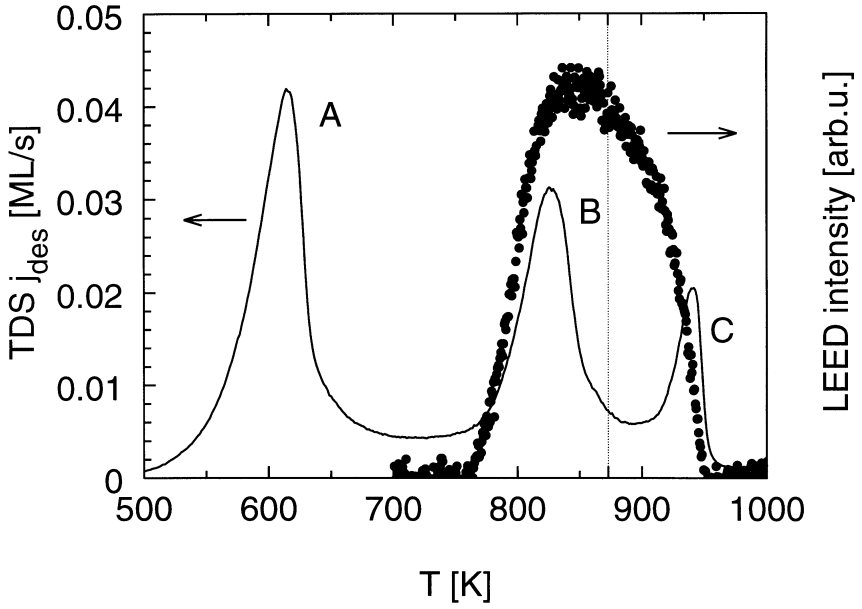


Abbildung 3.2: TPD-Spektrum der Li-Desorption von der Si(111)-Oberfläche (Linie) und Intensität des (2/3, 0)-LEED-Überstrukturreflexes bei 85 eV während der Desorption (Punkte). Die Heizrate betrug in beiden Fällen 2 K/s, die Anfangsbelegung war jeweils 1, 6 ML (aus [Kleine et al. 1998]).

Si(111)-Oberfläche. Die Oberfläche wurde mit 1,6 ML Li belegt und anschließend mit 2 K/s geheizt. Gleichzeitig ist in Abb. 3.2 die Intensität des (2/3, 0)-LEED-Überstrukturreflexes (siehe Abb. 3.1) bei 85 eV in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die Abbildung zeigt, daß die (3×1)-Rekonstruktion im LEED-Bild mit der Li-Desorption aus *peak* B auftritt, ihr Maximum zwischen den *peaks* B und C erreicht und mit der Li-Desorption aus *peak* C wieder verschwindet. Bei höheren Temperaturen wurde die (7×7)-Rekonstruktion wieder sichtbar. Dies legte den Schluß nahe, daß der *peak* C im TPD-Spektrum mit der Li-Desorption aus der (3×1)-Rekonstruktion korrespondiert. Der *peak* A wird der Li-Desorption aus der Mulitlage zugeordnet [Weindel et al. 2003]. Der *peak* B wird in der Literatur der Desorption aus dem Sub-Monolagen-Bereich zugeordnet. Da sich auch dabei ein recht schmaler *peak* ausbildet (etwa 50 K), könnte man vermuten, daß auch dieser *peak* einem festen Bindungsplatz auf der Oberfläche zuzuordnen ist.

Die LEED-Daten aus Abb. 3.2 wurden in Abb. 3.3 (ebenfalls aus [Kleine et al. 1998]) als Funktion der noch auf der Oberfläche adsorbierten Li-Menge dargestellt. Für Belegungen zwischen 0, 5 und 0, 3 ML ist die Intensität des LEED-Reflexes in etwa konstant und maximal, während für Belegungen kleiner 0, 3 ML die Intensität linear abnimmt. Dies zeigt, daß

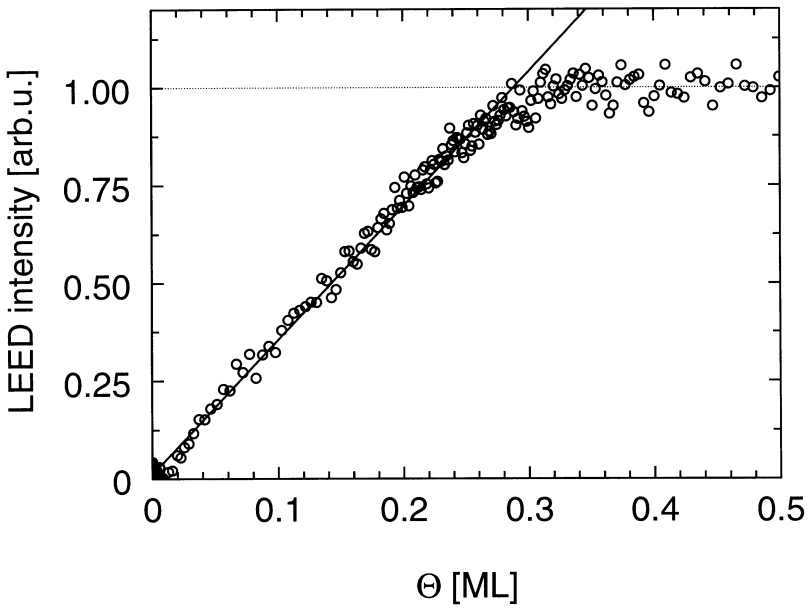


Abbildung 3.3: Intensität des (2/3, 0)-LEED-Überstrukturreflexes aus Abb. 3.2 als Funktion der noch auf der Oberfläche adsorbierten Li-Menge (aus [Kleine et al. 1998]).

die (3×1)-Rekonstruktion bereits ab einer Belegung knapp unterhalb 1/3 ML voll ausgebildet ist. [Lee und Chung 1998] und [Ahn et al. 2002] finden auf der Na bedeckten Si(111)-Oberfläche eine weitere (3×1)-Struktur bei einer Belegung von 2/3 ML (zwei Na-Atome pro (3×1)-Einheitszelle), während für eine Belegung von 1/2 ML eine (6×1)-Struktur beobachtet wurde. Die Existenz einer weiteren (3×1)-Struktur bei einer Belegung von 2/3 ML würde erklären, warum in [Jeon et al. 1992] eben gerade eine Bedeckung von 2/3 ML für die Ausbildung einer (3×1)-Oberfläche angegeben wurde. Weiterhin ist in Abb. 3.3 zu sehen, daß die Intensität der (3×1) LEED-Reflexe bis $\theta_{Li} \geq 0,5$ ML konstant ist. Der *peak* B in Abb. 3.2 könnte daher der Li-Desorption von dem zweiten Li-Adsorptionsplatz der weiteren (3×1)-Struktur bei $\theta_{Li} = 2/3$ ML zugeordnet werden. Das Einsetzen der (3×1)-Reflexe im LEED-Bild mit der Li-Desorption aus dem *peak* B unterstützt diese Deutung. Dabei ist zu bemerken, daß bei der mit Li bedeckten Oberfläche im Gegensatz zu der mit Na bedeckten Oberfläche bei $\theta_{Li} \approx 0,5$ ML weiterhin eine (3×1)-Struktur im LEED beobachtet wurde. Auch bei den LEED-Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurde bei dieser Bedeckung weiterhin eine sehr deutliche (3×1)-Struktur beobachtet.

Aus verschiedenen Hochtemperatur STM-Untersuchungen ([Paggel et al. 1993], [Paggel et al. 1995] und [Olthoff und Welland 1996]) ist bekannt, daß die Nukleation der (3×1)-Rekonstruktion meist an den Stufenkanten stattfindet. Dies wird in Kap. 3.3 noch

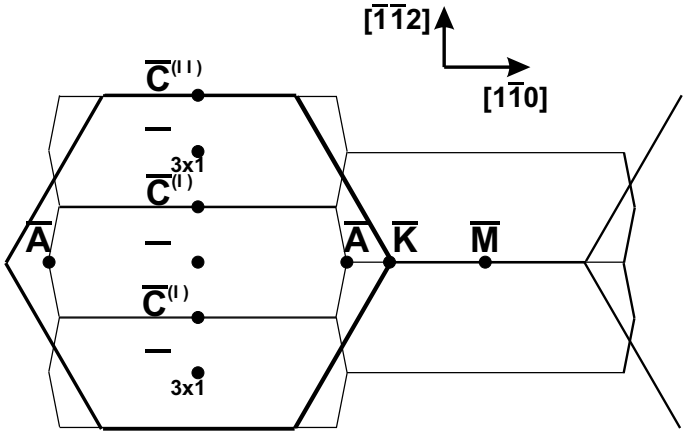


Abbildung 3.4: Oberflächen-Brillouin Zonen der Si(111)-(1×1)- und der (3×1)-Oberfläche mit den wichtigsten Symmetriepunkten.

von Bedeutung sein. Neben den STM-Untersuchungen führte die Auswertung von isothermen Desorptionsspektren aus [Kleine et al. 1998] zu dem Schluß, daß sich für Bedeckungen von $\theta_{Li} \leq 0,3$ ML (3×1)-rekonstruierte Inseln auf der (7×7)-Oberfläche ausbilden. Die isothermen Desorptionsspektren im Temperaturbereich zwischen 900 und 1000 K (*peak* C in Abb. 3.2) zeigten eine lineare Komponente, was zu der Annahme führte, daß die Atome vom Rand von Inseln desorbierten. NMR-Messungen an ^{6}Li [Kleine und Fick 2001] zeigten einen positiven elektrischen Feldgradienten (EFG), der darauf hinweist, daß sich die Li-Atome in der (3×1)-Rekonstruktion eher in der ersten Oberflächenlage als über ihr befinden. Außerdem wurden bei Temperaturen zwischen 970 und 1000 K zwei elektrische Feldgradienten beobachtet, was die Annahme von (3×1)-rekonstruierten Inseln auf der (7×7)-Oberfläche ebenfalls unterstützt.

3.2 Strukturmodelle

In Abb. 3.4 sind die Brillouin Zonen des reziproken Oberflächengitters der Si(111)-(1×1) und der (3×1)-Oberfläche mit den wichtigsten Symmetriepunkten dargestellt. Das Oberflächengitter von Si(111) hat eine Gitterkonstante $a = 3,84$ Å, wobei die beiden Einheitsvektoren einen Winkel von 60° einschließen. Damit ergeben sich folgende Werte für die reziproke Gitterkonstante a^* und für die Abstände der Symmetriepunkte in Abb. 3.4 vom $\bar{\Gamma}$-Punkt:

$$
\begin{aligned}
a^* &= \frac{2\pi}{a}\,\frac{2}{3}\,\sqrt{3} \simeq 1,89\,\text{Å}^{-1}, & \bar{\Gamma}_{3\times1} &= \frac{2\pi}{a}\,\frac{2}{9}\,\sqrt{3} \simeq 0,63\,\text{Å}^{-1},\\
\bar{\text{C}} &= \frac{2\pi}{a}\,\frac{1}{9}\,\sqrt{3} \simeq 0,315\,\text{Å}^{-1}, & \bar{\text{M}} &= \frac{2\pi}{a}\,\frac{2}{3} + \frac{2\pi}{a}\,\frac{1}{3} = \frac{2\pi}{a} \simeq 1,64\,\text{Å}^{-1},\\
\bar{\text{K}} &= \frac{2\pi}{a}\,\frac{2}{3} \simeq 1,09\,\text{Å}^{-1}, & \bar{\text{A}} &= \frac{2\pi}{a}\,\frac{1+\frac{1}{27}}{2} \simeq 0,85\,\text{Å}^{-1}.
\end{aligned}
\tag{3.1}
$$

Während das reziproke Gitter zum Einen durch einfache Experimente wie z.B. LEED sichtbar gemacht werden kann und zum Anderen durch relativ einfache geometrische Überlegungen, wie sie in Gl. (3.1) angestellt wurden, konstruiert werden kann, ist das Problem im realen Raum schon deutlich schwieriger. Selbst aus STM-Experimenten kann keine eindeutige Struktur des realen Oberflächengitters gewonnen werden. Man ist daher stets auf eine Vielzahl indirekter Methoden angewiesen. Dies führte im Fall der Si(111)-(3×1)-Rekonstruktion zu einer Vielzahl von Strukturmodellen: *missing-row-* [Fan und Ignatiev 1990], *overlayer-* [Jeon et al. 1992], *missing-top-layer-* [Wan et al. 1992], *Seiwatz-* [Weitering et al. 1994] und *extended-Pandey-model* [Erwin 1995]. Aber all diese Modelle waren meist nur in der Lage ein bestimmtes Experiment beschreiben und reichten daher nicht aus, um die Oberflächenstruktur zufriedenstellend darzustellen. Erst das "560560"-Modell (siehe Abb. 3.5) von [Lottermoser et al. 1998] und [Collazo-Davila et al. 1998] war in der Lage, Röntgenbeugungs- und LEED-IV-Experimente zu beschreiben, und hatte in Dichtefunktionalrechnungen die kleinste Gesamtenergie. Das "560560"-Modell besteht (in Seitenansicht) aus Ringen von abwechselnd fünf und sechs Si-Atomen gefolgt von einem Graben. Das Si-Atom 3 nimmt dabei eine fast planare Bindungsgeometrie ein mit Bindungswinkeln von 120°. Dies wurde von den Autoren als eine Rehybridisierung von sp^3 zu sp^2 Molekülorbitalen verbunden mit einem Ladungstransfer von Atom 3 zu 4 interpretiert. Damit ist pro Einheitszelle nur noch ein *db* an Atom 1, der nur mit einem Elektron gefüllt ist und in Richtung des Grabens zeigt, übrig. Dies wird als der wahrscheinlichste Bindungsplatz für das Alkaliatom angesehen.

Das "560560"-Modell wurde von [Erwin und Weitering 1998] als Grundlage für eine weitere Srukturbestimmung im Rahmen von LDA- (*local density approximation*) Rechnungen verwendet. Das daraus resultierende HCC-Modell (*honeycomb chain channel*-Modell) ist in Abb. 3.6 dargestellt. Im HCC-Modell besitzen die Si-Atome annähernd die selbe Anordnung wie im "560560"-Modell. Der Unterschied zwischen diesen Modellen besteht in den Bindungen zwischen den Atomen. Die berechneten Ladungsdichteverteilungen zeigen, daß zum Einen die Si-Atome b und c nur sehr schwach an das darunterliegenden Atom e gebunden sind und zum Anderen das Li-Atom vollständig ionisiert ist. Für die Stabilität der

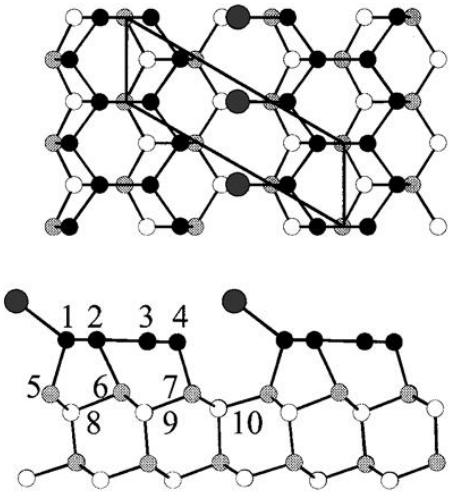


Abbildung 3.5: Das "560560"-Modell der Si(111)-(3×1)-Oberfläche in Draufsicht (oben) und in Seitenansicht (unten) (aus [Lottermoser et al. 1998]). Die weißen, grauen und kleinen schwarzen Punkte stehen für die Si-Atome in der ersten, zweiten und dritten Lage. Die großen Schwarzen Punkte stellen das Li-Atom dar. Oben ist die (3×1)-Einheitszelle dargestellt.

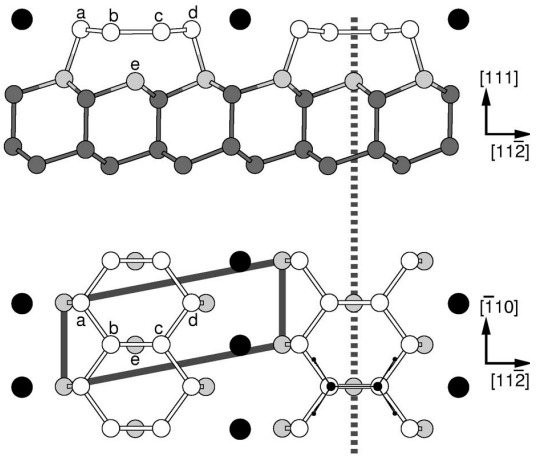


Abbildung 3.6: Das HCC-Modell (*honeycomb chain channel*-Modell) der Si(111)-(3×1)-Li Oberfläche in Draufsicht (oben) und in Seitenansicht (unten). Die schwarzen Punkte sind Li-Atome, die weißen, hell- und dunkelgrauen die Si-Atome der ersten drei Lagen. Die gestrichelte Linie stellt eine mögliche Spiegelebene bezüglich der ersten Oberflächenlage (siehe Text) und die durchgezogene Linie die (3×1)-Einheitszelle dar. Rechts unten ist zum Vergleich ein Si_2H_4-Molekül eingezeichnet (aus [Erwin und Weitering 1998]).

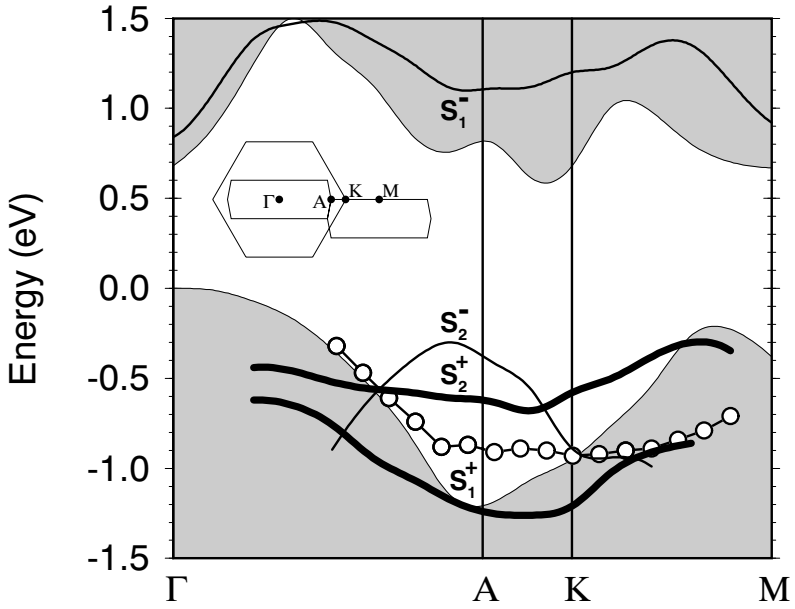


Abbildung 3.7: Theoretische Bandstruktur des HCC-Modells der Si(111)-(3×1)-Li Oberfläche (aus [Erwin und Weitering 1998]). Die Oberflächenzustände sind als durchgezogene Linien dagestellt, der Bereich der projizierten Volumenbänder ist grau unterlegt. Die Kreise zeigen die Position eines Oberflächenzstandes in Photoemissionsmessungen von einer *three domain* Oberfläche ([Weitering et al. 1996]).

(3×1)-Rekonstruktion wird eine echte Si-Doppelbindung zwischen den Atomen b und c verantwortlich gemacht. Eine solche Doppelbindung ist zwar ungewöhnlich, wurde aber auch schon in einigen Molekülsystemen beobachtet. Das Si_2H_4-Molekül besitzt ebenfalls eine ebene Geometrie, wobei die die einzelnen Atome annähernd die selbe Konfiguration einnehmen wie die Atome a, b, c, d im HCC-Modell. Zur Veranschaulichung ist ein Si_2H_4-Molekül in Abb. 3.6 rechts unten mit eingezeichnet. Sowohl das "560560"- als auch das HCC-Modell beinhalten ein Li-Atom pro (3×1)-Einheitszelle, was einer Bedeckung von $\theta_{Li} = 1/3$ ML entspricht.

Das HCC-Modell hat fünf nicht abgesättigte Oberflächenorbitale pro Einheitszelle, so daß man fünf Oberflächenzustände erwarten würde. Weiter stehen sechs Elektronen (fünf von den Si-Atomen a bis e und eines von dem vollständig ionisierten Li-Atom) zur Verfügung, um diese Zustände zu füllen. So würde man also drei besetzte und zwei unbesetzte Zustände erwarten. Die berechnete Bandstruktur ist in Abb. 3.7 dargestellt. Tatsächlich ergeben sich aus der Rechnung drei besetzte (S_1^+, S_2^+ und S_2^-) sowie zwei unbesetzte Oberflächenzustände (S_1^- und ein nicht dargestellter noch höher liegender Zustand). Diese gerechnete Bandstruktur zeigt

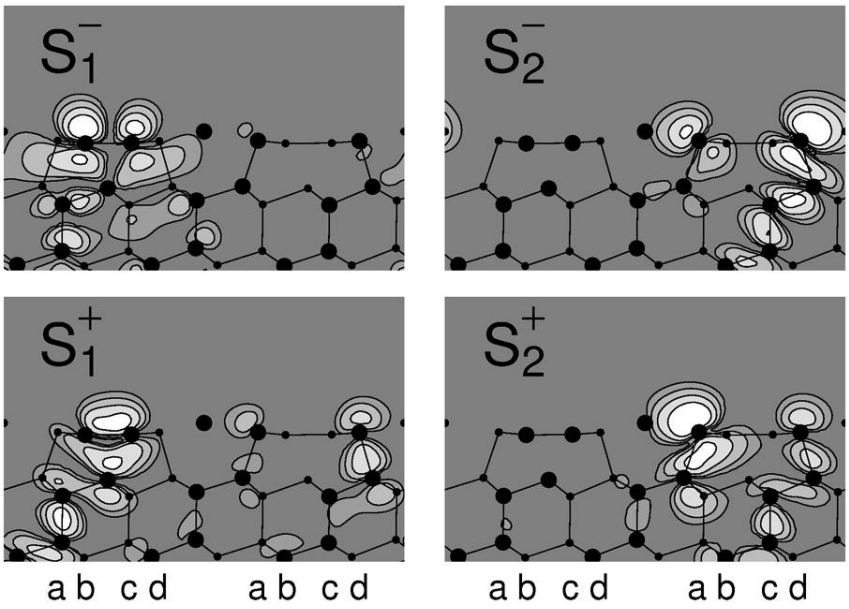


Abbildung 3.8: Die Konturdiagramme der Quadrate der Wellenfunktionen der vier Oberflächenzustände aus Abb. 3.7 am Ā-Punkt. Die Darstellungsebene entspricht der in Abb. 3.7 oben und ist somit senkrecht zur $[1\bar{1}0]$-Richtung. Die großen schwarzen Punkte zeigen Atome in der Darstellungsebene, kleine schwarze Punkte Atome außerhalb. Die Kontouren der Wellenfunktion sind logarithmisch dargestellt (aus [Erwin und Weitering 1998]).

allerdings eine erhebliche Diskrepanz mit den ebenfalls in Abb. 3.7 eingetragenen Ergebnissen der Photoemissionsmessungen von [Weitering et al. 1996].

In [Erwin und Weitering 1998] wird dies folgendermaßen erklärt: Bezüglich der ersten Oberflächenlage existiert möglicherweise eine Spiegelsymmetrie. Die Spiegelebene ist in Abb. 3.7 durch eine gestrichelte Linie angedeutet. Diese Ebene ist sicherlich keine Spiegelebene bezüglich des ganzen Kristalls, jedoch bezüglich der für die Oberflächenbandstruktur relevanten Atome a, b, c und d. Da das Li-Atom im Modell vollständig ionisiert ist und auch die Si-Atome der zweiten und der darunter liegenden Lagen nicht zur Oberflächenbandstruktur beitragen, wird diese Spiegelsymmetrie dadurch nicht gestört. Abb. 3.8 zeigt die Konturdiagramme der Quadrate der Wellenfunktionen der vier Oberflächenzustände aus Abb. 3.7 am Ā-Punkt. Diese Abbildung unterstützt die Annahme der Spiegelsymmetrie der Oberfläche. Wie bereits in Kap. 2.4 beschrieben, haben dann die Oberflächenzustände eine definierte gerade oder ungerade Parität, die Zustände S_1^+ und S_2^+ eine gerade und die Zustände S_1^-, S_2^- eine ungerade. Wie ebenfalls in Kap. 2.4 erwähnt, verschwindet dann das Photoemissionsmatrixelement in Gl. (2.42) für die Zustände ungerader Parität falls das Vektorpotential $\mathbf{A}$

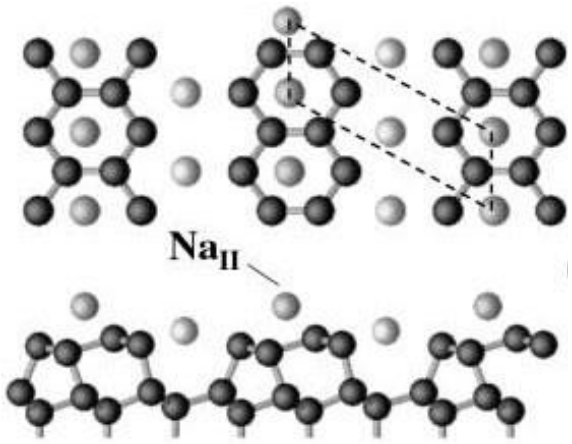


Abbildung 3.9: Aus dem HCC-Modell abgeleitetes Modell der Na induzierten (3×1)-II Struktur (aus [Ahn et al. 2002]), einer weiteren (3×1)-Struktur bei einer Alkali-Bedeckung von 2/3 ML (oben in Draufsicht, unten in Seitenansicht). Die schwarzen Punkte sind Si-, die grauen Na-Atome. Man sieht, daß die Si-Atome b und c aus Abb. 3.6 durch die Adsorption des zusätzlichen Na-Atoms leicht ihre Position geändert haben.

der Photonen parallel zur Spiegelebene ist. Dies würde erklären, wieso der besetzte Zustand S_2^- im Photoemissionsspektrum von [Weitering et al. 1996] nicht auftaucht. Der gemessene Oberflächenzustand (siehe Abb. 3.7) wurde schließlich als eine Überlagerung der beiden berechneten Zustände S_1^+ und S_2^+ interpretiert [Erwin und Weitering 1998]. Die Tatsache, daß der gemessene Zustand sehr breit war (ein Breite von 0.7 bis 0.8 eV (FWHM)), unterstützte diese Interpretation.

Abb. 3.9 zeigt schließlich ein Strukturmodell der von [Ahn et al. 2002] beobachteten Na induzierten (3×1)-II Struktur bei einer Bedeckung von $\theta_{Na} = 2/3$ ML. Dieses Strukturmodell ist das Ergebnis von LDA-Rechnungen basierend auf dem HCC- bzw. "560560"-Modell mit einem zusätzlichen Na-Atom pro Einheitszelle (entsprechend einer Na-Bedeckung von 2/3 ML für diese Struktur). Das zusätzliche Na-Atom bindet an einen *hollow site* innerhalb der Si-Ketten und sorgt für eine kleine Verschiebung der Positionen der Si-Atome b und c in Abb. 3.6. Ansonsten ist diese Struktur den Modellen der (3×1)-I Struktur (d.h. mit einer Belegung von 1/3 ML) sehr ähnlich. Da aber nun die Anzahl der Elektronen pro Einheitszelle um eins erhöht worden ist, würde man erwarten, daß diese Oberfläche metallisch ist. Die LDA-Rechnungen von [Ahn et al. 2002] schienen dies auch zu bestätigen. Im Experiment wurde jedoch auch für diese Oberfläche eine Bandlücke beobachtet. LDA-Rechnungen unter Berücksichtigung der *intrasite* Coulomb-Abstoßung U ergaben jedoch eine Aufspal-

tung des metallischen Zustandes in ein besetztes und in ein unbesetztes Hubbard Band. Neu auftretende *peaks* in Photoemissions- und HREELS- (*high resolution electron-energy-loss spectroscopy*) Messungen, die diesen beiden Hubbard-Bändern zugeordnet werden könnten, scheinen zu belegen, daß es sich bei der (3×1)-II Struktur um einen Mott-Hubbard Isolator handelt.

3.3 Präparation von *three domain* und *single domain* Oberflächen

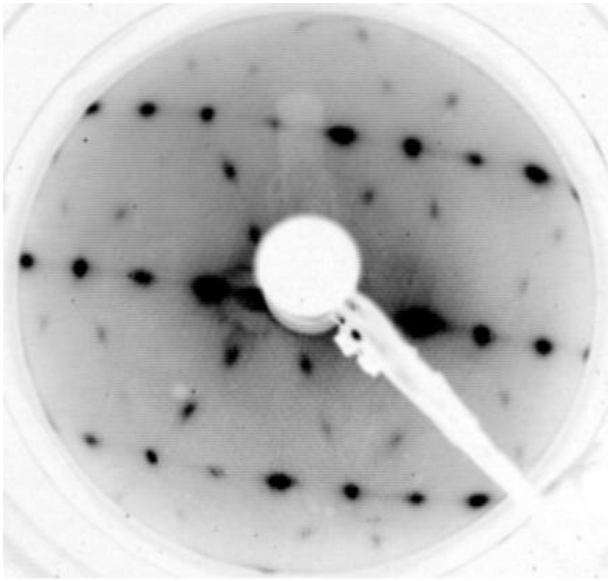
Wie in Kap. 3.1 beschrieben bildet sich die Li induzierte Si(111)-(3×1)-Rekonstruktion nach Adsorption von 1/3 ML Li auf die saubere (7×7)-Oberfläche und Erwärmung der selben auf über 600 K. Aufgrund der experimentellen Gegebenheiten wurden die Oberflächen für die β-NMR Experimente in Heidelberg und für die Photoemissionsexperimente in Madison leicht unterschiedlich präpariert.

An der ^{8}Li-Apparatur am MPI für Kernphysik in Heidelberg wurden p-dotierte(B) und n-dotierte (P) ($1 - 20\ \Omega$cm) Si(111)-Kristalle der Größe $12 \times 18 \times 0,625$ mm^3 und einer Fehlorientierung $< 0,5°$ verwendet. Die Kristalle wurden nach dem Schneiden in einem naßchemischen Verfahren H-terminiert, wodurch die Oberflächen gegen Verunreinigungen annähernd inert wurden (siehe dazu [Schillinger 1999]), und mittels der in Kap. 2.1.4 beschriebenen Probenschleuse in die UHV-Kammer eingebracht. Nach Überprüfung der Sauberkeit mittels AES wurde mit einem *flash* auf 1200 K der Wasserstoff desorbiert und eine (7×7) rekonstruierte Oberfläche präpariert (siehe hierzu auch [Schillinger 2003]). Da bei jedem neuen Kristall ein leicht unterschiedlicher Wärmekontakt zum Probenhalter beobachtet worden ist, wurde nach dem Einschleusen die Oberfläche mit ca. 2 ML Li belegt und ein Li-TPD-Spektrum zur Kalibrierung des am Probenhalter befestigten Thermoelements aufgenommen (siehe dazu Anhang B). Es ergab sich bei TPD-Spektren von unterschiedlichen Kristallen eine Unsicherheit bezüglich der *peak*-Positionen von ca. ±10 K. Bei verschiedenen Spektren von einem Kristall war keine Änderung ihrer Temperaturabhängigkeit festzustellen. Anhand dieser TPD-Spektren wurden die Präparationstemperaturen (d.h. die Temperaturen, die zur Präparation am PID-Regler eingestellt wurden; siehe Anhang B) für die (3×1)-rekonstruierten Oberflächen festgelegt. Die jeweiligen Li-Bedeckungen wurden anhand der Integrale über den TPD-Spektren ermittelt (siehe Anhang B). Zur Präparation der (3×1)-Oberflächen wurden schließlich die sauberen Oberflächen mit ca. 2 ML Lithium belegt und anschließend bis zur gewünschten Präparationstemperatur geheizt. Durch die Belegung der Oberfläche mit ca. 2 ML Li wurde erreicht, daß selbst bei einer inhomogenen Belegung

der Oberfläche überall ausreichend Li vorhanden war. Durch das Heizen bis zur Präparationstemperatur wurde zum Einen bis auf die gewünschte Restbedeckung das überschüssige Li wieder desorbiert und zum Anderen die für die Ausbildung der (3×1)-Rekonstruktion notwendige Mobilität der Si-Atome erreicht. Für eine Präparationstemperatur von etwa 810 K, d.h. einer Bedeckung von etwa $0,47$ ML, und von etwa 850 K, d.h. $0,29$ ML, wurden in LEED-Untersuchungen deutliche *three domain* (3×1)-Rekonstruktionen beobachtet (siehe Abb. 3.1). In [Ahn et al. 2002] wurden unter Verwendung von Na bei einer Bedeckung von 1/2 ML eine (6×1)-Struktur beobachtet, bevor bei 2/3 ML erneut eine (3×1)-Rekonstruktion gefunden wurde. Dies konnte für die Li induzierten Oberflächen nicht bestätigt werden wie auch Abb. 3.3 zeigt. Für höhere Präparationstemperaturen, also für Bedeckungen kleiner $0,29$ ML wurden im LEED das gleichzeitige Auftreten von (3×1) und (7×7) Reflexen beobachtet.

Am SRC stand zur Präparation der Oberflächen leider kein Massenspektrometer zur Verfügung, mit dem TPD-Messungen möglich waren, so daß zur Präparation auf die Erfahrungen aus Heidelberg zurückgegriffen werden mußte. Außerdem sollte dort versucht werden, *single domain* Oberflächen, d.h. Rekonstruktionen, bei denen die (3×1)-Einheitszellen alle in einer Richtung ausgerichtet sind, mittels gestufter Oberflächen zu erzeugen. Es wurden 4×18 mm^2 große, n-dotierte, gestufte Si(111)-Kristalle verwendet. Anders als in Heidelberg wurden diese mitsamt ihrer Oxidschicht (diese bildet sich an Luft automatisch) in die Präparationskammer UIGC (siehe Kap. 2.3.1) eingeschleust. Eine H-terminierung hätte die gerade Ausrichtung der Stufenkanten zerstört, die für die Präparation der *single domain* Oberflächen notwendig ist (siehe unten). Die Kristalle wurden mittels Stromdurchfluß geheizt, wobei sie so eingebaut wurden, daß der Strom parallel zu den Stufen floß, um den Effekt des *step bunching* [Yang et al. 1996] zu vermeiden. *Step bunching* bedeutet, daß sich mehrere einzelne Stufen unter dem Einfluß der gerichteten Elektronenbewegung während des Heizens zu höheren Stufen zusammenschieben, wobei die gerade Ausrichtung der Stufenkanten auch wieder verloren gehen würde (siehe auch Abb. 2.2 in [Kleine 1998]). Nach dem Einschleusen wurden die Kristalle samt Probenhalter bei etwa 970 K (Probentemperatur) mindestens eine halbe Stunde lang ausgegast. Die Oberflächen-Temperatur wurde dabei von außen mittels eines Infrarot-Pyrometers durch ein Kammerfenster bestimmt. Dieses Verfahren liefert zwar keine sehr genaue Temperatur der Oberfläche aber einen reproduzierbaren Wert. Nach dem Ausgasen wurden die Proben mehrmals einige Sekunden lang auf etwa 1520 K geheizt, wobei die Oxischicht von der Oberfläche desorbiert und eventuell auf der Oberfläche vorhandener Kohlenstoff in das Volumen diffundiert. Nach dem letzten Heizzyklus wurde die Oberfläche ungefähr 3 Minuten lang bei etwa 1100 K *annealed*. Nach dieser Prozedur wurde in LEED-Experimenten eine deutliche (7×7)-Oberfläche beobachtet. STM-Untersuchungen

(a)



(b)

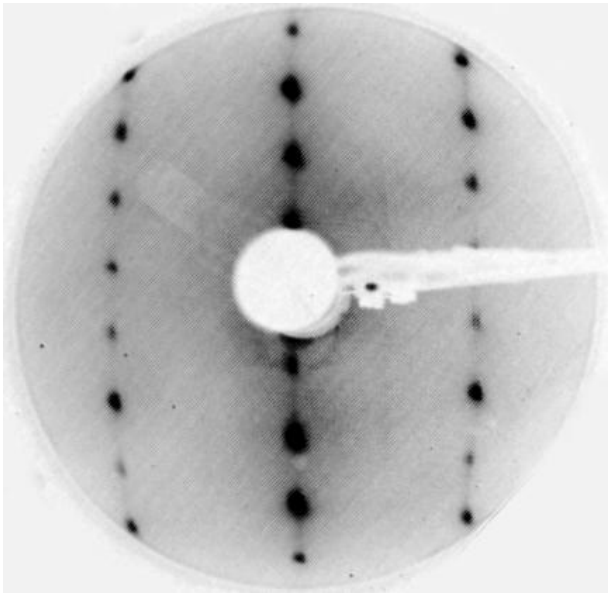


Abbildung 3.10: LEED-Aufnahmen von der Si(111)-(3×1)-Li Rekonstruktion auf gestuften Si-Kristallen bei Zimmertemperatur und einer Energie von 80 eV.
(a) mit einer Fehlorientierung von $1,1°$. Es ist bereits eine deutliche Bevorzugung einer Domäne zu erkennen.
(b) mit einer Fehlorientierung von $2°$. Es ist eine annähernd perfekte *single domain* Rekonstruktion zu sehen.

von [Viernow et al. 1998] zeigten auch, daß diese Präparationsprozedur bei gestuften Kristallen zu einer annähernd perfekten (7×7)-Rekonstruktion mit geraden Stufenkanten führt (eine Fehlstelle in 10^4 Atomabständen).

Die auf diese Weise präparierten (7×7)-Oberflächen wurden als Ausgangspunkt zur Herstellung der *single domain* (3×1)-Rekonstruktionen verwendet. Zunächst wurden auf diese Oberflächen etwa 3 ML Lithium adsorbiert, wobei die Li-Menge grob mittels eines Schwingquarzes abgeschätzt wurde (siehe Anhang D). Da keine TPD-Messungen möglich waren, konnte die Präparationstemperatur nur anhand eines möglichst scharfen LEED-Bildes bestimmt werden. Es wurde zur Präparation der (3×1)-Rekonstruktionen jeweils bis 860 K (Anzeige des Pyrometers) geheizt, da bei dieser Temperatur das schärfste LEED-Bild beobachtet wurde. Daß dieses Präparationsverfahren auf gestuften Oberflächen zu einer *single domain* Präparation führt, wurde bereits von [Olthoff und Welland 1996] mit der Adsorption von Li auf einen 4° fehlorientierten Kristall gezeigt. In [Paggel et al. 1995] wurde gezeigt, daß sich bei der Na Adsorption auch bei gestuften Si(111)-Oberflächen stets eine *three domain* Rekonstruktion mit nur einer leichten Präferenz zur $[1\bar{1}0]$-Richtung ausbildet. In dem Experiment am SRC in Madison wurden Kristalle verschiedener Fehlorientierung untersucht. Bei glatten Kristallen (Fehlorientierung $< 0,5°$) wurden stets *three domain* Rekonstruktionen beobachtet. In Abb. 3.10 (a) ist ein LEED-Bild von einer (3×1)-Rekonstruktion auf einem Si(111)-Kristall mit einer Fehlorientierung von $1,1°$ dargestellt. Man sieht bereits eine deutliche Vorzugsrichtung der (3×1)-Einheitszellen. In Abb. 3.10 (b) ist schließlich das LEED-Bild der annähernd perfekten *single domain* Si(111)-(3×1)-Li Rekonstruktion dargestellt. Diese wurden jeweils auf 2°-fehlorientierten Kristallen erzeugt. Die in Kap. 4 vorgestellten Photoemissionsmessungen wurden stets auf derartigen Kristallen durchgeführt. Aufgrund eines Temperaturgradienten auf der Oberfläche während des Heizens konnte eine *single domain* Oberfläche nur auf einem etwa 4×9 mm^2 großen Bereich in der Mitte der Proben erzeugt werden, wie durch *scannen* der Oberfläche mittels LEED festgestellt wurde. Da aber die Photoemissionsexperimente mit einem Lichtfleck mit einem Durchmesser von etwa 2 mm durchgeführt wurden, hatte dies keinen Einfluß auf die Messungen.

Kapitel 4

Winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie an der *single domain* Si(111)-(3×1)-Li Oberfläche

In diesem Kapitel werden die Daten von winkelaufgelösten Photoemissionsspektroskopie- (*angular resolved photoemission spectroscopy*; ARPES) Experimenten vorgestellt und diskutiert, die im Rahmen dieser Arbeit am *Synchrotron Radiation Center* in Madison, Wisconsin aufgenommen wurden. Das Experiment ist bereits im Detail in Kap. 2.3 (auf Seite 27) dargestellt worden. Ein Großteil der Daten wurde bereits in [Bromberger et al. 2003] veröffentlicht.

4.1 Messungen für $\mathbf{k}_{\parallel}$ entlang der $[1\bar{1}0]$-Richtung

In Abb. 4.1 sind ARPES-Daten für $\mathbf{k}_{\parallel}$ entlang der $[1\bar{1}0]$-Richtung (die $\bar{\Gamma}$ - $\bar{\text{A}}$-Richtung; siehe Abb. 3.4) dargestellt, also in Richtung der quasi-eindimensionalen Li-Ketten. Das Spektrum (a) ist nach der in Kap. 2.3.4 beschriebenen Methode aus den Einzelspektren, wie sie mit dem Scienta SES 200 Spektrometer aufgenommen wurden, zusammengesetzt. Es zeigt die Intensität der Photoelektronen in Abhängigkeit von $E - E_{VBM}$ und $\mathbf{k}_{\parallel}$, wobei eine höhere Intensität dunkler dargestellt ist. Die gemessene Winkelabhängigkeit der Photoelektronen wurde gemäß Gl. (2.43) in eine $\mathbf{k}_{\parallel}$-Abhängigkeit umgerechnet (mit $E_{kin} = 28,5$ eV, was $E - E_{VBM} = -0,9$ eV entspricht). Abb. 4.1 (b) zeigt das Spektrum (a) nach Bearbeitung mit einem Hochpaß-Filter, um die einzelnen Strukturen gegenüber dem Untergrund deutlicher hervorzuheben. Weiter sind in (b) auch einige Symmetriepunkte der (3×1)-Oberfläche (siehe Abb. 3.4) mit eingezeichnet. In Abb. 4.2 (a) sind Energieverteilungskurven (*ener-*

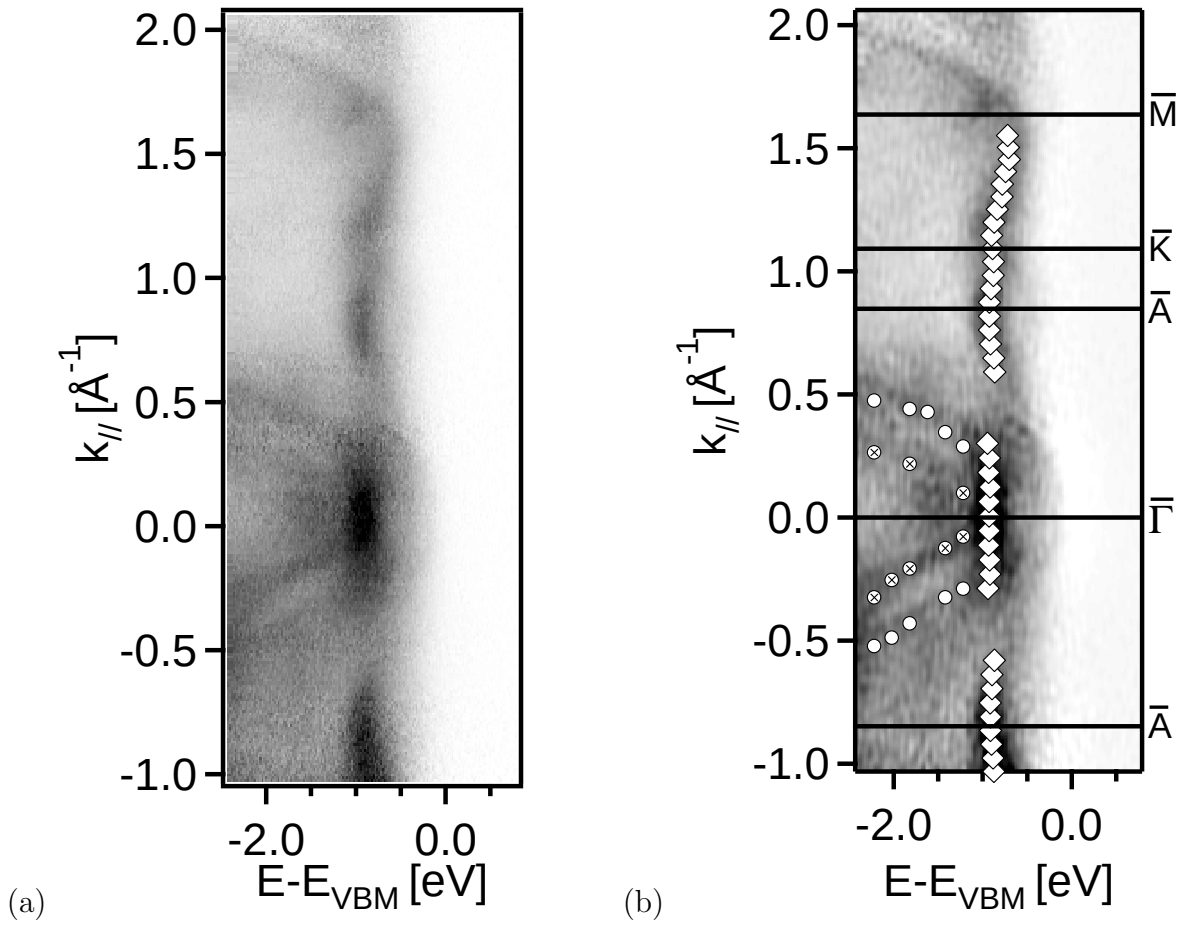


Abbildung 4.1: Photoemissionsdaten von der *single domain* Si(111)-(3×1)-Li Oberfläche für $\mathbf{k}_\parallel$ entlang der $[1\bar{1}0]$-Richtung. In Teil (a) ist die Intensität der Photoelektronen gegen $E-E_{VBM}$ und $\mathbf{k}_\parallel$ aufgetragen (dunkler = höhere Intensität). In Teil (b) sind die selben Daten nach einer Hochpaß-Filterung dargestellt, welche die Strukturen gegenüber dem Untergrund deutlicher hervorhebt. Weiter sind in (b) die Symmetriepunkte der (3×1)-Oberfläche (siehe Abb. 3.4) und die Ergebnisse von Fits wie in Abb. 4.2 (b), die die Position der Zustände angeben, dargestellt (Rauten für den Oberflächenzustand und runde Symbole für die Volumenzustände).

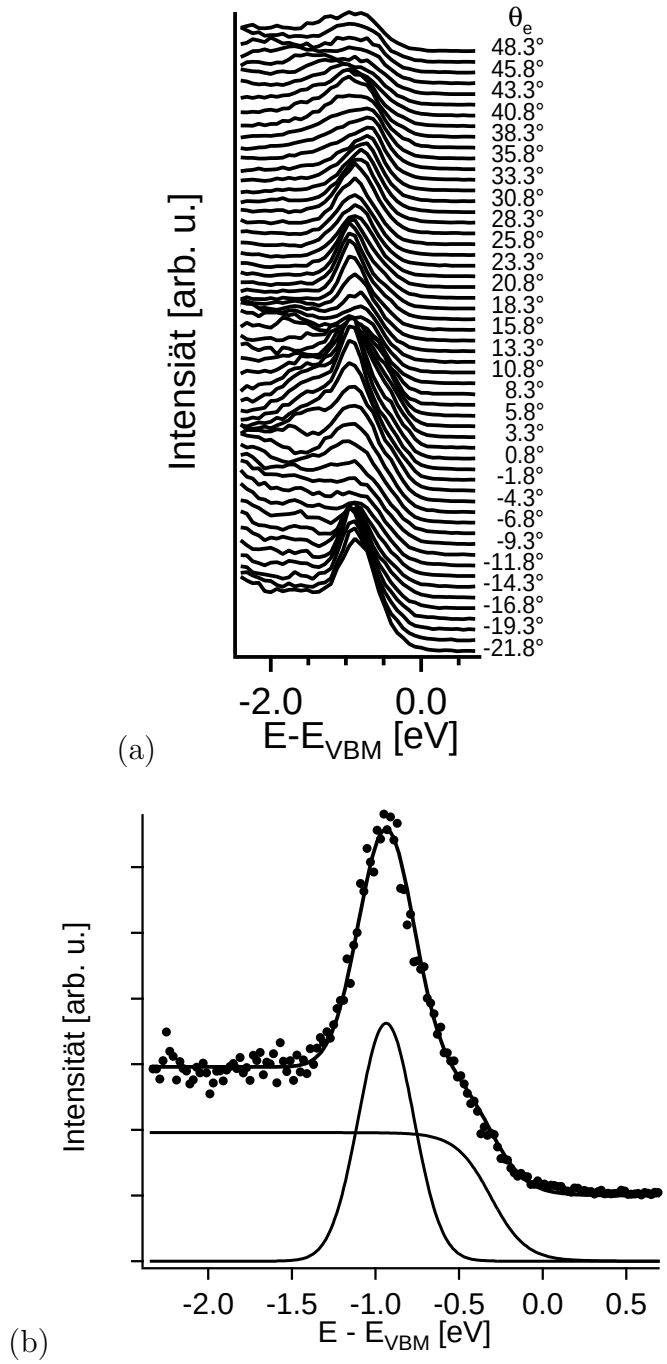


Abbildung 4.2: Energieverteilungskurven (EDC's) von Photoelektronen für $\mathbf{k}_{\parallel}$ entlang der [1$\bar{1}$0]-Richtung: (a) in Abhängigkeit vom Emissionswinkel und (b) eine Kurve bei $\bar{\text{A}}$ (siehe Abb. 3.4) zusammen mit den Fitkurven zur Bestimmung der *peak*-Höhen und Breiten. Es wurde eine Gaußkurve für den *peak* und eine Fermi-Funktion für den Sekundärelektronenuntergrund gefittet (siehe Text).

gy distribution curves, EDC) bei verschiedenen Emissionswinkeln dargestellt. Diese stellen jeweils Schnitte bei konstantem Winkel durch das Spektrum in Abb. 4.1 dar.

Die Daten weisen bei etwa $E - E_{VBM} \approx -0,9$ eV einen sehr ausgeprägten Oberflächenzustand auf. Dieser zeigt sich am deutlichsten am Rand der (3×1)-Einheitszelle am $\bar{\text{A}}$-Punkt bei $\mathbf{k}_\parallel = 0,85$ Å^{-1} (siehe Kap. 3.2). In der Nähe von $\mathbf{k}_\parallel = \pm 0,5$ Å^{-1} verschwindet der Oberflächenzustand, da es dort vermutlich zu einer Überlagerung mit den Volumenbändern kommt. Diese sind in Abb. 4.1 und 4.2 (a) als etwas undeutliche, dispergierende Parabeln um den $\bar{\Gamma}$-Punkt zu sehen. Sie erscheinen erneut am $\bar{\text{M}}$-Punkt der zweiten Brillouin-Zone bei $\mathbf{k}_\parallel = 1,64$ Å^{-1}, der dem $\bar{\text{C}}$-Punkt der ersten entspricht. Die Intensität des Oberflächenzustandes ist in den Spektren nicht symmetrisch um den $\bar{\Gamma}$-Punkt. Dies ist in Abb. 4.1 gut zu sehen, wenn man die Intensität bei zwei korrespondierenden positiven und negativen $\mathbf{k}_\parallel$-Werten, z.B. bei $\mathbf{k}_\parallel = \pm 1,0$ Å^{-1}, vergleicht. Eine solche Asymmetrie ist typisch für den Wirkungsquerschnitt im Photoemissionsprozeß von Si(111)-Oberflächen. Dieser ist größer für einen streifenden Einfall des Lichts, da in diesem Fall der zur Oberfläche senkrechte Anteil des Vektorpotentials $\mathbf{A}$ dominiert [Altmann et al. 2001]. In der Nähe der Fermi-Energie E_F etwa 0,48 eV oberhalb von E_{VBM} ist in den Spektren keine Intensität zu erkennen, was belegt, daß die Si(111)-(3×1)-Li Oberfläche halbleitend ist.

Abb. 4.2 (b) zeigt ein Spektrum aus Abb. 4.2 (a) am $\bar{\text{A}}$-Punkt und verdeutlicht, wie ausgeprägt der Oberflächen-Zustand ist. Zur exakten Bestimmung der *peak*-Positionen und Breiten wurden Gaußkurven an die *peaks* angefittet, wie in Abb. 4.2 (b) beispielhaft dargestellt. An den Sekundärelektronenuntergrund wurde aufgrund der ähnlichen Form jeweils eine Fermi-Funktion angefittet. Da es sich dabei jedoch um mehrfach gestreute Elektronen weit unterhalb der Fermi-Energie handelt, hat die abfallende Flanke nichts mit der tatsächlichen Oberflächentemperatur zu tun. Die aus den Fits resultierenden *peak*-Positionen wurden in Abb. 4.1 (b) als weiße Rauten eingezeichnet. Die $E(\mathbf{k}_\parallel)$-Dispersion, die sich daraus ergibt, wird in Kap. 4.4 eingehend diskutiert werden. Man sieht jedoch bereits hier, daß der Oberflächen-Zustand annähernd dispersionslos ist, was auf einen sehr lokalisierten Zustand hinweist. Die weißen runden Symbole in Abb. 4.1 (b) zeigen die Positionen der Volumenbänder. Da diese eine starke parabolische Dispersion aufweisen, wurden deren Positionen aus Fits an die Impulsverteilungskurven (d.h. Schnitte durch das Spektrum aus Abb. 4.1 bei konstanter Energie) ermittelt. Für die Breite des Oberflächen-Zustandes ergaben die Fits aus Abb. 4.2 (b) ein FWHM von 0,34 eV (am $\bar{\text{A}}$-Punkt). Um zu untersuchen, ob diese Breite von der verwendeten Auflösung abhängt, wurden zusätzlich im Bereich des $\bar{\text{A}}$-Punktes Messungen mit einer um etwa einen Faktor zwei verbesserten Auflösung durchgeführt. Es ergab sich allerdings eine annähernd identische Breite des Zustands, der somit auch keine Überlagerung von zwei unaufgelösten Zuständen ist (siehe Diskussion Kap. 4.4.1).

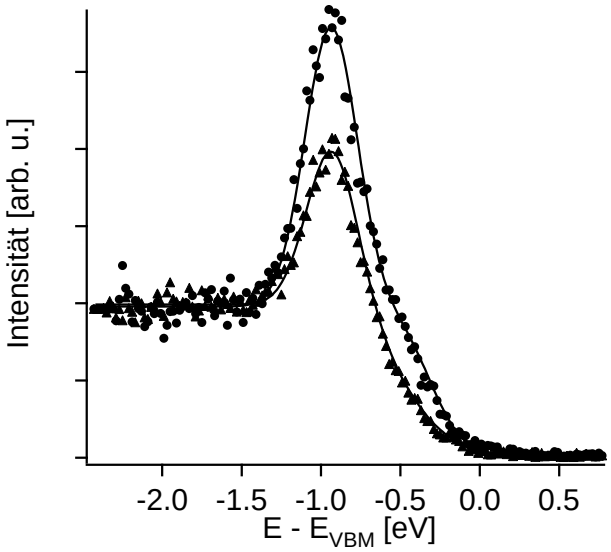


Abbildung 4.3: Vergleich der Energieverteilungskurven von der *single domain* (runde Symbole) und von der *three domain* (dreieckige Symbole) Si(111)-(3×1)-Li Oberfläche am $\bar{\text{A}}$-Punkt.

Abb. 4.3 zeigt einen Vergleich der Energieverteilungskurven von der *single domain* und von der *three domain* Si(111)-(3×1)-Li Oberfläche am $\bar{\text{A}}$-Punkt. Es ist klar zu erkennen, daß der *peak* bei der *single domain* Oberfläche (runde Symbole) deutlich ausgeprägter ist als derjenige bei der *three domain* Oberfläche (dreieckige Symbole). Man würde jedoch einen deutlich größeren Effekt erwarten, da bei einer *three domain* Oberfläche nur etwa 1/3 der Photoelektronen die der Ausrichtung der Brillouin-Zone entsprechende $E(\mathbf{k}_{\parallel})$-Dispersion aufweisen. Allerdings tragen einerseits auch die Elektronen der anderen Brillouin-Zonen zum Spektrum bei und andererseits ist die *peak*-Höhe, wie bereits in Kap. 2.3.4 erwähnt, sehr stark von der Sauberkeit der Oberfläche abhängig, so daß eine absoluter Vergleich kaum möglich ist.

4.2 Messungen für $\mathbf{k}_{\parallel}$ entlang der $[1\bar{1}0]$-Richtung mit zusätzlich adsorbiertem Lithium

In diesem Kapitel werden Photoemissionsdaten, die von *single domain* Si(111)-(3×1) Oberflächen mit zusätzlichen adsorbiertem Li aufgenommen wurden, dargestellt. Die Proben wurden unmittelbar nach der Präparation der (3×1)-Rekonstruktion mit einer zusätzlichen Menge an Li belegt (zu Bestimmung der Bedeckung siehe Anhang D) und unmittelbar danach in die Analysatorkammer transferiert. Nach der Einjustierung wurde sofort mit den Photo-

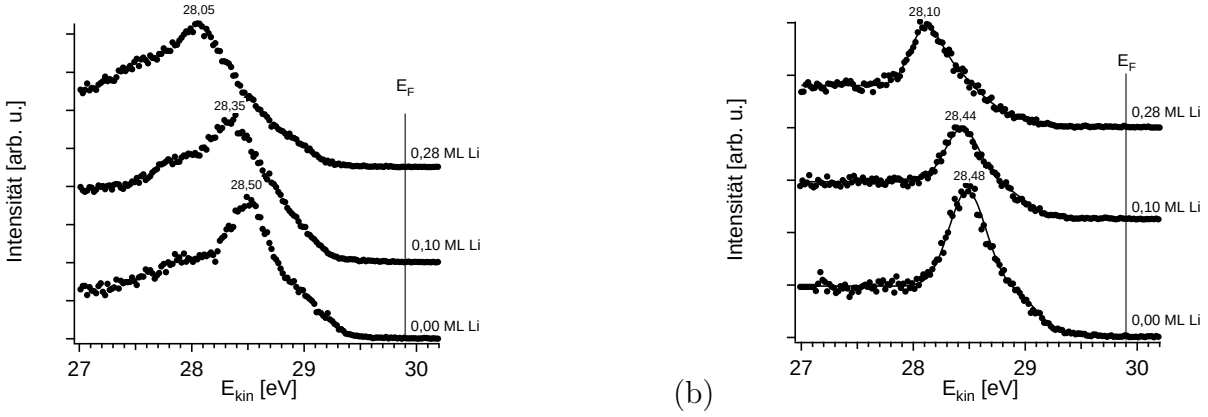


Abbildung 4.4: Energieverteilungskurven von mit zusätzlichem Li bedeckten *single domain* Si(111)-(3×1)-Li Oberflächen bei $\bar{\Gamma}$ (a) und bei $\bar{A}$ (b). Es ist eine deutliche Verschiebung der *peak*-Maxima zu niedrigeren kinetischen Energien zu beobachten.

emissionsmessungen begonnen.

Abb. 4.4 (a) zeigt Energieverteilungskurven bei $\bar{\Gamma}$, (b) bei $\bar{A}$, in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Photoelektronen. In den Spektren ist eine deutliche Verschiebung der *peaks* zu niedrigeren kinetischen Energien hin zu sehen. Für eine zusätzliche Li-Bedeckung (zu etwa 1/3 ML für die Ausbildung der (3×1)-Rekonstruktion) von etwa 0,1 ML Li beträgt diese Verschiebung 0,04 bis 0,15 eV und für 0,28 ML 0,38 bis 0,45 eV. Die gesamte $E(\mathbf{k}_{\|})$-Dispersion hat jedoch annähernd den selben Verlauf wie die Spektren ohne zusätzliche Li-Belegung, was sich auch durch die ähnlich große Verschiebung bei $\bar{\Gamma}$ und $\bar{A}$ ausdrückt. Auf die Darstellung der Konturplots wie in Abb. 4.1 wurde deshalb in diesem Zusammenhang verzichtet. Die Adsorption von zusätzlichem Li auf die (3×1)-Oberfläche führt also zu einer Änderung der Bandverbiegung eV_{bb} an der Oberfläche (siehe Abb. 2.9). Bei diesen Experimenten hätte man erwartet, daß diese Verschiebung durch eine Besetzung von Zuständen im Leitungsband oder durch Generierung eines Donatorniveaus in der Bandlücke hervorgerufen wird. Es wurden jedoch bei dem Experiment über dem ganzen zugänglichen Winkelbereich keinerlei zusätzlichen besetzten Oberflächen-Zustände in den Spektren gefunden, weder oberhalb von E_{VBM} noch sonst.

4.3 Messungen für $\mathbf{k}_{\|}$ entlang der $[\bar{1}\bar{1}2]$-Richtung

In Abb. 4.5 (a) - (c) sind ARPES-Daten für $\mathbf{k}_{\|}$ entlang der $[\bar{1}\bar{1}2]$-Richtung (die $\bar{\Gamma}$-$\bar{C}$-Richtung) dargestellt, also senkrecht zu den quasi-eindimensionalen Li-Ketten. Die Spektren (a) und

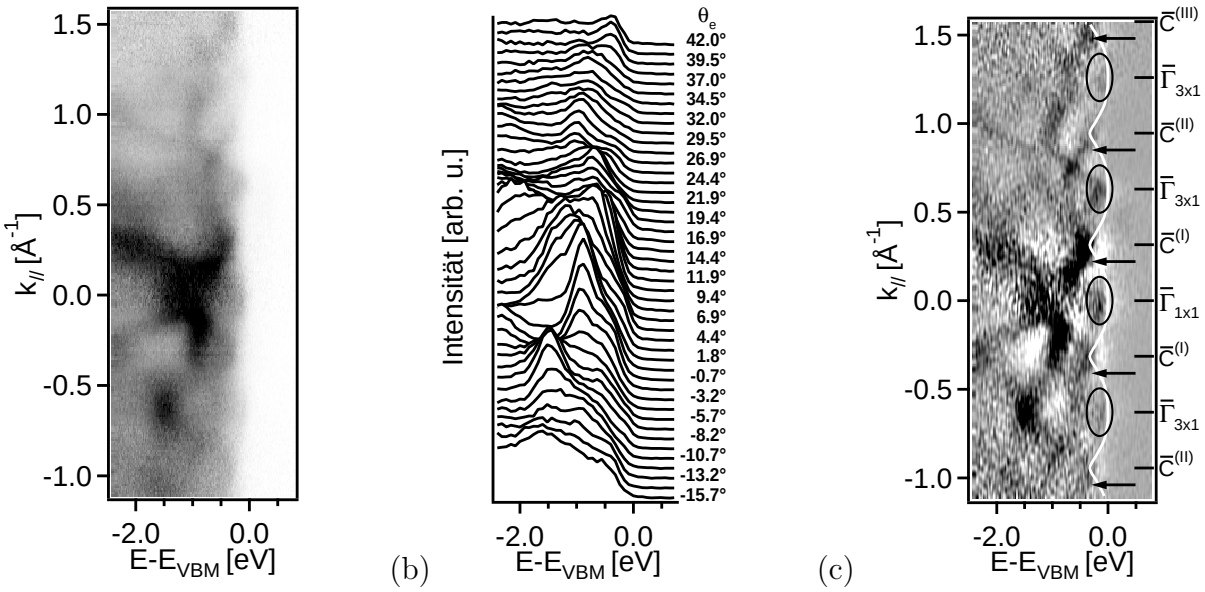


Abbildung 4.5: Photoemissionsdaten von der *single domain* Si(111)-(3×1)-Li Oberfläche für $\mathbf{k}_{\parallel}$ entlang der $[\bar{1}\bar{1}2]$-Richtung. In Teil (a) ist die Intensität der Photoelektronen gegen $E - E_{VBM}$ und $\mathbf{k}_{\parallel}$ aufgetragen (dunkler = höhere Intensität). Teil (b) zeigt die zugehörigen EDS's in Abhängigkeit des Emissionswinkels. In Teil (c) sind die Daten aus (a) nach einer Hochpaß-Filterung dargestellt, der die Strukturen deutlicher vor dem Untergrund hervorhebt. Weiter sind in (c) die Symmetriepunkte der (3×1)-Oberfläche (siehe Abb. 3.4) und die Oberkannte der proijzierten Volumenbänder für eine (3×1) rekonstruierte Oberfläche (aus [Gurnett et al. 2002]) dargestellt. Die Pfeile zeigen auf eine Struktur, die von einem Oberflächenzustand herrühren könnte, der kürzlich auf der Ag induzierten (3×1)-Oberfläche gefunden wurde [Gurnett et al. 2002]. Die Ellipsen markieren das periodische Auftreten der durch die (3×1)-Rekonstruktion umgeklappten Volumenbänder.

(c) wurden auf gleiche Weise wie in Abb. 4.1 aus den Einzelspektren des Spektrometers gewonnen. Teil (b) zeigt analog zu Abb. 4.2 (a) die zugehörigen Energieverteilungskurven.

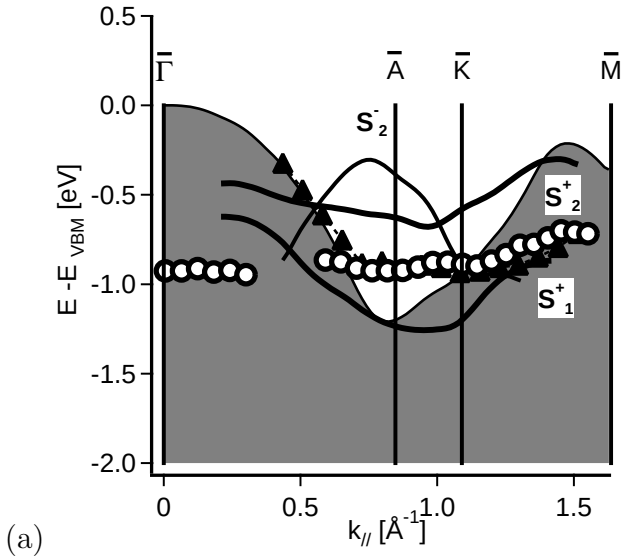
In den Spektren (a) und (b) ist eine Vielzahl von Strukturen zu erkennen, die zunächst schwer zu interpretieren sind. Erst nach dem Filtern mit einem Hochpaß in Teil (c) sind einige Strukturen erkennbar, die eine mit einer (3×1) rekonstruierten Oberfläche verträgliche Periodizität aufweisen. Eine naheliegende Interpretation ist daher, daß die Spektren in Abb. 4.5 von umgeklappten Volumenbändern dominiert werden (siehe Kap. 2.4). Diese werden durch die (3×1)-Rekonstruktion der Oberfläche umgeklappt, wodurch in den Spektren zumindest die Spitzen der Parabeln mit einer dem reziproken Gittervektor einer (3×1)-

Rekonstruktion entsprechenden Periodizität auftreten sollten. Um dies zu veranschaulichen, ist in Abb. 4.5 (c) die Oberkannte der projizierten Volumenbänder mit eingezeichnet (weiße Linie in Abb. 4.5 (c)). Die Ellipsen markieren das schemenhafte Auftreten der umgeklappten parabolischen Zustände. Die Pfeile bei den Minima der weißen Linie in Abb. 4.5 (c) zeigen auf eine Struktur, die von einem weiteren Oberflächenzustand herrühren könnte, der kürzlich auf der Ag induzierten *single domain* (3×1)-Oberfläche gefunden wurde [Gurnett et al. 2002]. Weitere Strukturen, die man in Abb. 4.5 zu sehen glaubt, zeigen keine mit einer (3×1)-Oberfläche verträgliche Periodizität. Die Strukturen stammen vermutlich von einer mehrfachen Überlagerung der umgeklappten Volumenbänder mit jeweils unterschiedlichen Anregungswahrscheinlichkeiten.

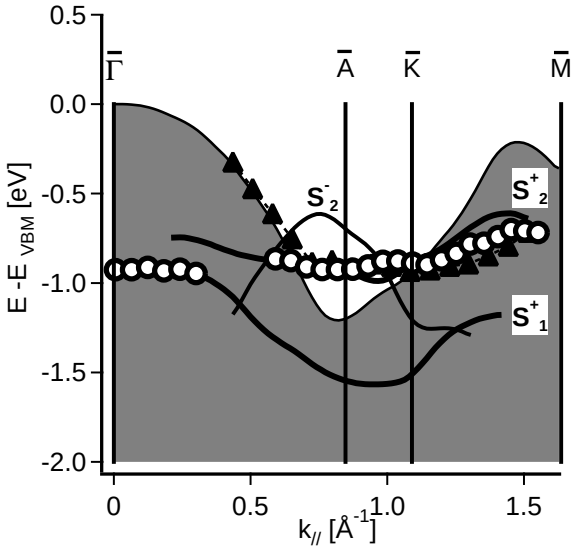
4.4 Diskussion der Photoemissionsdaten

4.4.1 Die reine (3×1)-Oberfläche

Wie schon in Kap. 3.2 erwähnt, gibt es bereits Photoemissionsdaten von der *three domain* Si(111)-(3×1)-Li Oberfläche [Weitering et al. 1996] und Bandstrukturrechnungen unter Verwendung der *local density approximation* (LDA) [Erwin und Weitering 1998], mit denen die in Kap. 4.1 vorgestellten Daten von der *single domain* Oberfläche verglichen werden können. In Abb. 4.6 (a) sind jeweils die Positionen der Photoemissions-*peaks* von der *three domain* Oberfläche (Dreiecke) aus [Weitering et al. 1996] und von der *single domain* Oberfläche (Kreise) dargestellt. Die Abbildung zeigt, daß die Photoemissionsdaten der beiden Oberflächen für $\mathbf{k}_\parallel$ entlang der $[1\bar{1}0]$-Richtung gut übereinstimmen. Eine Abweichung ist lediglich in dem Bereich zu erkennen, in dem der Oberflächenzustand mit den Volumenbändern überlappt (etwa bei $\mathbf{k}_\parallel = 0,5 \ldots 0,7$ Å^{-1}). In diesem Bereich sind die *peaks* sehr schwach ausgeprägt und von daher vor allem für *three domain* Oberflächen schwer einem Zustand zuzuordnen. Beide experimentellen Ergebnisse stimmen auch insofern überein, daß sie nur einen, annähernd dispersionslosen Oberflächenzustand (für die *three domain* Daten zumindest in dem Bereich, in dem der Zustand deutlich zu erkennen ist) bei einer Energie von $E - E_{VBM} \approx -0,9$ eV zeigen. Nach der anhand des HCC-Modells (siehe Kap. 3.2) berechneten Bandstruktur sollten jedoch in der jeweils verwendeten Geometrie zumindest zwei Zustände zu beobachten sein (S_1^+ und S_2^+; in Abb. 4.6 als dicke Linien dargestellt), die am $\bar{\text{A}}$-Punkt einen Abstand von $0,6$ eV haben. Der im Experiment beobachtete Zustand liegt genau zwischen diesen beiden theoretischen Zuständen, was folgende mögliche Erklärungen nahelegt: Entweder ist der experimentell gefundene Zustand eine Überlagerung von S_1^+ und S_2^+, die im Experiment nicht aufgelöst werden konnte, was aber aufgrund des Experiments



(a)



(b)

Abbildung 4.6: Dispersion der Oberflächenzustände auf der Si(111)-(3×1)-Li Oberfläche für $\mathbf{k}_{\parallel}$ entlang der $[1\bar{1}0]$-Richtung. Die Kreise bezeichnen den im Rahmen dieser Arbeit auf der *single domain* Oberfläche gefundenen Zustand, die Dreiecke denjenigen auf der *three domain* Oberfläche [Weitering et al. 1996]. Die durchgezogenen Linien zeigen jeweils die Position der besetzten berechneten Zustände des HCC-Modells (siehe Kap. 3.2 und [Erwin und Weitering 1998]) bei
(a) den von [Erwin und Weitering 1998] berechneten Bindungsenergien und
(b) mit einem *offset* von $-0,31$ eV (Erklärung siehe Text).

mit höherer Auflösung (etwa 36 meV) unwahrscheinlich ist, oder die berechneten Zustände müssen zu niedrigeren Energien hin verschoben werden, um eine Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie zu erreichen. Die notwendige Verschiebung wäre $0,31$ eV (siehe Abb. 4.6 (b)), wobei der Zustand S_1^+ in den Bereich der projizierten Volumenbänder rutschen und seine Oberflächeneigenschaften verlieren würde.

In [Erwin und Weitering 1998] wurde die erste Erklärung favorisiert, da die *peaks* in den Photoemissionsdaten von der *three domain* Oberfläche relativ undeutlich und breit waren (eine Breite von $0,7$ bis $0,8$ eV, FWHM). Daher konnten diese Daten durch zwei überlagerte Voigt-Funktionen in einem Abstand von $0,4$ eV beschrieben werden. Im Rahmen der hier vorgestellten Arbeit konnte jedoch die Datenlage durch die Verwendung von *single domain* Oberflächen, einer angepaßten Photonenenergie (34 eV anstatt 21,2 eV) und einer verbesserten Auflösung (72 meV anstatt 150 meV) erheblich verbessert werden. Wie Abb. 4.2 (a) und (b) zeigen, weisen die Daten sehr deutliche *peaks* mit einer Breite (FWHM) von $0,34$ eV am $\bar{\text{A}}$-Punkt auf. Auch zusätzliche Messungen mit einer um einen Faktor zwei verbesserten Auflösung ergaben annähernd die selbe Breite. Die Erklärung zweier überlagerter Zustände in den experimentellen Spektren ist daher sehr unwahrscheinlich.

Es bleibt die Erklärung, daß die berechneten Bänder bei zu hohen Energien angesiedelt sind. Für diese Interpretation sprechen einige Hinweise. In Abb. 4.6 (b) sind die berechneten Bänder aus (a) um $-0,31$ eV verschoben. Der Zustand S_2^+ stimmt hervorragend mit den experimentellen Ergebnissen überein. In der Nähe des $\bar{\Gamma}$-Punktes gibt es eine Struktur bei etwa $-0,9$ eV, die sehr gut an den nach unten verschobenen Zustand S_1^+ anschließen würde. Auch in einem Photoemissionsexperiment auf der Ba induzierten Si(111)-(3×1) Oberfläche [Okuda et al. 2001] wurde eine schwach ausgeprägte Struktur im Bereich der projizierten Volumenbänder gefunden (dort S_3 genannt), die dem S_1^+-Zustand des HCC-Modells zugeordnet werden könnte. Wie bereits in Kap. 3.6 beschrieben, hat das dritte besetzte berechnete Band (S_2^-) eine ungerade Parität und ist daher aufgrund einer Spiegelsymmetrie der Oberfläche mit einer Polarisation des anregenden Lichts parallel zur Spiegelebene, wie hier der Fall, in den ARPES-Spektren nicht oder nur kaum zu beobachten. Diese Annahme wird ebenfalls von dem Experiment auf der Ba induzierten (3×1)-Oberfläche [Okuda et al. 2001] unterstützt, welches mit einer Polarisation parallel und senkrecht zur Spiegelebene durchgeführt wurde. Mit der senkrechten Polarisation wurde tatsächlich ein weiterer Zustand beobachtet, der mit dem Zustand S_2^- identifiziert werden könnte. Leider gab es bei dem Experiment in Madison nicht die Möglichkeit, mit der senkrechten Lichtpolaristaion zu messen.

Die notwendige Verschiebung der berechneten Bandstruktur zu niedrigeren Energien hin könnte mit einer prinzipielle Begrenzung der Möglichkeiten der Bandstrukturrechnungen mittels LDA auf Halbleiteroberflächen zusammenhängen [Aulbur et al. 2000]. Elektronen

im Festkörper stoßen sich über Coulomb-Wechselwirkung gegenseitig ab und generieren daher in ihrer Umgebung eine positive Ladungswolke. Zur theoretischen Beschreibung können die Elektronen nebst dieser sie umgebenden positiv geladenen Wolken als Quasiteilchen angesehen werden, die untereinander kaum noch wechselwirken. Dichtefunktionalrechnungen in der *local density approximation* beschreiben prinzipiell die Eigenschaften des Grundzustandes dieser Quasiteilchen exakt jedoch nicht angeregte Zustände, wie sie im Photoemissionsprozeß generiert werden. So wird bei Halbleitern und Isolatoren die Bandlücke um $0,5$ bis 2 eV zu klein berechnet. Vor allem bei Systemen mit sehr lokalisierten Zuständen und starken Elektronen-Korrelationen wird die LDA-Methode fragwürdig [Blase et al. 1994]. Die Berücksichtigung lokaler Felder hat sich als entscheidend für die Beschreibung einer Festkörpers durch Quasiteilchen gezeigt. Grob gesagt, wird ein lokalisierter Zustand durch die Coulomb-Anziehung der Löcher (die von den Photoelektronen zurückgelassen wurden) zu größeren Bindungsenergien hin verschoben.

Der beobachtete Zustand auf der Si(111)-(3×1)-Li Oberfläche weist eine solche starke Lokalisierung auf. In Abb. 4.6 ist deutlich zu sehen, daß der experimentell beobachtete Zustand kaum eine Dispersion aufweist. Die mittels LDA berechneten Ladungsdichteverteilungen [Erwin und Weitering 1998] zeigen, daß das dem experimentellen Zustand zugeordnete theoretische Band S_2^+ an einem der Si-Oberflächenatome lokalisiert ist (siehe Abb. 3.8). Eine ähnliche Situation gab es auch bei Untersuchungen der Bandstruktur der H-terminierten Si(111)-(1×1) Oberfläche [Blase et al. 1994]. Die mittels LDA berechneten Energien ergaben sich im Vergleich zum Experiment um annähernd $0,5$ bis 1 eV zu hoch. Auch in diesem Fall war der Zustand sehr stark lokalisiert (an dem adsorbierten H-Atom). Quasiteilchen-Rechnungen innerhalb der GW-Näherung (G steht für die Ein-Teilchen Green's-Funktion, W für die abschirmende Coulomb-Wechselwirkung), die Elektronen-Korrelationen und Wechselwirkungen berücksichtigt, waren dagegen in der Lage, Theorie und Experiment in Übereinstimmung zu bringen. [Aulbur et al. 2000] nennt auch noch weitere Beispiele, in denen LDA- im Gegensatz zu GW-Rechnungen nicht in der Lage waren solche Zustände korrekt zu beschreiben. Unter diesem Aspekt erscheint es sehr gut möglich, daß auch im Fall der Si(111)-(3×1)-Li Oberfläche die LDA-Rechnungen eine zu hohe Energie der berechneten Zustände ergab.

4.4.2 Die (3×1)-Oberfläche mit zusätzlich adsorbiertem Lithium

In Kap. 4.2 wurde gezeigt, daß eine zusätzliche Adsorption von Li auf die Si(111)-(3×1)-Li Oberfläche zu einer Verschiebung der Photoemissions-Spektren zu niedrigeren kinetischen Energien hin führt. Die Dispersion der beobachteten Zustände blieb dabei im wesentlichen

unverändert. Eine Verschiebung der Spektren zu niedrigeren kinetischen Energien im Spektrometer bedeutet eine Änderung der Bandverbiegung eV_{bb} (siehe Abb. 2.9). Wodurch diese Änderung zustande kommt, ist nicht klar. Es wurden keine weiteren besetzten Zustände in den Spektren beobachtet, die dafür verantwortlich sein könnten. Insbesondere wurde keinerlei Zustandsdichte an der Fermi-Energie beobachtet, die für ein *Fermi-level-pinning* verantwortlich wäre.

In Kap. 5.2.3 wird gezeigt werden, daß die Oberfläche bei einer Li-Bedeckung von $\theta_{Li} \simeq 0,47$ ML, was einer zusätzlichen Li-Bedeckung von $\theta_{Li} \simeq 0,14$ ML entspricht, metallisch wird. Die "Korringa-artige" Kernspinrelaxation bei dieser Bedeckung führte zu dieser Annahme. Dies würde aber bedeuten, daß es an der Fermi-Energie Elektronen geben müßte, die mit dem Kernspin wechselwirken könnten. Es müßte also auch in den Photoemissionsspektren eine Zustandsdichte an der Fermi-Energie zu beobachten sein. In den Spektren ist dies jedoch nicht zu finden. Eine Erklärung dafür erhält man möglicherweise aus der berechneten Bandstruktur des HCC-Modells [Erwin und Weitering 1998] (siehe Abb. 3.7). Etwa 0,3 bis 1 eV (nach der LDA-Rechnung) oberhalb der Fermi-Energie gibt es einen unbesetzten Oberflächenzustand S_1^-, der von den Elektronen, die das zusätzliche Li in das System einbringt, besetzt werden könnte. Dieser Zustand hat ebenso wie der besetzte Zustand S_2^- eine ungerade Parität. Wie bereits im vorhergehenden Kapitel erläutert, wäre S_1^- ebenso wie S_2^- in den Photoemissionsspektren mit der in diesem Experiment verwendeten Geometrie nicht oder nur kaum zu beobachten. Diese Interpretation ist natürlich sehr spekulativ und auch nicht die einzig mögliche. Ein Li induziertes Donatorniveau wäre wahrscheinlich so schmal, daß es in den Spektren ebenfalls nicht zu sehen wäre. Allerdings wird die Annahme, daß die Oberfläche durch die Besetzung eines weiteren Oberflächenzustandes metallisch wird, durch die Kernspinrelaxationsmessungen (Kap. 5.2.3) unterstützt.

Kapitel 5

Kernspinrelaxationsmessungen an der *three domain* Si(111)-(3×1)-Li Oberfläche

In diesem Kapitel werden die Daten der Kernspinrelaxationsmessungen (*nuclear-spin-relaxation*; NSR) mit der Sonde ^{8}Li dargestellt und diskutiert, die im Rahmen dieser Arbeit am Max-Planck-Institut für Kernphysik in Heidelberg aufgenommen wurden. Die Daten im einzelnen sind nochmals in Anhang C tabellarisch aufgelistet und soweit nicht bereits in diesem Kapitel geschehen graphisch dargestellt. Das ^{8}Li-Experiment wurde im Detail in Kap. 2.1 beschrieben.

Es wurden jeweils Si(111)-Kristalle mit einer Fehlorientierung $< 0.5°$ zur Präparation der (3×1)-Oberflächen verwendet, so daß sich stets eine *three domain* Rekonstruktion einstellte. Dies war jedoch im Gegensatz zu den Photoemissionsmessungen in Kap. 4 nicht von Bedeutung, da mit NSR-Messungen lokale Eigenschaften untersucht werden. Die Präparation der Si(111)-(3×1)-Oberflächen wurde bereits in Kap. 3.3 ausführlich beschrieben.

5.1 Experimetelle Daten

5.1.1 Messungen bei variabler Li-Bedeckung

Das Ziel der NSR-Experimente war zunächst die Untersuchung des Übergangs von der Si(111)-(7×7)-Oberfläche zur Li induzierten (3×1)-Rekonstruktion. Für Li-Bedeckungen kleiner als 1/3 ML (zur Bestimmung der Li-Bedeckung siehe Anhang B) bilden sich auf der (7×7)-Oberfläche (3×1)-rekonstruierte Inseln aus, sofern die Oberfläche dabei mindestens

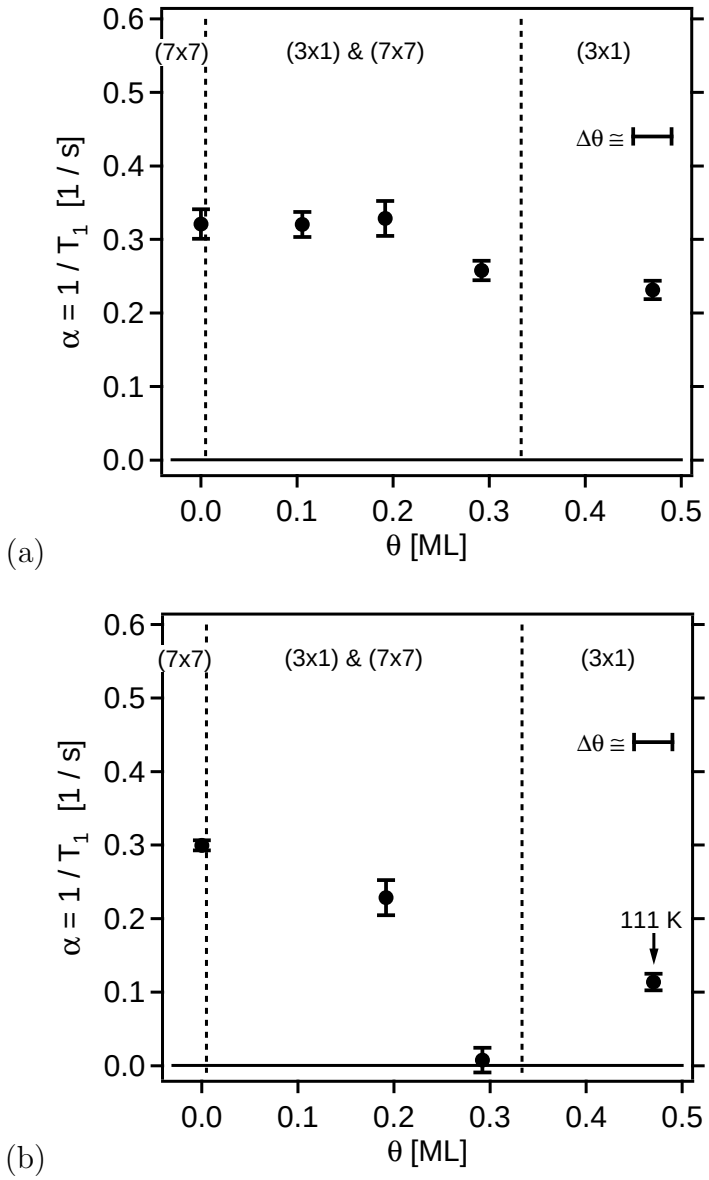


Abbildung 5.1: Kernspinrelaxationsdaten von der Si(111) Oberfläche in Abhängigkeit von der Li-Bedeckung θ_{Li} bei: (a) 284 K und
(b) 100 K.
Die Proben wurden mit ca. 2 ML Li belegt und anschließend geheizt, bis der angegebene Anteil an Li auf der Oberfläche übrig blieb. Dies führte zu einem unterschiedlich großen (3×1)-rekonstruierten Anteil an der Oberfläche. Die Angabe der Fehler in der Bedeckung erfolgte aufgrund einer groben Abschätzung (siehe Anhang B). Der Datenpunkt in Teil (b) bei $\theta_{Li} \simeq 0,47$ ML wurde aus experimentellen Gründen bei 111 K aufgenommen.

einmal auf über 600 K geheizt wurde (siehe Kap. 3.1). Die (7×7)-Oberfläche weist einige Merkmale einer metallischen Oberfläche auf. So ist die Fermi-Energie an einem schmalen besetzten Oberflächenzustand in der Volumenbandlücke gepinnt. In NSR-Messungen an adsorbiertem ^{8}Li würde man daher ein "Korringa-ähnliches" Relaxationsverhalten erwarten (siehe Kap. 2.2). Tatsächlich wurde dies auch von [Fick et al. 1999] und [Winnefeld et al. 2002] beobachtet. Neuere NSR-Messungen bei einem höheren Magnetfeld zeigen jedoch im Bereich tiefer Temperaturen eine konstante Relaxationsrate. Dies konnte dadurch erklärt werden, daß aufgrund des sehr schmalen Bandes an der Fermi-Energie die Voraussetzungen für den Relaxationsprozeß nach Gl. (2.29) (Korringarelaxation) nicht mehr gegeben waren ([Weindel 2000], [Schillinger 2003]). Der Unterschied zwischen den Messungen von [Fick et al. 1999] bzw. [Winnefeld et al. 2002] auf der einen und von [Weindel 2000] bzw. [Schillinger 2003] auf der anderen Seite konnte bisher noch nicht geklärt werden. Die Li induzierte (3×1)-Rekonstruktion ist dagegen eine halbleitende Oberfläche, so daß dort ein anderes Relaxationsverhalten als auf der metallischen (7×7)-Oberfläche zu erwarten ist.

Abb. 5.1 (a) zeigt die Kernspinrelaxationsrate α in Abhängigkeit von der Li-Bedeckung θ_{Li} bei einer Temperatur von 284 K und einem Magnetfeld von $0,8$ T. Es ist deutlich zu sehen, daß die Relaxationsrate mit zunehmender Bedeckung trotz des Übergangs von einer metallischen zu einer halbleitenden Oberfläche nur leicht kleiner werden. Dies erwies sich jedoch bei genauerer Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate bei verschiedenen Bedeckungen eher als Zufall (siehe Abb. 5.3 und Abb. 5.4). Bei einer Temperatur von 100 K ändert sich das Bild allerdings deutlich, wie in Abb. 5.1 (b) zu sehen ist. Bei einer Li-Bedeckung von etwa $0,19$ ML ist die Relaxationsrate noch annähernd so groß wie auf der (7×7)-Oberfläche. Jedoch bei $\theta_{Li} \simeq 0,29$ ML (der Bedeckung, ab der in LEED-Experimenten eine voll ausgebildete (3×1)-Rekonstruktion beobachtet wurde) ist eine mit null verträgliche Relaxationsrate von $\alpha = 0,007 \pm 0,017$ s^{-1} zu beobachten. Abb. 5.2 zeigt das zugehörige Asymmetrieeffektspektrum. Es ist deutlich zu sehen, daß der Asymmetrieeffekt während der gesamten Meßzeit innerhalb der Fehlergrenzen konstant ist (vergleiche Abb. 2.5 für $\alpha = 0,231 \pm 0,013$ s^{-1}). Bei einer Bedeckung von $\theta_{Li} \simeq 0,29$ ML und einer Temperatur von 100 K gibt es also keine merkbaren flukturierenden Wechselwirkungen, die zu einer meßbaren Depolarisation des Kernspins führen. Bei einer noch höheren Bedeckung von $0,47$ ML ist ein erneuter Anstieg der Relaxationsrate bei $T = 100$ K zu beobachten (wobei der hier dargestellte Wert aus experimentellen Gründen bei einer Temperatur von 111 K gemessen wurde).

Der Wert von α bei $\theta_{Li} \simeq 0,29$ ML und $T = 100$ K wies bei der Messung einige Besonderheiten auf. Die (3×1)-Oberflächen zeigten bei den NSR-Experimenten bereits nach etwa 10 - 15 *runs* (siehe Kap. 2.1.3) eine deutliche Verunreinigung mit Sauerstoff und Kohlen-

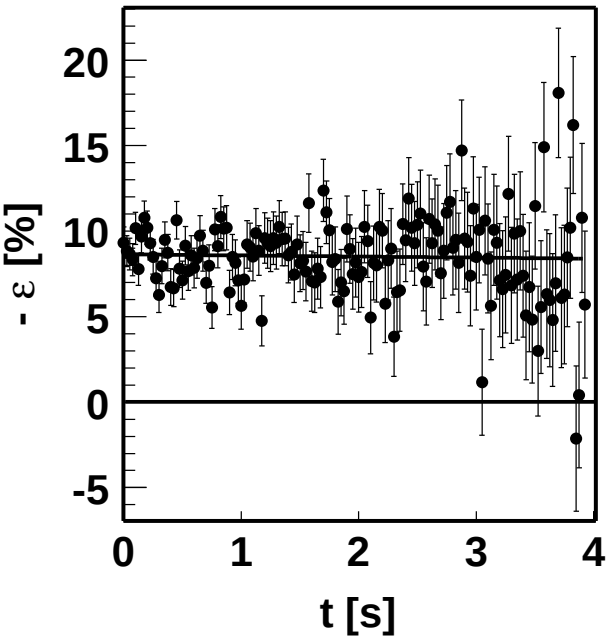


Abbildung 5.2: Das Asymmetrieeffektspektrum der NSR-Experimente an der Si(111)-(3×1)-Li Oberfläche bei einer Li-Bedeckung von $\theta_{Li} \simeq 0,29$ ML, einer Temperatur von 100 K und einem Magnetfeld von $0,8$ T. Die durchgezogene Linie zeigt eine angefittete Exponentialfunktion. Es ist deutlich zu sehen, daß der Asymmetrieeffekt während der ganzen Meßzeit konstant bleibt (vergl. Abb. 2.5).

stoff in den AES-Spektren (bis zu einem Verhältnis von Si_{LMM} zu C_{KLL} von 40 zu 1 bzw. Si_{LMM} zu O_{KLL} von 30 zu 1). Daher wurden die Oberflächen nach etwa 10 *runs* oder früher neu präpariert. Normalerweise machte sich jedoch eine Verschmutzung der Oberfläche diesen Ausmaßes in den Kernspinrelaxationsraten nicht bemerkbar, d.h. bei einer Einzelauswertung der einzelnen *runs* war kein Trend in den Relaxationsraten feststellbar. Eine zunehmende Verunreinigung der Oberfläche führt im allgemeinen zu einem Anstieg der Relaxationsraten, da diese immer positiv und additiv sind. In den Experimenten bei $\theta_{Li} \simeq 0,29$ ML, $B = 0,8$ T und $T = 100$ K jedoch war ein deutlicher Trend zu beobachten. Einige Male wurde ein "Test-*run*" bei etwa 110 K, also vor Erreichen der Meßtemperatur gestartet. Bei diesen *runs* war α jeweils deutlich von Null verschieden. Nach Erreichen der Meßtemperatur wurde etwa drei *runs* nacheinander eine verschwindende Relaxationsrate beobachtet. In den nachfolgenden *runs* stieg α kontinuierlich an. Dieses Verhalten konnte jeweils mehrfach reproduziert werden. In dem Datenpunkt in Abb. 5.1 (b) wurden daher jeweils nur die ersten zwei bis drei *runs* einer Präparation zusammengefaßt, da es sein könnte, daß diese Oberfläche bei den gegeben

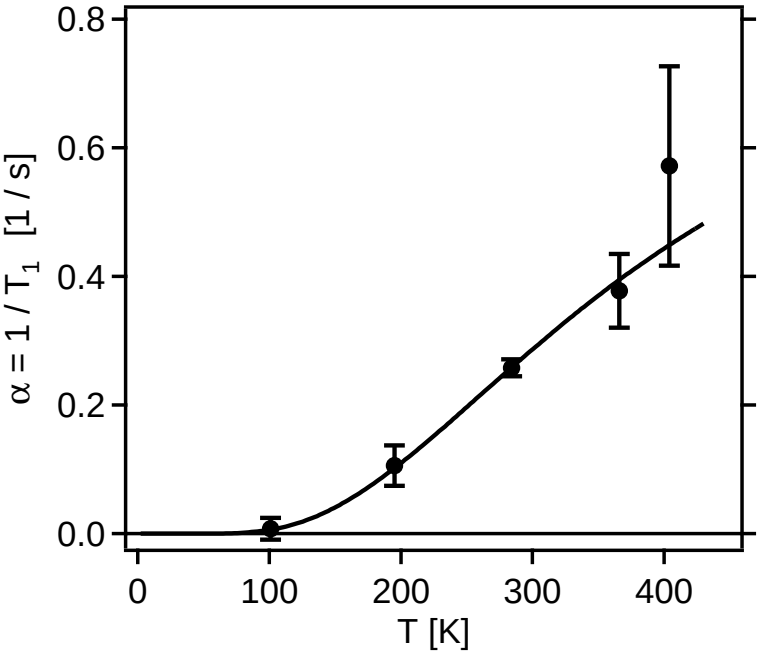


Abbildung 5.3: Kernspinrelaxationsdaten von der *three domain* Si(111)-(3×1)-Li Oberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Li-Bedeckung von $\theta_{Li} \simeq 0,29$ ML und einem Magnetfeld von $B = 0,8$ T. Die durchgezogene Linie zeigt einen Fit an die Daten unter der Annahme einer fluktuierenden Wechselwirkung mit aus einem (Li induzierten) Donatorniveau ionisierten Leitungselektronen (siehe Gl. (2.37) und Kap. 5.2.2).

Bedingungen anfälliger gegen Verunreinigungen ist (z.B. durch die Adsorption von H_2O bei $T < 200$ K), als bei höheren Temperaturen, bei denen kein Trend festgestellt wurde. Eine weitere Erklärung für den Anstieg nach etwa drei bis vier *runs* liefert jedoch auch das in Kap. 5.2.2 vorgestellte Modell.

Um mehr über das Verhalten der Kernspinrelaxation bei $\theta_{Li} \simeq 0,29$ ML und mit einer zusätzlichen Li-Bedeckung bei $\theta_{Li} \simeq 0,47$ ML zu lernen, wurden weitere Experimente bei diesen Bedeckungen durchgeführt. Diese werden in den folgenden Kapiteln dargestellt.

5.1.2 Temperaturabhängige Messungen bei $\theta_{Li} \simeq 0,29$ ML

Ab einer Bedeckung von $\theta_{Li} \simeq 0,29$ ML wird in LEED-Experimenten eine voll ausgebildete, deutliche (3×1)-Rekonstruktion beobachtet. In Kapitel 5.1.1 wurde bereits gezeigt, daß bei dieser Bedeckung, einem Magnetfeld von $0,8$ T und einer Temperatur von 100 K eine im Rahmen der Fehler verschwindende Kernspinrelaxationsrate gemessen wurde. Bei einer

Temperatur von 284 K, wobei die anderen Parameter unverändert blieben, stieg die Relaxationsrate auf annähernd den Wert an, den auch die (7×7)-Oberfläche bei dieser Temperatur zeigt. Um mehr Einblick in das Relaxationsverhalten auf dieser Oberfläche zu gewinnen, wurde die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate detaillierter untersucht. Dies ist in Abb. 5.3 dargestellt.

Es wurden Messungen zwischen 100 und 404 K durchgeführt. Die Kernspinrelaxationsrate α stieg dabei von $0,007 \pm 0.017$ s^{-1} bei 100 K auf $0,572 \pm 0,155$ s^{-1} bei 404 K an. Während auf der metallischen (7×7)-Oberfläche in diesem Temperaturbereich eine annähernd konstante Relaxationsrate von etwa $0,3$ s^{-1} gemessen wurde, beobachtet man auf der halbleitenden (3×1)-Oberfläche einen kontinuierlichen Anstieg. Ein höherer Temperaturbereich konnte aufgrund der begrenzten Meßzeit am MPI für Kernphysik in Heidelberg nicht untersucht werden. Der größere Fehler bei 404 K kommt einerseits durch eine geringere Zählratenstatistik, andererseits durch einen kleineren Asymmetrieeffekt zustande.

5.1.3 Temperatur- und magnetfeldabhängige Messungen bei $\theta_{Li} \simeq 0,47$ ML

In Kap. 5.1.2 wurden Kernspinrelaxationsdaten von der Si(111)-(3×1)-Oberfläche bei einer Bedeckung von $\theta_{Li} \simeq 0,29$ ML dargestellt. Diese Bedeckung stellt die minimale Li-Bedeckung zur Bildung der (3×1)-Rekonstruktion dar, wie bereits in Kap. 3.1 gezeigt wurde. Nach den Strukturmodellen wird für die Rekonstruktion eine Bedeckung von $\theta_{Li} = 1/3$ ML benötigt (ein Li-Atom pro (3×1)-Einheitszelle). In LEED-Experimenten wird auch noch bei höheren Bedeckungen eine deutliche (3×1)-Struktur beobachtet. In Kap. 5.1.1 wurde bereits angedeutet, daß die NSR-Daten bei bei einer Bedeckung von $\theta_{Li} \simeq 0,47$ ML im Vergleich zu $\theta_{Li} \simeq 0,29$ ML eine andere Temperaturabhängigkeit aufweisen. Daher stellt sich die Frage, ob und wie sich die Eigenschaften der (3×1)-Oberfläche bei höheren Li-Bedeckungen ändern. Um dieser Fragestellung nachzugehen, wurden auch bei einer Li-Bedeckung von $\theta_{Li} \simeq 0,47$ ML detaillierte Experimente durchgeführt, die im folgenden vorgestellt werden.

In Abb. 5.4 sind die Kernspinrelaxationsdaten bei einer Bedeckung von $\theta_{Li} \simeq 0,47$ ML und einem Magnetfeld von $0,8$ T in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die Daten weichen vor allem in den Datenpunkten bei niedrigen Temperaturen (111 und 195 K) deutlich von den Daten bei einer Bedeckung von $\theta_{Li} \simeq 0,29$ ML ab. Die Datenpunkte bei 111, 195 und 284 K sind mit einer Ursprungsgeraden vereinbar. Bei höheren Temperaturen ist ein deutlich stärkerer Anstieg der Kernspinrelaxationsraten zu beobachten. Dabei weist insbesondere der Datenpunkt bei $T = 439$ K eine sehr hohe Relaxationsrate aber auch einen sehr großen Fehler auf ($\alpha = 3,657 \pm 1,900$ s^{-1}), da einerseits die in den Datenpunkt eingehende Zählrate

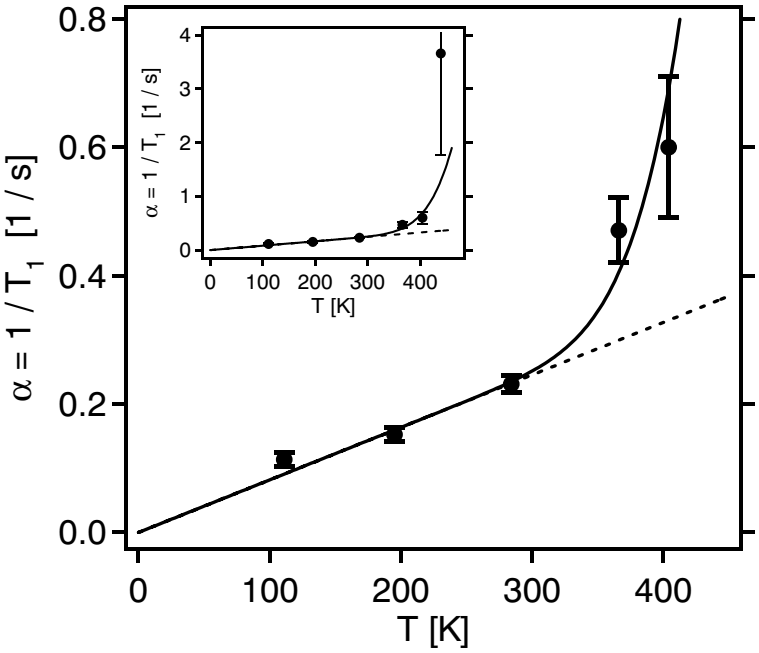


Abbildung 5.4: Kernspinrelaxationsdaten von der *three domain* Si(111)-(3×1)-Li Oberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Li-Bedeckung von $\theta_{Li} \simeq 0,47$ ML und einem Magnetfeld von $B = 0,8$ T. Diese Bedeckung kann als eine halbleitende Oberfläche ($\theta_{Li} = 0,33$ ML) mit einer (zusätzlichen) Li-Bedeckung von $\theta_{Li} \simeq 0,14$ ML interpretiert werden. Die kleine Abbildung zeigt die Daten mit einem weiteren Datenpunkt bei 439 K, der aufgrund eines sehr kleinen Asymmetrieeffektes einen sehr großen Fehler aufweist. Die durchgezogene Linie zeigt einen Fit an die Daten unter der Annahme, daß eine Überlagerung von "Korringa-Relaxation" und Relaxation durch Diffusion vorliegt. Die gestrichelte Linie zeigt nur den Anteil der "Korringa-Relaxation" (siehe Kap. 5.2.3).

relativ gering und andererseits der Asymmetrieeffekt kaum noch von Null verschieden war (siehe Tabelle C.4). Ein sehr niedriger Asymmetrieeffekt macht zwar einerseits das Anfitten einer Exponentialfunktion zur Bestimmung der Relaxationsrate schwierig. Andererseits weist dieser Umstand aber auf eine schnelle Relaxation hin, so daß der Datenpunkt zumindest den richtigen Trend in der Temperaturabhängigkeit der Relaxationsraten widerspiegelt.

Bei einer Temperatur von 284 K wurde zusätzlich die Magnetfeldabhängigkeit der Relaxationsraten bei dieser Bedeckung untersucht. Diese Daten sind in Abb. 5.5 in Abhängigkeit von $1/B^2$ dargestellt, da im Falle einer Relaxation durch Diffusion nach dem BPP-Modell (Gl. (2.39) auf Seite 26) für $\omega_L \tau_c \gg 1$ (für niedrigere Temperaturen) eine solche Abhängigkeit zu beobachten sein sollte. Die Daten in Abb. 5.5 zeigen eine eher schwache Magnet-

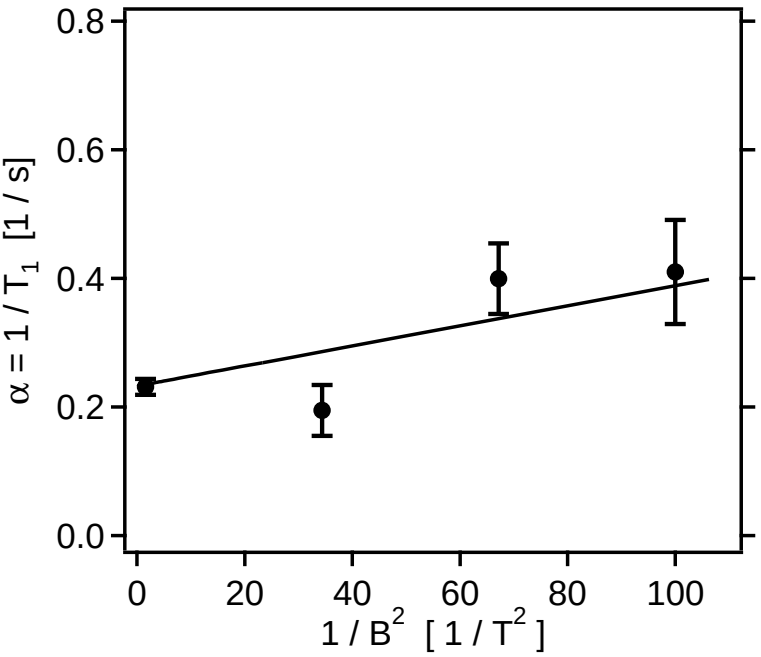


Abbildung 5.5: Magnetfeldabhängige Kernspinrelaxationsdaten von der *three domain* Si(111)-(3×1)-Li Oberfläche bei $\theta_{Li} \simeq 0,47$ ML und $T = 284$ K aufgetragen gegen $1/B^2$. Die durchgezogene Linie zeigt einen Fit von Gl. (2.41) (BPP-Modell) an die Daten .

feldabhängigkeit (ein Anstieg von $\alpha = 0,231 \pm 0,013$ s^{-1} bei $0,8$ T auf $0,410 \pm 0,081$ s^{-1} bei $0,1$ T), sind aber im Rahmen der Fehler durch eine lineare Abhängigkeit von $1/B^2$ beschreibbar.

5.2 Diskussion der Kernspinrelaxationsdaten

5.2.1 $\theta_{Li} < 0,29$ ML

Auf der (7×7) rekonstruierten Si(111)-Oberfläche ist die Kernspinrelaxationsrate α von adsorbierten ^{8}Li-Atomen über einen Temperaturbereich von 48 bis etwa 400 K annähernd konstant (etwa $0,3$ s^{-1}) [Schillinger 2003]. Auch bei einer Li-Bedeckung von $\theta_{Li} \simeq 0,19$ ML, wenn bereits etwa 58 % der Oberfläche mit (3×1)-rekonstruierten Inseln bedeckt ist, ändert sich das Bild sowohl bei $T = 284$ K als auch bei $T = 100$ K kaum (siehe Abb. 5.1). Auf der vollständig rekonstruierten (3×1)-Oberfläche ($\theta_{Li} \simeq 0,29$ ML, siehe unten) wurde bei einer Temperatur von 100 K im Rahmen der Fehler eine verschwindende Kernspinrelaxationsrate beobachtet (Abb. 5.2). Da diese immer positiv sind und sich die Raten verschiede-

ner Prozesse addieren, wäre bei dieser Bedeckung und Temperatur ein Mittelwert zwischen $0\ s^{-1}$ und $0,3\ s^{-1}$ zu erwarten. Allerdings kann sich das Relaxationsverhalten am Rand der (3×1)-rekonstruierten Inseln deutlich von dem Verhalten innerhalb der Inseln unterscheiden. Weiterhin muß die zur Relaxation führende elektronische Struktur der (3×1)-rekonstruierten Inseln nicht mit derjenigen der vollständig (3×1)-rekonstruierten Oberfläche identisch sein.

5.2.2 $\theta_{Li} \simeq 0,29$ ML

Bei einer Bedeckung von $\theta_{Li} \simeq 0,29$ ML wurde schließlich im Vergleich zur (7×7) Oberfläche eine deutlich andere Temperaturabhängigkeit der Kernspinrelaxation beobachtet (Abb. 5.1 und 5.3). Nach den Strukturmodellen (siehe Kap. 3.2) benötigt die Oberfläche ein Li-Atom pro Einheitszelle für eine perfekte (3×1)-Rekonstruktion, was einer Bedeckung von $\theta_{Li} = 1/3$ ML entspricht. In den LEED-Experimenten wurde bereits bei einer Li-Bedeckung von $\theta_{Li} \simeq 0,29$ ML eine vollständige (3×1)-Struktur beobachtet. Allerdings konnten die Fehler der jeweiligen Bedeckungen aus den TPD-Spektren nur auf etwa $\pm 0,02$ ML genau abgeschätzt werden (siehe Anhang B). Außerdem sind LEED-Experimente nicht besonders sensitiv auf Fehlstellen in den zugrunde liegenden Strukturen, so daß selbst wenn diese Fehlstellen einige Prozent der Oberfläche ausmachen, ein annähernd perfektes LEED-Bild beobachtet werden kann (siehe z.B. [Bromberger et al. 2002]). Bei einer Li-Bedeckung von $\theta_{Li} \simeq 0,29$ ML sind bereits etwa 88 % (±6 %) der Oberfläche mit (3×1)-rekonstruierten Inseln bedeckt. Somit bleibt, grob gesagt, dazwischen kaum mehr Platz für komplette (7×7)-Einheitszellen, die ein entsprechendes LEED-Bild erzeugen könnten. Zusammenfassend kann man also davon ausgehen, daß bei dieser Bedeckung annähernd die gesamte Oberfläche (3×1)-rekonstruiert ist, wobei auf der Oberfläche eher zu wenig Li für eine perfekte Rekonstruktion vorhanden ist. Daß sich nach der Präparation noch überschüssiges (also nicht in die (3×1)-Struktur eingebundenes) Li auf der Oberfläche befindet ist eher unwahrscheinlich.

Die reine Si(111)-(3×1)-Li Oberfläche bei einer Bedeckung von $\theta_{Li} = 1/3$ ML ist halbleitend (siehe Kap. 3.2 und Kap. 4), wobei die in diese Rekonstruktion eingebundenen Li-Atome nach dem HCC-Modell vollständig ionisiert sind. In Abb. 5.3 ist die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsdaten bei einer Bedeckung von $\theta_{Li} \simeq 0,29$ ML, also der fast vollständig (3×1)-rekonstruierten Oberfläche, dargestellt. Aufgrund der hohen Bandlücke der (3×1)-Rekonstruktion von etwa 1 eV [Jeon et al. 1992] ist eine meßbare Relaxation durch fluktuierende Wechselwirkungen mit intrinsischen Elektronen im Leitungsband bei Temperaturen unterhalb von etwa 500 K nicht zu erwarten. Jedoch wird die Oberfläche bei den Kernspinrelaxationsmessungen mit einer geringen Menge zusätzlichem Li aus der Quelle (^{8}Li und ^{7}Li , siehe Kap. 2.1.1) belegt. Diese geringe Menge Li könnte zu einer n-Dotierung der Oberfläche

führen (siehe Kap. 2.2.5 und [WEINDEL et al. 2004]). Elektronen aus einem Donatorniveau in der Bandlücke werden bei deutlich niedrigeren Temperaturen in das Leitungsband angeregt als intrinsische Elektronen und ermöglichen somit auch schon eine Relaxation durch Fermi-Kontakt-Wechselwirkung bei tieferen Temperaturen.

Die in Abb. 5.3 dargestellte Kurve ist durch einen Fit folgender Funktion (vergleiche Gl. (2.37) auf Seite 25) an die Daten entstanden:

$$\alpha(T) = k \frac{\theta_{Li}}{1 + \sqrt{1 + 4 \frac{56593 \cdot \theta_{Li} \cdot \mathrm{K}}{T} \exp\left(\frac{E_d}{k_B \cdot T}\right)}} \,. \tag{5.1}$$

Wie bereits in Kap. 2.2.5 gezeigt, wird die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate von der Elektronendichte der aus dem Donatorniveau in das Leitungsband angeregten Elektronen $n_e(T)$ bestimmt (Gl. (2.34)). In Gl. (5.1) wurden daher alle Vorfaktoren aus Gl. (2.37) (Relaxationsrate) und aus Gl. (2.35) (Donatorendichte n_d) zum Parameter k zusammengefaßt. Für den Ausdruck $n_d/n_0(T)$ aus Gl. (2.34) ergibt sich (unter der Annahme $m^* = m_e$, wobei m_e die Elektronenmasse darstellt, und mit Gl. (2.35)) ein Wert von $56593 \cdot \theta_{Li} \cdot \mathrm{K}/T$.

Die Parameter k und E_d (Abstand des Donatorniveaus von der Leitungsbandunterkante) wurden für den Fit als freie Parameter gewählt. Zunächst wurde eine zusätzliche Li-Bedeckung $\theta_{Li} = 10^{-3}$ ML fest vorgegeben. Da sowohl die in Gl. (5.1) mit eingehende Donatorendichte n_d als auch die elektronische Zustandsdichte $\varrho^{(2)}$ auf ein nicht ohne weiteres bestimmbares Volumen (bzw. auf eine Dicke L der quasi 2-dimensionalen Schicht) normiert werden müssen (siehe Kap. 2.2.5), läßt sich aus dem Parameter k wenig Information ziehen. Es kann jedoch der Abstand E_d des Donatorniveaus von der Leitungsbandunterkannte bestimmt werden. Es zeigte sich, daß in dem gemessenen Temperaturbereich (100 bis 404 K) die Güte des Fits kaum von der vorgegebenen zusätzlichen Li-Bedeckung anhängt. So sind in Abb. 5.6 die Fitergebnisse für drei verschiedene zusätzliche Li-Bedeckungen ($\theta_{Li} = 10^{-2}$, 10^{-3} und 10^{-4} ML) dargestellt. Für E_d ergaben sich jeweils folgende Werte:

θ_{Li} [ML]	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}
E_d [meV]	80 ± 18	92 ± 17	116 ± 16

Tabelle 5.1: Abstand E_d des Donatorniveaus von der Leitungsbandunterkante für verschiedene Li-Bedeckungen θ_{Li}

Die Daten werden von allen drei Kurven recht gut beschrieben. Eine Bestimmung der eingehenden Bedeckung θ_{Li} wäre, wie aus Abb. 5.6 leicht zu erkennen ist, nur durch einen Datenpunkt bei etwa 500 bis 600 K möglich. Bei diesen Temperaturen wären annähernd alle Elek-

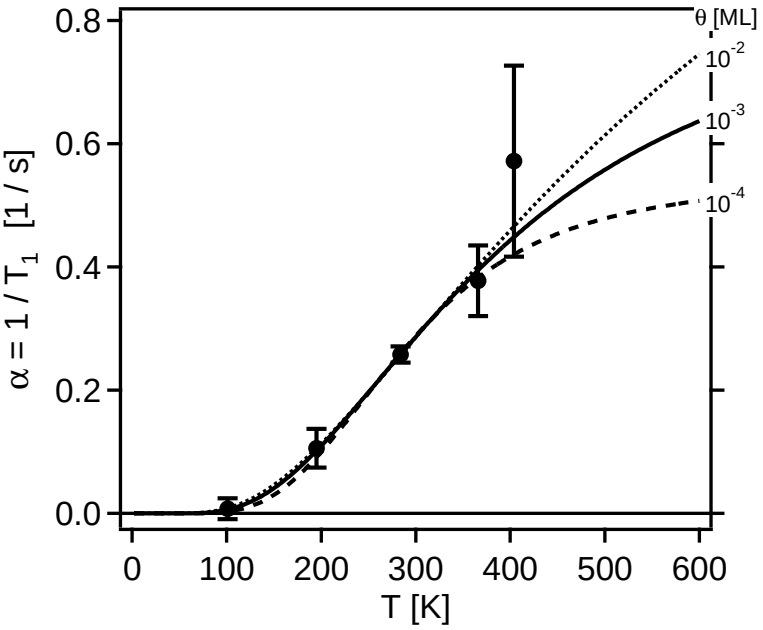


Abbildung 5.6: Kernspinrelaxationsdaten von der *three domain* Si(111)-(3×1)-Li Oberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Li-Bedeckung von $\theta_{Li} \simeq 0,29$ ML (die selben Daten wie in Abb. 5.3). Die dargestellten Fits beruhen auf einem Modell zur Fermi-Kontakt-Wechselwirkung mit aus einem Donatorniveau angeregten Leitungselektronen. Dabei wurden drei zusätzliche (zu 1/3 ML) Li-Bedeckungen fest vorgegeben (siehe Text).

tronen aus dem Donatorniveau ionisiert, so daß sich eine konstante Kernspinrelaxationsrate einstellen würde. Bei höheren Temperaturen sollte dann, durch intrinsische Elektronen induziert, ein erneutes Ansteigen zu beobachten sein. Eine Li-Bedeckung von etwa 10^{-4} ML wäre aus einer Abschätzung über die gemessenen Zählraten am realistischsten. Wie in Kap. 2.1.1 beschrieben treffen mit jedem ^{8}Li-Atom etwa 10^4 bis 10^5 ^{7}Li-Atome auf die Oberfläche. Bei einer Zählrate von etwa $5 \cdot 10^5$ pro Datenpunkt erhält man eine Bedeckung der Oberfläche in der Größenordnung von 10^{-5} bis 10^{-4} ML. Da bei jedem *run* der Atomstrahlshutter bereits $0,5$ s vor Beginn der Meßphase geöffnet wird (siehe Kap. 2.1.3), ist die tatsächliche Anzahl der adsorbierten Li-Atome noch größer. Eine Bedeckung von $\theta_{Li} = 10^{-2}$ ML, die die Daten am besten beschreiben würde, ist allerdings sehr unwahrscheinlich. Der Abstand E_d des Donatorniveaus von der Leitungsbandunterkannte ist jedoch für die drei gewählten Bedeckungen fast gleich. Es ergibt sich jeweils ein Wert von etwa 100 meV, was einen relativ großen Wert darstellt. Für Li in einkristallinem Si findet sich in der Literatur ein Wert von 32 meV [Crouch und Gilmer 1969]. Auf der ebenfalls halbleitenden Si(111)-(1×1):H

Oberfläche wurden Kernspinrelaxationsraten gemessen, die eine sehr ähnliche Temperaturabhängigkeit wie in Abb. 5.3 bzw. wie in Abb. 5.6 zeigten [Weindel et al. 2004]. Diese Daten konnten ebenfalls mit dem Ansatz aus Gl. (5.1) beschrieben werden. Dort wurde ein Wert von $E_d = 40 \pm 8$ meV ermittelt.

Die in Kap. 5.1.1 beschriebenen Besonderheiten bei der Messung des Datenpunktes bei $T = 100$ K wird durch dieses Modell ebenfalls sehr gut erklärt. Wie in Abb. 5.6 deutlich wird, führen in diesem Temperaturbereich bereits kleine Variationen in der Temperatur und in der Li-Bedeckung zu einer deutlichen Änderung der Kernspinrelaxationsrate α. Daher wird deren bereits in den Einzelspektren meßbare Anstieg nach etwa drei bis vier *runs* und bei einer Erhöhung der Temperatur von nur 10 K durch das Modell gut beschrieben.

Eine fast identische Kurve wie in Abb. 5.3 dargestellt ergibt auch ein Fit an die Daten unter Annahme des BPP-Modells (Gl. (2.39)und (2.41)), d.h. unter der Annahme einer Relaxation durch Diffusion. Allerdings ergeben sich dabei eine sehr niedrige Diffusionsbarriere von $E_{diff} = 48 \pm 10$ meV und ein $\tau_0 = 5 \cdot 10^{-7} \pm 2 \cdot 10^{-7}$ s. Der dabei ermittelte Vorfaktor τ_0 weicht stark von dem zu erwartenden Wert ab, da normalerweise zur Beschreibung von Diffusion Werte um $\tau_0 \approx 10^{-13}$ s angenommen werden. Dies wurde in einer Vielzahl von Experimenten bestätigt und ist auch theoretisch begründet (siehe Kap. 2.2.4, [Ovesson et al. 2001] und dortige Referenzen). Zwar wurde auch schon in der Vergangenheit bei sehr kleinen Diffusionsbarrieren ein Abweichen von dem universellen Wert des Vorfaktors postuliert ([Briner et al. 1997] und [Barth et al. 2000]), jedoch konnte dies in einer theoretischen Arbeit von [Ovesson et al. 2001] weitgehend widerlegt werden.

Somit erscheint das Modell einer Relaxation durch fluktuierende Wechselwirkungen mit aus einem Donatorniveau ionisierten Leitungselektronen als das wahrscheinlichere, um die Daten bei $\theta_{Li} \simeq 0,29$ ML zu beschreiben. Messungen auf der Si(111)-(1×1):H Oberfläche [Weindel et al. 2004], deren temperaturabhängigen Relaxationsraten mit demselben Modell beschrieben werden konnten, ergaben, daß die Relaxationsraten im wesentlichen nicht vom Magnetfeld abhängen. Auch dies spricht gegen eine Relaxation durch Diffusion. Leider war es vor dem Abbau der Apparatur in Heidelberg nicht mehr möglich, Experimente mit unterschiedlichen Magnetfeldern auf der Si(111)-(3×1)-Oberfläche bei $\theta_{Li} \simeq 0,29$ ML durchzuführen.

5.2.3 $\theta_{Li} \simeq 0,47$ ML

Bei einer Li-Bedeckung von $\theta_{Li} \simeq 0,47$ ML wird in LEED-Experimenten immer noch eine deutliche (3×1)-Struktur beobachtet. Da jedoch nach den Strukturmodellen (Kap. 3.2) nur eine Bedeckung von 1/3 ML zur Bildung der (3×1)-Rekonstruktion benötigt werden, muß

man davon ausgehen, daß sich in diesem Fall nach der Präparation noch überschüssiges (d.h. nicht in die (3×1)-Rekonstruktion eingebundenes) Li auf der Oberfläche befindet. Für die Menge dieses zusätzlichen Li würde dann gelten: $\theta_{\text{zus.}} = \theta_{\text{ges.}} - \theta_{(3\times1)} \approx 0,47 - 0,33 \approx 0,14$ ML.

Die Relaxationsraten α bei dieser Bedeckung wurden in Abb. 5.4 gegen die Temperatur aufgetragen. Wie bereits in Kap. 5.1.3 beschrieben, zeigen sie eine andere Temperaturabhängigkeit als bei einer Bedeckung von $\theta_{Li} \simeq 0,29$ ML. So sind hier die Datenpunkte bei $T = 111$, 195 und 284 K mit einer Ursprungsgeraden verträglich. Wie bereits in Kap. 2.2.5 beschrieben, weist ein in der Temperatur lineares Relaxationsverhalten auf "Korringa-artige" Relaxation und damit auf eine metallische Oberfläche hin. Auch auf der halbleitenden Si(111)-(1×1):H Oberfläche wurden Kernspinrelaxationsexperimente mit einer zusätzlichen Li-Bedeckung (bei $\theta_{Li} = 0,25$ ML) durchgeführt [Weindel et al. 2004]. Dort konnten die Daten weiterhin mit dem Relaxationsmechanismus aus Kap. 5.2.2 (Fit an Gl. (5.1) beschrieben werden, was bedeutet, daß bei $\theta_{Li} = 0,25$ ML weiterhin eine halbleitende Oberfläche mit einem durch das adsorbierte Li induzierten Donatorniveau beobachtet wurde. Die Daten in Abb. 5.4 konnten jedoch trotz einer effektiven niedrigeren Li-Bedeckung (0,14 ML) mit einem Fit an Gl. (5.1) nicht beschrieben werden.

Die Metallisierung einer Oberfläche durch adsorbiertes Li wäre auf zwei verschiedene Möglichkeiten vorstellbar. Einerseits kann eine Erhöhung der Adsorbatdichte an der Oberfläche zu einem Überlapp der Wellenfunktionen der Valenzelektronen (2s im Falle von Li) und damit zu einer Delokalisierung der Elektronen führen (Mott-Übergang). Die andere Möglichkeit wäre, daß die von dem Li in das System eingebrachten Elektronen einen unbesetzten Oberflächenzustand des Substrats in der Nähe der Fermi-Energie E_F besetzen. In diesem Fall könnte die Fermi-Energie in diesem Zustand gepinnt werden und die Oberfläche wäre metallisch. Dies wurde zum Beispiel zur Erklärung eines Zustandes an der Fermi-Energie bei Li-Bedeckungen zwischen 0,08 und 0,36 ML auf der ansonsten halbleitenden Si(001) Oberfläche favorisiert [Lee et al. 1996]. Dieser zweite Mechanismus könnte erklären, warum die Si(111)-(1×1):H Oberfläche bei $\theta_{Li} = 0,25$ ML immer noch halbleitend ist, während die Si(111)-(3×1)-Oberfläche bei einer zusätzlichen Li-Bedeckung von $\theta_{Li} \simeq 0,14$ ML bereits metallisch ist. Während in der Bandstruktur der Si(111)-(1×1):H Oberfläche keine Oberflächenzustände in der Nähe der Fermi-Energie zu finden sind [Hricovini et al. 1993], gibt es nach dem HCC-Modell auf der (3×1)-Oberfläche tatsächlich einen unbesetzten Oberflächenzustand S_1^- knapp oberhalb der Fermienergie (siehe Abb. 3.7). Dieser könnte bei der Präparation der (3×1)-Rekonstruktion von den Elektronen, die das überschüssige Li in das System einbringt, besetzt werden. Wie bereits in Kap. 4.4.2 diskutiert wurde, wäre dieser Zustand in den Photoemissionsexperimenten mit zusätzlichem Li auf der (3×1)-Oberfläche

in der verwendeten Geometrie nicht zu beobachten. Die Besetzung dieses Zustandes könnte aber die Verschiebung der Photoemissionsspektren nach zusätzlicher Li-Adsorption zu niedrigeren kinetischen Energien hin erklären.

Bei Temperaturen von $T > 284$ K weichen die Relaxationsraten von dem linearen Trend ab. Es wurde ein deutlich stärkerer Anstieg beobachtet (siehe Abb. 5.4). Dies könnte mit einem durch Diffusion der Li-Atome auf der Oberfläche induzierten Relaxationsprozeß erklärt werden. Die Li-Atome werden bei der Bindung an das Substrat elektrisch polarisiert und haben somit ein elektrisches Dipolmoment. Durch Diffusion der Li-Atome sehen benachbarte ^{8}Li fluktuierende elektrische Feldgradienten (EFG). Eine erhöhte Temperatur führt zu einer erhöhten Diffusionsrate und damit zu häufigeren "Begegnungen" der Adsorbate auf der Oberfläche. Um jedoch sicher festzustellen, daß die Relaxation durch Diffusion von einer Li-Li-Wechselwirkung und nicht von einer Wechselwirkung zwischen den Li-Atomen und diffundierenden Koadsorbaten stammt, wäre allerdings eine detaillierte Untersuchung der Bedeckungsabhängigkeit der Relaxationsrate nötig. Eine derartige Untersuchung wurde z. B. von [Ebinger et al. 1998] bei der Diffusion von Li auf Ru(001)-Oberflächen angestellt. Bei den hier vorgestellten Daten kann zwischen diesen beiden Möglichkeiten nicht unterschieden werden.

Wie bereits in Kap. 2.2.6 ausgeführt, kann die durch Diffusion induzierte Kernspinrelaxation durch den BPP-Ansatz beschrieben werden (Gl. (2.39) und (2.41)). Für niedrige Temperaturen, d.h. für $\omega\tau_c \gg 1$, sollte die Relaxationsrate α_{diff} nach diesem Ansatz bei magnetfeldabhängigen Messungen eine Proportionalität zu $1/B^2$ aufweisen. Diese Abhängigkeit wurde mit den in Abb. 5.5 dargestellten Daten bei $T = 284$ K bestätigt. Der Abszissenabschnitt in Abb. 5.5 gibt dabei den elektronischen Anteil an der Relaxation wieder (gestrichtelte Linie in Abb. 5.4). Die temperatur- und die magnetfeldabhängigen Daten wurden gleichzeitig in einem dreidimensionalen Parameterraum unter der Annahme einer "Korringa-Relaxation" überlagert von einer durch Diffusion induzierten Relaxation gefittet. Als Fit-Parameter wurden dabei der Vorfaktor τ_0, die Diffusionsenergie E_{diff} sowie die reziproke Steigung der "Korringa-Geraden" T_1T ($\alpha = 1/T_1$) gewählt. Für die Wechselwirkungsstärke wurde zunächst der Wert aus [Ebinger et al. 1998] von $G(0) = (10^{-11}\text{eV})^2$ verwendet. Das Ergebnis des Fits ist in den Abb. 5.4 und 5.5 jeweils als durchgezogene Linie dargestellt. Die gestrichelte Linie in Abb. 5.4 zeigt nur den elektronischen Anteil alleine. Die Daten werden durch den Fit gut beschrieben.

Der Vorfaktor des Diffusionsanteils τ_0 wird durch den Fit nur mit sehr großem Fehler bestimmt ($\tau_0 \approx 10^{-12}$ s). Bei Betrachtung der Daten ist dies auch nicht weiter verwunderlich, da nur drei Datenpunkte (davon einer mit einem sehr großen Fehler) zur Bestimmung der Diffusionsparameter beitragen. Weiter hängt die Wechselwirkungsstärke $G(0)$ von dem

durch die adsorbierten Li-Atome induzierten elektrischen Dipolmoment sowie von $\theta_{Li}(1-\theta_{Li})$ (Atome, die an der Diffusion teilnehmen können × freie Bindungsplätze) ab. Das elektrische Dipolmoment konnte z.B. von [Ebinger et al. 1998] für Li auf Ru(001) aus Austrittsarbeitsänderungsmessungen bestimmt werden. Solche Daten sind für Li adsorbiert auf Si(111)-(3×1) leider nicht vorhanden, so daß der für den Fit verwendete Wert von $G(0)$ allenfalls als grobe Abschätzung anzusehen ist. Jedoch zeigte sich, daß eine Variation von $G(0)$ um jeweils eine Größenordnung nach oben und nach unten nur einen Einfluß auf den Wert von τ_0 hatte, der sich ebenfalls um etwa eine Größenordnung änderte. Die anderen beiden Parameter E_{diff} und T_1T blieben dabei im wesentlichen unverändert. Es ist jedoch anzumerken, daß die Werte von τ_0 im Rahmen der Fehler jeweils mit dem "universellen" Wert von etwa 10^{-13} s vereinbar sind.

Für die Diffusionsenergie ergab sich ein Wert von $E_{diff} \approx 410$ meV. Bei $B = 0,8$ T und $T = 300$ K ergibt sich dabei ein Wert für $\omega_L\tau_c$ von 244 (für $\tau_0 = 10^{-12}$ s), womit die dem Fit in Abb. 5.5 zugrunde liegende Annahme $\omega_L\tau_c \gg 1$ auch für $\tau_0 = 10^{-13}$ s gut erfüllt wäre. Für eine bedeckungsabhängige Diffusion von Li auf Ru(001) innerhalb einer Terrasse wurden Diffusionsenergien von etwa $0,2$ eV ([Ebinger et al. 1998]) bzw. $0,176$ eV ([Kirchner et al. 2001]) ermittelt. Im Vergleich dazu erscheint der hier ermittelte Wert sehr groß. Das Ergebnis stimmt eher mit dem Wert überein, der von [Ebinger et al. 1998] für die Diffusion von Li auf Ru(001) über Stufenkanten hinweg (450 meV) gefunden wurde.

Für den elektronischen Anteil ergab sich ein Wert von $T_1T \simeq 1220 \pm 50$ sK. Dieser Wert ist das Inverse (da $\alpha = 1/T_1$) der Steigung der gestrichelten Linie in Abb. 5.4. Der Wert für T_1T ist deutlich größer als z. B. derjenige, der von [Ebinger et al. 1998] für ^{8}Li adsorbiert auf einer Ru(001)-Oberfläche ($T_1T = 852 \pm 131$ sK) beobachtet wurde; d.h. die hier ermittelten elektronischen Relaxationsraten sind kleiner als auf einer Metalloberfläche. Auf der sehr stark Sb-dotierten (n-dotiert, oberhalb des Mott-Überganges) Si(111)-(1×1):H Oberfläche wurde von [Weindel et al. 2004] ebenfalls ein "Korringa-artiges" Relaxationsverhalten beobachtet, mit einem Wert für T_1T von etwa 700 sK.

Die Kernspinrelaxationsdaten bei einer Li-Bedeckung von $\theta_{Li} \simeq 0,47$ ML lassen sich sehr gut durch einen "Korringa-ähnlichen" Relaxationsprozeß überlagert von einer Relaxation durch Diffusion bei höheren Temperaturen beschreiben. Die Li-Bedeckung von $0,47$ ML läßt sich als eine Bedeckung von $0,14$ ML Li auf einer halbleitenden Oberfläche interpretieren, da nach den Strukturmodellen (siehe Kap. 3.2) 1/3 ML zur Bildung der (3×1)-Rekonstruktion benötigt wird. Die zusätzliche Bedeckung von $0,14$ ML Li führt also zu einer Metallisierung der hablbleitenden (3×1)-Oberfläche.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Die Ergebnisse von winkelaufgelösten Photoemissionsmessungen und Kernspinrelaxationsexperimenten an der Li induzierten Si(111)-(3×1)-Oberfläche wurden vorgestellt und diskutiert. Die Oberfläche wurde durch Adsorption von 1/3 ML Li auf die Si(111)-Oberfläche und anschließendem Heizen auf über 600 K präpariert. Wie sich herausstellte, erreicht man durch Verwendung von gestuften Oberflächen (mindestens 2° Fehlorientierung) eine *single domain*-Rekonstruktion, d.h alle (3×1)-Einheitszellen richten sich parallel zu den Stufen aus. Bei Li-Bedeckungen von $\theta_{Li} < 1/3$ ML bilden sich (3×1)-rekonstruierte Inseln auf der sonst (7×7)-rekonstruierten Oberfläche. In LEED-Experimenten wurde bereits bei $\theta_{Li} \simeq 0,29$ ML eine voll ausgebildete (3×1)-Rekonstruktion beobachtet.

Die winkelaufgelösten Photoemissionsmessungen wurden auf *single domain* rekonstruierten Oberflächen durchgeführt. Durch deren Verwendung, durch die Wahl einer optimierten Photonenenergie sowie einer im Vergleich zu einem früheren Experiment um einen Faktor 2 verbesserten Auflösung ist es gelungen, die vorherigen Ergebnisse erheblich zu verbessern. Es wurde ebenfalls nur ein einziger und annähernd dispersionsloser Oberflächenzustand in der Volumenbandlücke bei $E - E_{VBM} \approx -0,9$ eV gefunden. Nach Bandstrukturrechnungen mittels LDA basierend auf dem HCC-Modell müßten jedoch zwei Zustände zu beobachten sein. Die frühere Erklärung, daß der im Experiment gefundene Zustand eine nicht aufgelöste Überlagerung dieser beiden berechneten Zustände darstellt, konnte durch die erheblich verbesserte Datenlage widerlegt werden. Eine andere Erklärung bietet sich an: Die LDA-Methode führt bei Bandstrukturrechnungen auf Halbleiteroberflächen oft zu einer zu niedrigen Bandlücke. Daraus folgt, daß auch die besetzten Zustände, insbesondere wenn diese stark lokalisiert sind, bei zu hohen Energien berechnet werden, was auf der H-terminierten Si(111)-(1×1)-Oberfläche zu einer Verschiebung der Zustände bis zu etwa 1 eV führte. Dies könnte auch eine Erklärung der Diskrepanz zwischen den berechneten und gemessenen Zuständen bei

der Si(111)-(3×1)-Li Oberfläche sein. Die nötige Verschiebung der Zustände würde dann $-0,31$ eV betragen.

Die Kernspinrelaxationsraten der adsorbierten ^{8}Li-Sondenatome zeigen überraschenderweise bei einer Temperatur von 284 K keine Abhängigkeit von der Li-Bedeckung, obwohl die Oberfläche dabei von der metallischen (7×7)-Rekonstruktion in die halbleitende (3×1)-Rekonstruktion übergeht. Auf undotierten halbleitenden Oberflächen ist bei Temperaturen unterhalb von 500 K keine meßbare Relaxation durch Fermi-Kontakt-Wechselwirkung zu erwarten. Bei einer Temperatur von 100 K änderte sich die Relaxationsrate von $0,296 \pm 0,007$ s^{-1} auf der (7×7)-Oberfläche zu fast null ($0,007 \pm 0,017$ s^{-1}) auf der (3×1)-Oberfläche. Bei einer Bedeckung größer als 1/3 ML wurde ein erneuter Anstieg der Relaxationsrate beobachtet. Um genaueren Einblick in das System zu erhalten, wurde bei den Bedeckungen $\theta_{Li} \simeq 0,29$ ML und $\theta_{Li} \simeq 0,47$ ML die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsraten untersucht. Bei $\theta_{Li} \simeq 0,29$ ML konnte diese durch Fermi-Kontakt-Wechselwirkung mit Leitungselektronen aus einem Donatorniveau etwa 100 meV unterhalb des Leitungsbandes erklärt werden, wobei das Donatorniveau durch das während der Messung adsorbierte Li selbst induziert werden könnte. In den Photoemissionsmessungen auf mit zusätzlichem Li belegten (3×1)-Oberflächen war dies nicht zu beobachten. Außerdem wurde versucht, die beobachtete Temperaturabhängigkeit der Relaxationsraten durch Diffusion der Sondenatome zu erklären, was zu sehr unwahrscheinlichen Diffusionsparametern führte.

Bei $\theta_{Li} \simeq 0,47$ ML wurden bei Temperaturen kleiner als 284 K Relaxationsraten gemessen, die proportional zur Temperatur sind. Dieses "Korringa-ähnliche" Relaxationsverhalten läßt auf eine Metallisierung der Oberfläche durch das zusätzlich adsorbierte Li schließen. Bei Temperaturen oberhalb 284 K ist ein Abweichen von der Geraden zu beobachten. Eine Erklärung hierfür ist ein zusätzlicher Relaxationsprozeß durch Diffusion der Li-Atome auf der Oberfläche.

Anhang A

Bestimmung der Oberflächentemperatur an der ^{8}Li-Apparatur

An der ^{8}Li-Apparatur am MPI-K in Heidelberg wurde die Probentemperatur mittels eines NiCr/Ni-Thermoelements gemessen, dessen Anzeige (T_{Mo}) von dem PID-Regler zur Temperatursteuerung verwendet wurde. Das Thermoelement war an die Rückseite des Mo-Plättchens gepunktet, auf das die Kristalle geklemmt wurden (siehe Kap. 2.1.4). Durch diese Methode wurde die Temperatur der Oberfläche nur indirekt bestimmt, da aufgrund des nicht perfekten thermischen Kontakts des Mo-Plättchens zum Kristall die tatsächliche Oberflächentemperatur T_{Si} von T_{Mo} abwich. Daher wurde nach Beendigung der Kernspinrelaxations-Experimente mittels eines weiteren Thermoelements, das mit einem Stück In auf die Vorderseite des Kristalls gelötet wurde, eine Kalibrationsmessung durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abb. A.1 dargestellt.

Diese Kalibrationsmessungen wurden im Hochtemperaturbereich durch den Vergleich von TPD-Messungen mit Spektren aus der Literatur ergänzt. Es handelt sich dabei um markante Punkte der Li-TPD Spektren (Multilagen-*peaks*, optimale (3×1)-Präparationstemperatur bei $\theta_{Li} = 1/3$ ML und das Ende des Li-Spektrums) verglichen mit den angegebenen Temperaturen in [Kleine et al. 1998] und [Weindel et al. 2003]. Außerdem wurde ein H-Desorptions-*peak* mit dem Temperaturwert aus [Pietsch 1992] verglichen (dort β_1 genannt). Diese Daten sind ebenfalls in Abb. A.1 dargestellt. Die dreieckigen Symbole repräsentieren Temperaturwerte (T_{Pyro}), die mit einem Pyrometer durch ein Kammerfenster aufgenommen wurden. Da diese offensichtlich nicht mit den Li-TPD-Daten vereinbar sind, wurden sie zur Kalibrierung der Temperatur nicht herangezogen. Vermutlich wurden diese Werte durch das Kammerfenster beeinträchtigt, da die Absorption in dem Glas nicht berücksichtigt worden ist.

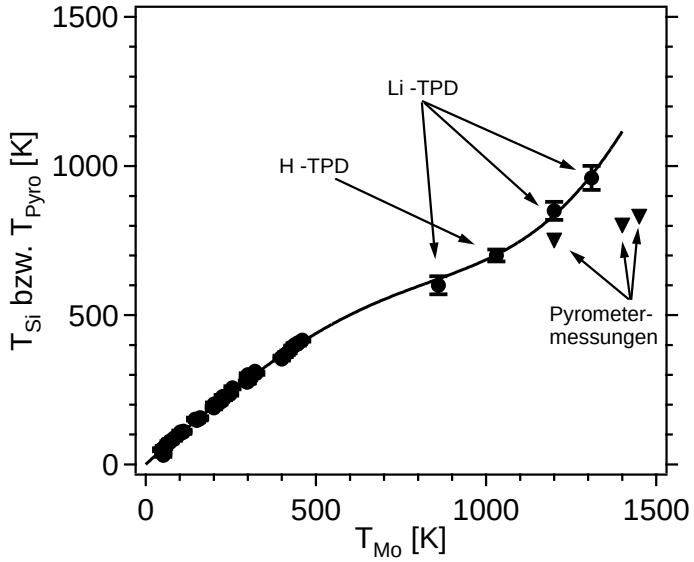


Abbildung A.1: Vergleich der Oberflächentemperatur T_{Si} mit der am Mo-Plättchen gemessenen und damit auch der vom PID-Regler registrierten Temperatur T_{Mo}. Die Punkte im unteren Temperaturbereich wurden mit zwei Thermoelementen (siehe Text) bestimmt, diejenigen im oberen Temperaturbereich durch den Vergleich von TPD-*peaks* mit Literaturwerten (siehe Text). Die Temperaturmessungen mit dem Pyrometer wurden nicht berücksichtigt.

Zur allgemeinen Temperatur-Kalibrierung wurde an die Daten in Abb. A.1 ein Polynom sechsten Grades angefittet. In Tabelle A.1 sind die Temperaturwerte, die in den Kernspinrelaxationsmessungen verwendet wurden, zusammengestellt.

T_{Mo} [K]	100	110	200	300	400	450	500
T_{Si} [K]	100	111	195	284	366	404	439

Tabelle A.1: Die bei den Kernspinrelaxationsmessungen verwendeten Temperaturen kalibriert mit Hilfe der Kurve aus Abb. A.1.

Anhang B

Bestimmung der Li-Bedeckung mittels TPD

Abb. B.1 zeigt ein Li-TPD Spektrum von der Si(111)-(7×7)-Oberfläche, das im Rahmen der Strahlzeiten am MPI für Kernphysik in Heidelberg aufgenommen wurde. Die Temperaturangabe wurde anhand der Spektren aus [Kleine et al. 1998] und [Weindel et al. 2003] kalibriert (siehe dazu auch Anhang A). Das TPD-Spektrum zeigt drei *peaks* A, B und C. Dabei wird A der Multilagendesorption zugeschrieben. Die Sättigung der *peaks* B und C wird als eine Monolage (ML) definiert. Das Spektrum der Monolage wird in Abb. B.1 als gestrichelte Linie angedeutet.

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Kernspinrelaxationsexperimente wurden bei insgesamt vier verschiedenen Li-Bedeckungen durchgeführt. Diese werden durch die vier senkrechten Linien in Abb. B.1 gekennzeichnet. Da jeder neu eingeschleuste Kristall einen leicht unterschiedlichen Wärmekontakt zum Mo-Plättchen und damit zum Thermoelement hatte, wurden die einzustellenden Präparationstemperaturen $T_{Präp.}$ (siehe Kap. 3.3) anhand eines Kalibrations-TPD-Spektrums jedes Mal neu festgelegt. Es wurde dazu von jedem neuen Kristall ein Spektrum, wie es in Abb. B.1 dargestellt ist, aufgenommen. Um sicherzugehen, daß die jeweils gewählten Bedeckungen bei verschiedenen Kristallen die gleichen sind, wurden vier markante Punkte im Spektrum ausgewählt und deren anzeigte Temperatur als Präparationstemperatur $T_{Präp.}$ verwendet: kurz nach dem Maximum von *peak* B, Ende von *peak* B, Mitte des Anstiegs zu *peak* C und das Maximum von *peak* C (die vier senkrechten Linien in Abb. B.1).

Zur Präparation wurden die Kristalle jeweils mit über 1 ML Li belegt und anschließend bis zur gewünschten Präparationstemperatur $T_{Präp.}$ geheizt. Zur Bestimmung der Bedeckung wurde jeweils das Integral über die Kalibrations-TPD-Spektren von $T_{Präp.}$ bis zum Ende des

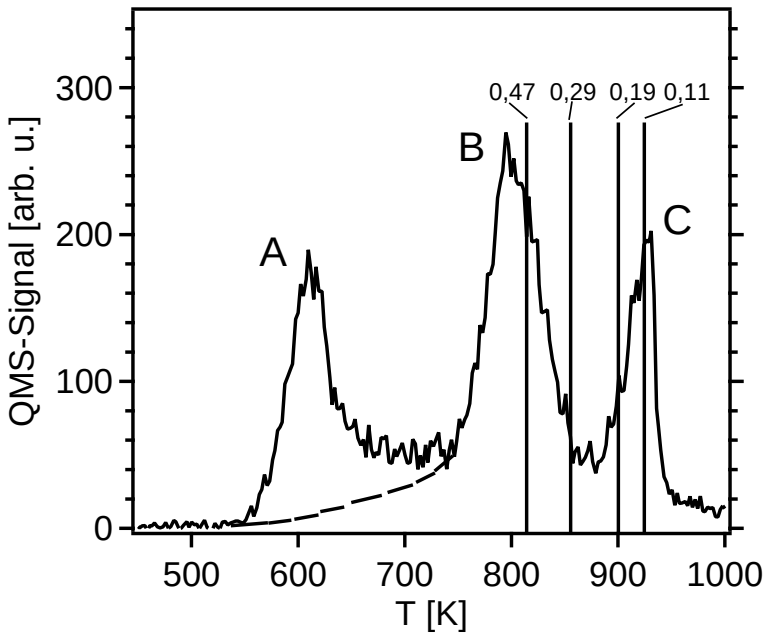


Abbildung B.1: Thermisches Desorptionsspektrum (TPD) für Li adsorbiert auf der Si(111)-(7×7)-Oberfläche. Die Desorption aus *peak* A wird der Multilagendesorption zugeschrieben. Die Monolage (ML) wird daher als Sättigung der *peaks* B und C definiert (angedeutet durch die gestrichelte Linie). Die senkrechten Linien markieren die Li-Mengen, bei denen Kernspinrelaxationsexperimente (siehe Kap. 5.1.1) durchgeführt wurden. Die Zahlen darüber bezeichnen die jeweiligen Li-Mengen in ML.

Spektrums gebildet und mit dem Integral über TPD-Spektren von mit 1 ML Li belegten Oberflächen verglichen. Diese Methode wurde gewählt, da während der Strahlzeiten jeweils nach den NSR-Messungen leider keine TPD-Spektren von der auf der Oberfläche verbliebenen Li-Menge aufgenommen werden konnten. Der in den Abb. 5.1 (a) und (b) angegebene Fehler in der Bedeckung von $\pm 0,02$ ML ist daher nur grob abgeschätzt. Nachdem während der Meßphase der Kristall längere Zeit konstant auf einer Temperatur gehalten worden war, kam es anschließend zu einer Fehlfunktion der PID-Reglers und/oder des Massenspektrometers. Die TPD-Spektren waren bis zur Unkenntlichkeit verrauscht. Erst nach einigen Hochtemperatur-*flashs* funktionierte die Anordnung wieder.

Anhang C

Übersicht über die Kernspinrelaxationsdaten

Im folgenden sind die Kernspinrelaxationsdaten, die in Kap. 5 vorgestellt werden, nochmals tabellarisch zusammengestellt. Ebenso sind einige weitere nützliche Daten, wie Anfangseffekt, Integrierter Effekt, Zählrate und der Nachweis darüber, aus welchen Strahlzeiten die Daten stammen, aufgelistet.

α in Abhängigkeit von der Bedeckung θ_{Li}

θ_{Li} [ML]	0,47	0,29	0,19	0,11	0 [(7×7)-OF]
α [s^{-1}]	0,114 ±0,011	0,007 ±0,017	0,229 ±0,024	-	0,296 ±0,007
$P_z(0)$ [%]	35,459 ±0,553	30,603 ±0,841	34,936 ±1,028	-	31,650 ±0,250
Integrierter Effekt [%]	8,66 ±0,08	8,56 ±0,13	7,44 ±0,13	-	6,28 ±0,03
Zählrate	1.656.690	576.409	586.385	-	11.400.000
Strahlzeit	Feb. 02	Okt./Nov. 02	Nov. 02	-	Daten von [Schillinger 2003]

Tabelle C.1: α vs. θ_{Li} bei $T = 100$ K; $B = 0,8$ T

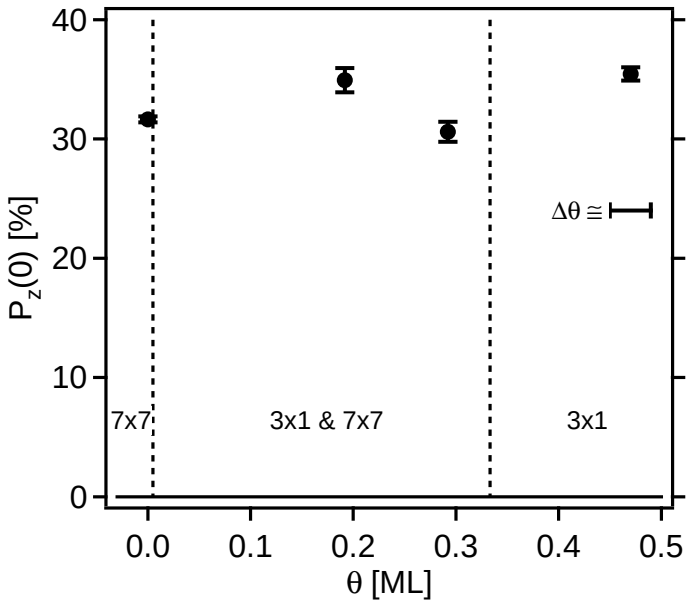


Abbildung C.1: Abhängigkeit der Anfangspolarisation von der Li-Bedeckung bei einer Temperatur von 100 K und einem Magnetfeld von $0,8$ T.

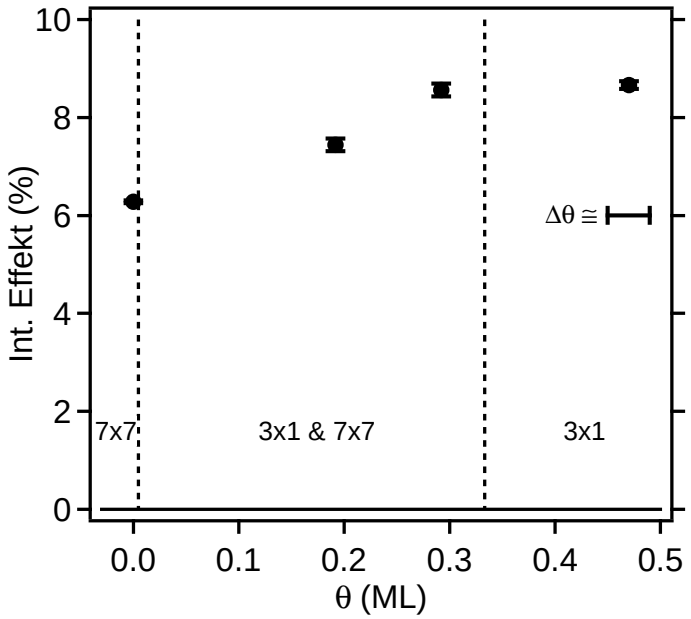


Abbildung C.2: Abhängigkeit des integrierten Effektes von der Li-Bedeckung bei einer Temperatur von 100 K und einem Magnetfeld von $0,8$ T.

θ_{Li} [ML]	0,47	0,29	0,19	0,11	0 [(7×7)-OF]
α [s^{-1}]	0,231 ±0,013	0,258 ±0,013	0,329 ±0,024	0,320 ±0,017	0,321 ±0,020
$P_z(0)$ [%]	28,511 ±0,434	27,576 ±0,428	28,705 ±0,741	27,893 ±0,520	27,660 ±0,620
Integrierter Effekt [%]	6,07 ±0,05	5,70 ±0,05	5,50 ±0,08	5,40 ±0,06	5,34 ±0,07
Zählrate	3.500.490	3.766.460	1.431.150	2.930.070	1.996.000
Strahlzeit	Jan./Feb. 02 Okt./Nov. 02	Jan./Feb. 02 Okt. 02	Jan. 02 Feb. 02	Jan. 02 Feb. 02	Daten von [Schillinger 2003]

Tabelle C.2: α vs. θ_{Li} bei $T = 284$ K; $B = 0,8$ T

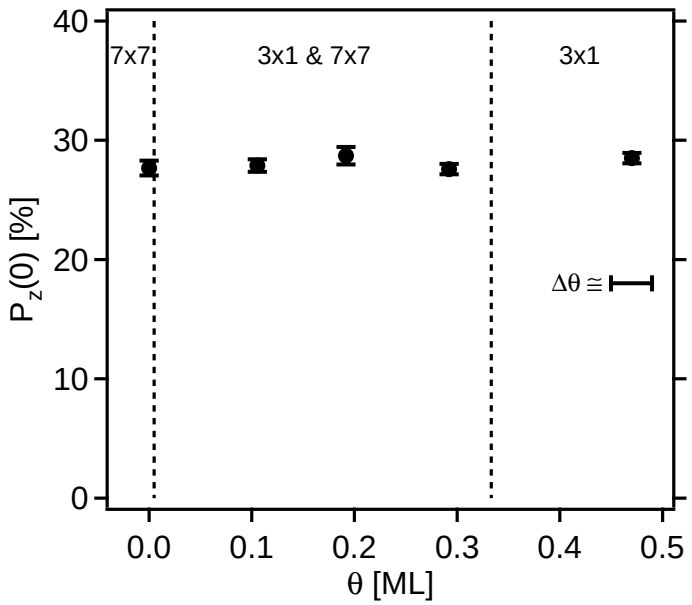


Abbildung C.3: Abhängigkeit der Anfangspolarisation von der Li-Bedeckung bei einer Temperatur von 284 K und einem Magnetfeld von 0,8 T.

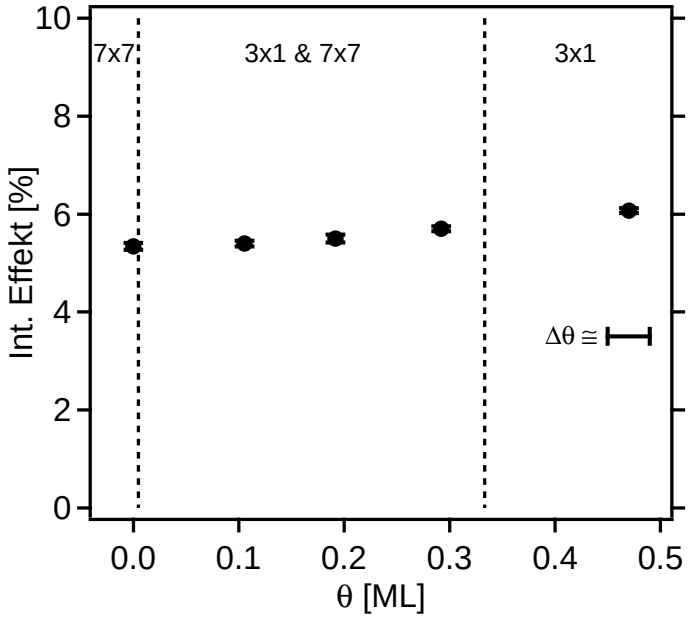


Abbildung C.4: Abhängigkeit des integrierten Effektes von der Li-Bedeckung bei einer Temperatur von 284 K und einem Magnetfeld von $0,8$ T.

α in Abhängigkeit von der Temperatur

T [K]	100	195	284	366	404
α [s^{-1}]	$0,007$ $\pm 0,017$	$0,106$ $\pm 0,032$	$0,258$ $\pm 0,013$	$0,378$ $\pm 0,057$	$0,572$ $\pm 0,155$
$P_z(0)$ [%]	$30,603$ $\pm 0,841$	$33,592$ $\pm 1,523$	$27,576$ $\pm 0,428$	$26,440$ $\pm 1,564$	$23,501$ $\pm 3,153$
Integrierter Effekt [%]	$8,56$ $\pm 0,13$	$8,26$ $\pm 0,22$	$5,70$ $\pm 0,05$	$4,80$ $\pm 0,17$	$3,51$ $\pm 0,29$
Zählrate	576.409	206.154	3.766.460	354.625	122.863
Strahlzeit	Okt./Nov. 02	Okt. 02	Jan./Feb. 02 Okt. 02	Okt. 02	Okt. 02

Tabelle C.3: α vs. T bei $\theta_{Li} \simeq 0,29$ ML; $B = 0,8$ T

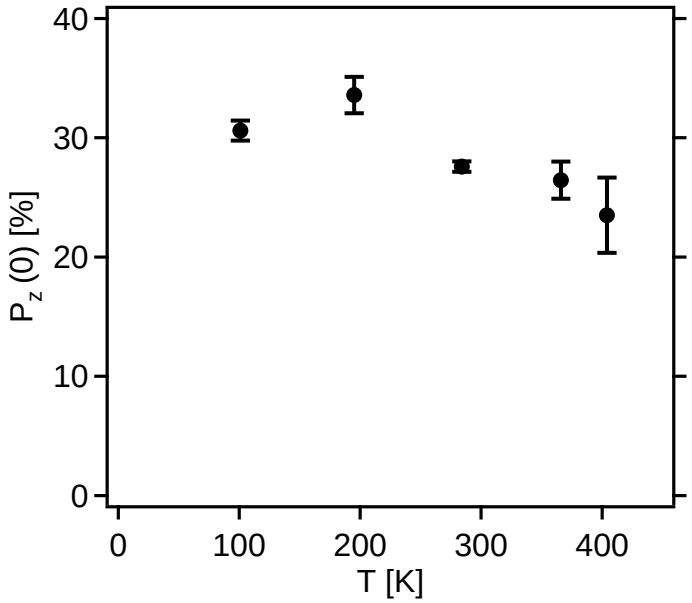


Abbildung C.5: Abhängigkeit der Anfangspolarisation von der Temperatur bei einer Li-Bedeckung von $\theta_{Li} = 0.29$ ML und einem Magnetfeld von $0,8$ T.

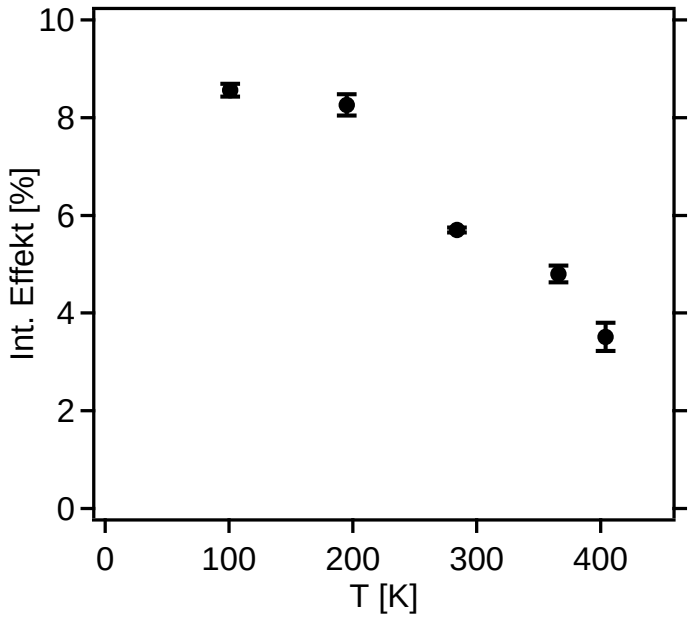


Abbildung C.6: Abhängigkeit des integrierten Effektes von der Temperatur bei einer Li-Bedeckung von $\theta_{Li} = 0.29$ ML und einem Magnetfeld von $0,8$ T.

T [K]	111	195	284	366	404	439
α [s^{-1}]	$0,114$ $\pm 0,011$	$0,153$ $\pm 0,012$	$0,231$ $\pm 0,013$	$0,471$ $\pm 0,051$	$0,601$ $\pm 0,110$	$3,657$ $\pm 1,900$
$P_z(0)$ [%]	$35,459$ $\pm 0,553$	$32,803$ $\pm 0,502$	$28,511$ $\pm 0,434$	$20,122$ $\pm 0,950$	$14,000$ $\pm 1,305$	$15,570$ $\pm 8,571$
Integrierter Effekt [%]	$8,66$ $\pm 0,08$	$7,65$ $\pm 0,07$	$6,07$ $\pm 0,05$	$3,36$ $\pm 0,09$	$2,05$ $\pm 0,12$	$0,45$ $\pm 0,13$
Zählrate	1.656.690	2.217.100	3.500.490	1.218.920	738.482	617.255
Strahlzeit	Feb. 02	Jan. 02 Feb. 02	Jan./Feb. 02 Okt./Nov. 02	Jan. 02 Okt. 02	Nov. 02	Okt. 02 Nov. 02

Tabelle C.4: α vs. T bei $\theta_{Li} \simeq 0,47$ ML; $B = 0,8$ T

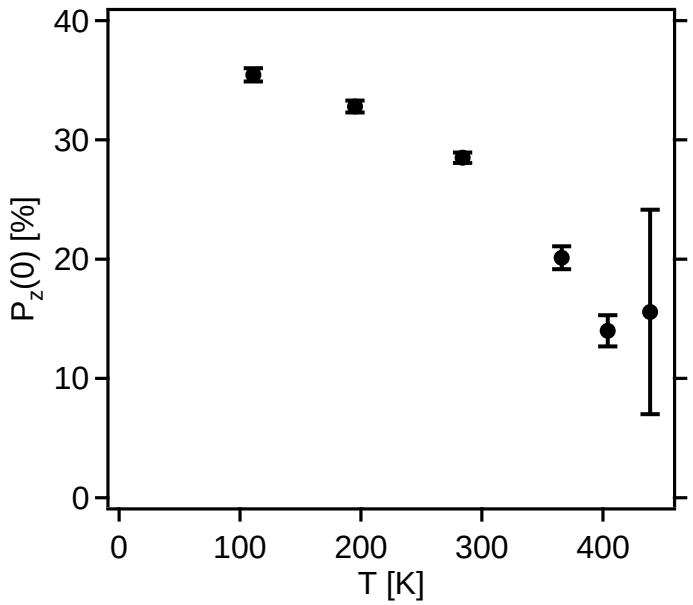


Abbildung C.7: Abhängigkeit der Anfangspolarisation von der Temperatur bei einer Li-Bedeckung von $\theta_{Li} = 0,47$ ML und einem Magnetfeld von $0,8$ T.

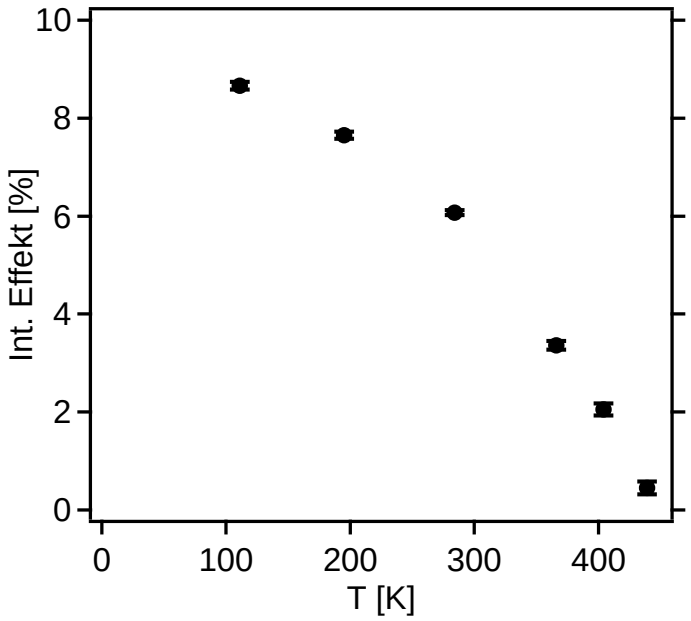


Abbildung C.8: Abhängigkeit des integrierten Effektes von der Temperatur bei einer Li-Bedeckung von $\theta_{Li} = 0,47$ ML und einem Magnetfeld von $0,8$ T.

α in Abhängigkeit vom Magnetfeld

B [T]	$0,8000$	$0,1706$	$0,1220$	$0,1000$
α [s^{-1}]	$0,231$ $\pm 0,013$	$0,195$ $\pm 0,040$	$0,400$ $\pm 0,055$	$0,410$ $\pm 0,081$
$P_z(0)$ [%]	$28,511$ $\pm 0,434$	$20,767$ $\pm 1,045$	$22,696$ $\pm 1,259$	$19,382$ $\pm 1,545$
Integrierter Effekt [%]	$6,07$ $\pm 0,05$	$4,60$ $\pm 0,14$	$4,05$ $\pm 0,13$	$3,42$ $\pm 0,16$
Zählrate	3.500.490	537.226	578.583	415.922
Strahlzeit	Jan./Feb. 02 Okt./Nov. 02	Feb. 02	Feb. 02	Feb. 02

Tabelle C.5: α vs. B bei $\theta_{Li} \simeq 0,47$ ML; $T = 284$ K

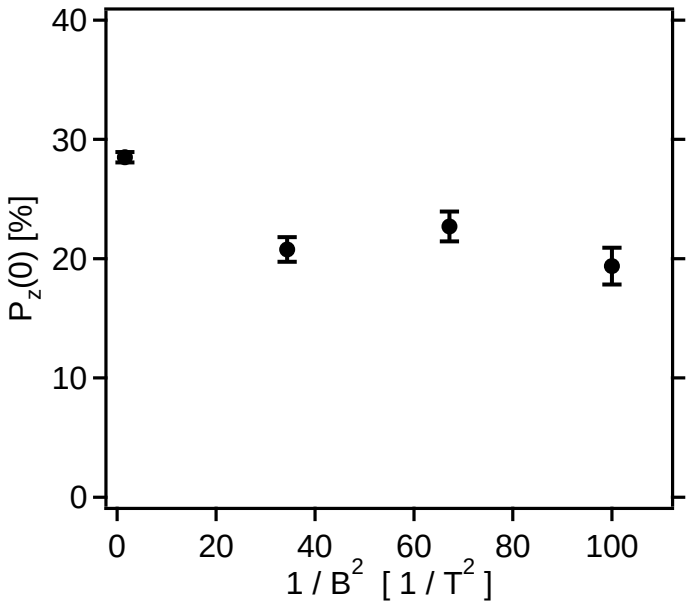


Abbildung C.9: Abhängigkeit der Anfangspolarisation vom Magnetfeld bei einer Li-Bedeckung von $\theta_{Li} = 0,47$ ML und einer Temperatur von 284 K.

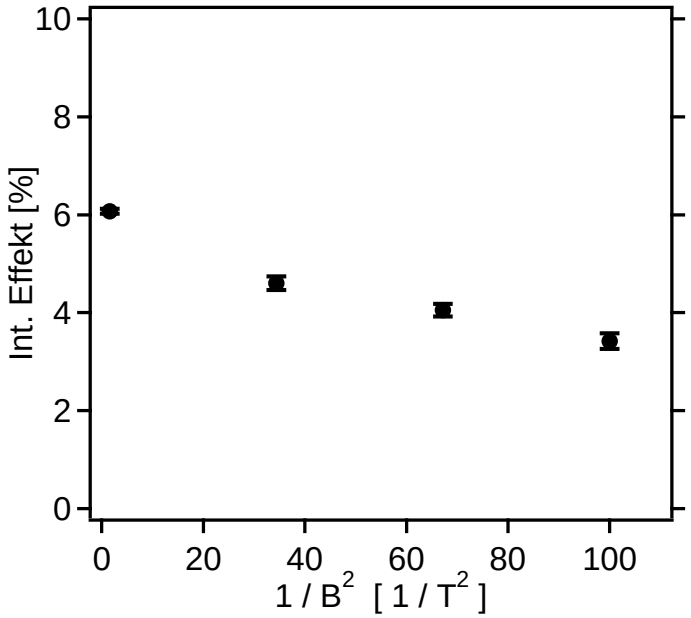


Abbildung C.10: Abhängigkeit des integrierten Effektes vom Magnetfeld bei einer Li-Bedeckung von $\theta_{Li} = 0,47$ ML und einer Temperatur von 284 K.

Anhang D

Kalibrierung der Li-Bedeckung mit Hilfe eines Schwingquarzes

Da an der Apparatur am SRC in Madison keine TPD-Messungen möglich waren, wurde zur groben Abschätzung der Li-Bedeckung ein Schwingquarz verwendet. Abb. D.1 zeigt die Abhängigkeit der Li-Schichtdicke von der Belegungszeit, wie sie mit einem Quarzkristall-Monitor der Firma Leybold während der Li-Adsorption aufgenommen worden ist. Der Schichtdickenmessung liegt die Messung der Frequenz eines Schwingquarzes zugrunde, auf den in kontinuierlichem Strom Atome adsorbiert werden. Als Parameter wird an dem Gerät die jeweilige Atom-Masse der Adsorbate eingegeben. Als Ausgabe erhält man jeweils eine Schichtdicke in Å, die in Abhängigkeit von der Zeit aufgenommen werden kann.

Aufgrund der sehr kleinen Masse der Li-Atome dauert es sehr lange, bis die Frequenzänderung nur noch von dem adsorbierenden Li und nicht mehr von äußeren Störungen, wie z.B. der Strahlung der in der Nähe glühenden Li-Getterquelle, bestimmt wird (erste senkrechte Linie in Abb. D.1). Danach ist eine lineare Abhängigkeit der Li-Schichtdiche von der Zeit beobachtet worden. Nach dem Ausschalten der Getterquelle (zweite senkrechte Linie) fehlte die Strahlung von der glühenden Getterquelle, weshalb die Schwingfrequenz einen Sprung macht, was wiederum von dem Gerät als sprunghafte Massenzunahme interpretiert wird.

Der Quarzkristallmonitor konnte in der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Präparationskammer am SRC in Madison (siehe Kap. 2.3.1) mit Hilfe eines Elektromotors direkt vor die Probe gefahren werden. Die Getterquelle (SAES-GETTERS, Li/NF/0,85/17FT10+10) wurde in einem Abstand von etwa 10 cm mit einem Strom von 6,5 A betrieben. Ein linearer Fit an den stabilen Bereich (zwischen den beiden senkrechten Linien in Abb. D.1) ergab ein Schichtdickenwachstum von 2,51 Å pro Minute. Mit dem Li-Atomradius von 1,52 Å kann dies in eine Belegung von etwa $0,83$ ML pro Minute umgerechnet werden. Dieses Verfahren

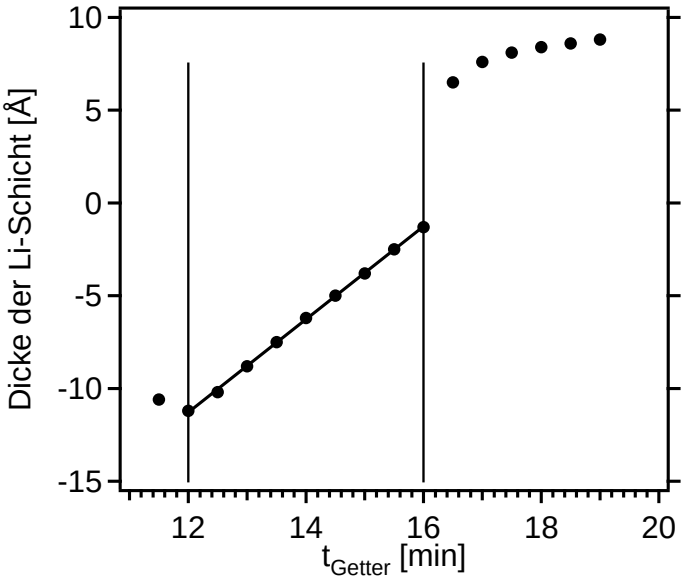


Abbildung D.1: Kalibrierung der Li-Bedeckung mit einem Schwingquarz (Quarzkristallmonitor der Firma Leybold). In dem stabilen Bereich (zwischen den beiden senkrechten Linien) ist eine lineare Abhängigkeit der Li-Schichtdicke von der Zeit zu beobachten. Der lineare Fit in diesem Bereich ergab eine Belegung von 2,51 Å pro Minute, was mit Hilfe des Li-Atomradius von 1,52 Å in eine Belegung von etwa $0,83$ ML pro Minute umgerechnet werden kann.

ist vor allem für kleine Bedeckungen ungenauer als die Integration über TPD-Spektren, gibt aber immerhin eine gute Abschätzung der Oberflächenbedeckung wieder.

Abkürzungen

AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie
ARPES	*angular resolved photoemission spectroscopy*; winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie
CMA	*cylindrical mirror analyser*; zylindrischer Energieanalysator
db	*dangling bond*; nichtabgesättigte Bindung
FWHM	*full with at half maximum*
EDC	*energy distribution curve*; Energieverteilungskurve
HREELS	*high resolution electron energy loss spectroscopy*; hochauflösende Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie
LDA	*local density approximation*; lokale Dichte Näherung
LEED	*low energy electron diffraction*; Beugung niederengergetischer Elektronen
LN_2	*liquid nitrogen*; flüssiger Stickstoff
ML	Monolage
MPI	Max-Planck-Institut
NIM	*normal incidence monochromator*; Monochromator mit senkrechtem Lichteinfall
NMR	*nuclear magnetic resonance*; Kernspinresonanz
NSR	*nuclear spin relaxation*; Kernspinrelaxation
PID	Proportional-Integral-Differential (Regler zur Temperatursteuerung)
PES	*photoemission spectroscopy*; Photoemissionsspektroskopie
QMS	Quadrupolmassenspektrometer
SRC	*Synchrotron Radiation Center*
STM	*scanning tunneling microscopy*; Rastertunnelmikroskopie
TPD	*temperature programmed desorption*; thermische Desorptionsspektroskopie
TST	*transition state theory*; Theorie zur Beschreibung von Diffusion
UHV	Ultrahochvakuum ($\leq 10^{-10}$ mbar)

Literaturverzeichnis

[Abragam 1961] Abragam, A. (1961). *The Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford University Press, Oxford.

[Ahn et al. 2002] Ahn, J. R., N. D. Kim, S. S. Lee, K. D. Lee, B. D. Yu, D. Jeon, K. Kong und J. W. Chung (2002). Europhys. Lett., 57:859.

[Alonso et al. 1990] Alonso, M., R. Cimino und K. Horn (1990). Phys. Rev. Lett., 64:1947.

[Altmann et al. 2001] Altmann, K. N., J. N. Crain, A. Kirakosian, J.-L. Lin, D. Y. Petrovykh, F. J. Himpsel und R. Losio (2001). Phys. Rev. B, 64:035406.

[Aulbur et al. 2000] Aulbur, W. G., L. Jönsson und J. W. Wilkins (2000). Solid State Phys.-Adv. Res. Appl., 54:1.

[Barth et al. 2000] Barth, J. V., H. Brune, B. Fisher, J. Weckesser und K. Kern (2000). Phys. Rev. Lett., 84:1732.

[Blase et al. 1994] Blase, X., X. Zhu und S. Louie (1994). Phys. Rev. B, 49:4973.

[Bloembergen et al. 1948] Bloembergen, N., E. M. Purcell und R. V. Pound (1948). Phys. Rev., 73:679–712.

[Briner et al. 1997] Briner, B. G., M. Doering, H.-P. Rust und A. M. Bradshaw (1997). Science, 278:257.

[Bromberger et al. 2003] Bromberger, C., J. N. Crain, K. N. Altmann, J. J. Paggel, F. J. Himpsel und D. Fick (2003). Phys. Rev. B, 68:075320.

[Bromberger et al. 2002] Bromberger, C., H. J. Jänsch und D. Fick (2002). Surf. Sci., 506:129.

[Collazo-Davila et al. 1998] Collazo-Davila, C., D. Grozea und L. D. Marks (1998). Phys. Rev. Lett., 80:1678.

[Crain et al. 2003] Crain, J. N., K. N. Altmann, C. Bromberger, S. C. Erwin, A. Kirakosian, J. L. McChesney, J.-L. Lin und F. J. Himpsel (2003). Phys. Rev. Lett., 90:176805.

[Crain et al. 2002] Crain, J. N., K. N. Altmann, C. Bromberger und F. J. Himpsel (2002). Phys. Rev. B, 66:205302.

[Crouch und Gilmer 1969] Crouch, R. K. und T. E. Gilmer (1969). J. Phys. Chem. Sol., 30:2037.

[Czanta 1997] Czanta, M. (1997). *Naßchemische Präparation und UHV-Charakterisierung von* Si*(111)-(*1 × 1*):H-Oberflächen*. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg.

[Dellemann 1998] Dellemann, G. (1998). *Ausbau eines β–NMR–Spektrometers zur Messung an* ^{8}*Li adsorbiert auf Festkörperoberflächen*. Diplomarbeit, Philipps–Universität, Marburg.

[Detje 1992] Detje, M. (1992). *Kernspinresonanzexperimente mit* ^{8}*Li auf einer sauerstoffbelegten W(110)–Oberfläche*. Dissertation, Philipps–Universität, Marburg.

[Ebinger 1994] Ebinger, H. D. (1994). *NMR–Untersuchungen mit der Sonde* ^{8}*Li an unterschiedlich präparierten* Ru*(001)–Oberflächen*. Dissertation, Philipps–Universität, Marburg.

[Ebinger et al. 1998] Ebinger, H. D., H. Arnolds, C. Polenz, B. Polivka, W. Preyss, R. Veith, D. Fick und H. J. Jänsch (1998). Surf. Sci., 412/413:586–615.

[Edwards und Sienko 1978] Edwards, P. P. und M. J. Sienko (1978). Phys. Rev. B, 17:2575.

[Ertl und Küppers 1985] Ertl, G. und J. Küppers (1985). *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.

[Erwin 1995] Erwin, S. C. (1995). Phys. Rev. Lett., 75:1973–1976.

[Erwin und Weitering 1998] Erwin, S. C. und H. H. Weitering (1998). Phys. Rev. Lett., 81:2296.

[Fan und Ignatiev 1990] Fan, W. C. und A. Ignatiev (1990). Phys. Rev. B, 41:3592–3595.

[Fick et al. 1999] Fick, D., R. Veith, H. D. Ebinger, H. J. Jänsch, C. Weindel, H. Winnefeld und J. J. Paggel (1999). Phys. Rev. B, 60:8783.

[de Groot et al. 1965] Groot, S. R. de, H. A. Tolhoek und W. J. Huiskamp (1965). In: Siegbahn, K. G., Hrsg.: *Alpha, Beta and Gamma Ray Spectroscopy*. North–Holland, Amsterdam.

[Gurnett et al. 2002] Gurnett, M., J. B. Gustafsson, K. O. Magnusson, S. M. Widstrand und L. S. O. Johansson (2002). Phys. Rev. B, 66:161101.

[Hanna 1966] Hanna, R. C. (1966). *Proc. Int. Symp. on Polarization of Nucleus*. Birkhäuser, Basel–Stuttgart.

[Hedberg 1995] Hedberg, C. L., Hrsg. (1995). *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*. Physical Electronics Inc., Eden Prairie, Minnesota, 3 Aufl.

[Horn 1990] Horn, K. (1990). Appl. Phys. A, 51:289.

[Hricovini et al. 1993] Hricovini, K., 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 (1993). Phys. Rev. Lett., 70:1992.

[Hüfner 1995] Hüfner, S. (1995). *Photoemission spectroscopy*. Springer Series of Solid State Sciences.

[Ibach und Lüth 1999] Ibach, H. und H. Lüth (1999). *Festkörperphysik*. Springer Verlag, Berlin.

[Jänsch et al. 1994] Jänsch, H. J., M. Detje, H. D. Ebinger, W. Preyss, H. Reich, R. Veith, W. Widdra, D. Fick, M. Röckelein und H.-G. Völk (1994). Nucl. Phys. A, 568:544.

[Jänsch et al. 2000] Jänsch, H. J., G. Kirchner, O. Kühlert, M. Lisowski, J. J. Paggel, R. Platzer, R. Schillinger, H. Tilsner, C. Weindel, H. Winnefeld und D. Fick (2000). Nucl. Instrum. Meth. B, 171:537–550.

[Jeon et al. 1992] Jeon, D., T. Hashizume, T. Sakurai und R. F. Willis (1992). Phys. Rev. Lett., 69:1419.

[Kang und Kang 1998] Kang, M.-H. und J.-H. Kang (1998). Phys. Rev. B, 58:R13359.

[Kirchner 1999] Kirchner, G. (1999). *Kernspinrelaxationsexperimente an lithiumvorbelegten* Ru*(001)–Oberflächen – Entwicklung einer neuen Ultrahochvakuum–Atomstrahlquelle zur Produktion von kernspinpolarisiertem* ^{8}*Li*. Dissertation, Philipps–Universität, Marburg.

[Kirchner et al. 2001] Kirchner, G., M. Czanta, G. Dellemann, H. J. Jänsch, W. Mannstadt, J. J. Paggel, R. Platzer, C. Weindel, H. Winnefeld und D. Fick (2001). Surf. Sci., 494:281–288.

[Kittel 1996] Kittel, Charles (1996). *Introduction to solid state physics*. John Wiley and sons, New York, 7 Aufl.

[Kleine 1998] Kleine, H. (1998). *Kernspinresonanz und Kernspinrelaxation an Li, adsorbiert auf* Si*(111): Die Phasenübergänge 7×7 ↔ "1×1" und 7×7 ↔ 3×1–Li und die* $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$*R30°–B Rekonstruktion*. Dissertation, Philipps–Universität, Marburg.

[Kleine et al. 1998] Kleine, H., H. Bludau, H. Over und D. Fick (1998). Surf. Sci., 410:15.

[Kleine und Fick 2001] Kleine, H. und D. Fick (2001). New J. Phys., 3:1.1.

[Kühlert 2003] Kühlert, O. (2003). *β-NMR Experimente an adsorbiertem* ^{8}*Li unter Verwendung eines Linux basierten Echtzeit-Datenaufnahmesystems*. Dissertation, Philipps–Universität, Marburg.

[Lee und Chung 1998] Lee, K. D. und J. Chung (1998). Phys. Rev. B, 57:R2053.

[Lee et al. 1996] Lee, K. D., C. Y. Kim und J. W. Chung (1996). Surf. Sci., 366:L709.

[Lottermoser et al. 1998] Lottermoser, L., 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 (1998). Phys. Rev. Lett., 80:3980.

[Martensson et al. 1994] Martensson, N., P. Baltzer, P. A. Bruhwiler, J. Forsell, A. Nilsson, A. Stenborg und B. Wannberg (1994). J. Electron Spec. Relat. Phenom., 70:117.

[Minamisono et al. 1992] Minamisono, T., T. Ohtsubo, I. Minami, S. Fukuda, A. Kitagawa, M. Fukuda, K. Matsuta, Y. Nojiri, S. Takeda, H. Sagawa und H. Kitagawa (1992). Phys. Rev. Lett., 69:2058–2061.

[Mönch 1993] Mönch, W. (1993). *Semiconductor Surfaces and Interfaces*, Bd. 26 d. Reihe *Springer Series in Surface Sciences*. Springer, Berlin.

[Okuda et al. 2001] Okuda, T., H. Ashima, H. Takeda, K.-S. An, A. Harasawa und T. Kinoshita (2001). Phys. Rev. B, 64:165312.

[Olthoff und Welland 1996] Olthoff, S. und M. E. Welland (1996). J. Vac. Sci. Technol. B, 14:1019.

[Ovesson et al. 2001] Ovesson, S., A. Bogicevic, G. Wahnström und B. I. Lundqvist (2001). Phys. Rev. B, 64:125423.

[Paggel et al. 1993] Paggel, J. J., H. Haak, W. Theis und K. Horn (1993). J. Vac. Sci. Technol. B, 11:1439.

[Paggel et al. 1995] Paggel, J. J., G. Neuhold, H. Haak und K. Horn (1995). Phys. Rev. B, 52:5813.

[Paggel] Paggel, J.J. persönliche Mitteilung.

[Pietsch 1992] Pietsch, G. J. (1992). *Struktur und Chemie technologischer Silicium–Oberflächen*. VDI–Verlag, Düsseldorf.

[Preyss 1994] Preyss, W. (1994). *Kernspinrelaxationsmessungen an ^{8}Li, adsorbiert auf einer sauberen und sauerstoffbelegten* Ru*(001)–Oberfläche*. Dissertation, Philipps–Universität, Marburg.

[Quinn und Jona 1991] Quinn, J. und F. Jona (1991). Surf. Sci., 249:L307.

[Schillinger 1999] Schillinger, R. (1999). *Die Adsorption von Lithium auf der wasserstoffterminierten* Si*(111)-(1×1)-Oberfläche*. Diplomarbeit, Ruprecht–Karls–Universität, Heidelberg.

[Schillinger 2003] Schillinger, R. (2003). *NMR-Experimente zur elektronischen Struktur der Si(111)-7×7 Oberfläche*. Dissertation, Philipps–Universität, Marburg.

[Scienta] Scienta. http://hhochst.src.wisc.edu/scienta4u/scienta4u.html.

[Simonius 1974] Simonius, M. (1974). *Theory of polarization measurements*. Lecture Notes in Physics, vol. 30, Springer, Berlin.

[Slichter 1992] Slichter, C. P. (1992). *Principles of Magnetic Resonance*. Springer, Berlin.

[SRC-beamlines] SRC-beamlines.
http://www.src.wisc.edu/facilities/beamlines/list/default.html.

[Takayanagi et al. 1985] Takayanagi, K., Y. Tanishiro, S. Takahashi und M. Takahashi (1985). Surf. Sci., 164:367.

[Tikhov et al. 1991] Tikhov, M., L. Surnev und M. Kiskinova (1991). Phys. Rev. B, 44:3222.

[Veith 1996] Veith, R. (1996). *NMR–Experiment zur Lithiumadsorption auf Silicium(111)–Oberflächen*. Dissertation, Philipps–Universität, Marburg.

[Viernow et al. 1998] Viernow, J., J.-L. Lin, D. Y. Petrovykh, F. M. Leibsle, F. K. Men und F. J. Himpsel (1998). Appl. Phys. Lett., 72:948.

[Wan et al. 1992] Wan, K. J., X. F. Lin und J. Nogami (1992). Phys. Rev. B, 46:13635–13638.

[Weindel 2000] Weindel, C. (2000). *Kernspinrelaxationsmessungen zur Lithiumadsorption auf naßchemisch präparierten und (7×7)–rekonstruierten* Si*(111)–Oberflächen*. Dissertation, Philipps–Universität, Marburg.

[Weindel et al. 2004] Weindel, C., M. Czanta, H. J. Jänsch, G. Kirchner, J. J. Paggel, H. Winnefeld und D. Fick (2004). in Vorbereitung.

[Weindel et al. 2003] Weindel, Chr., H. J. Jänsch, J. J. Paggel, R. Veith und D. Fick (2003). Surf. Sci., 543:29.

[Weitering et al. 1994] Weitering, H. H., N. J. DiNardo, R. Pérez-Sandoz, J. Chen und E. J. Mele (1994). Phys. Rev. B, 49:16837.

[Weitering et al. 1996] Weitering, H. H., X. Shi und S. C. Erwin (1996). Phys. Rev. B, 54:10585.

[Widdra 1991] Widdra, W. (1991). *Entwicklung einer Apparatur für Oberflächenuntersuchungen mit dem kernspinpolarisierten radioaktiven Isotop ^8Li.* Dissertation, Philipps–Universität, Marburg.

[Widdra et al. 1995] Widdra, W., M. Detje, H. D. Ebinger, H. J. Jänsch, W. Preyss, H. Reich, R. Veith, D. Fick, M. Röckelein und H.-G. Völk (1995). Rev. Sci. Instrum., 66:2465.

[Winnefeld 2000] Winnefeld, H. (2000). *β–NMR an ^{8}Lithium adsorbiert auf Silizium(111)7×7 und den naßchemisch sowie in situ–präparierten wasserstoffterminierten Oberflächen.* Dissertation, Philipps–Universität, Marburg.

[Winnefeld et al. 2002] Winnefeld, H., M. Czanta, G. Fahsold, H. J. Jänsch, G. Kirchner, W. Mannstadt, J. J. Paggel, R. Platzer, R. Schillinger, R. Veith, C. Weindel und D. Fick (2002). Phys. Rev. B, 65:195319.

[Winnefeld et al. 2003] Winnefeld, H., J. J. Paggel, R. Veith, H. J. Jänsch und D. Fick (2003). Fizika B, 12-1:33.

[Yang et al. 1996] Yang, Y.-N., E. S. Fu und E. D. Williams (1996). Surf. Sci, 356:101.

Lebenslauf

Christian Bromberger

geboren am	13. September 1971 in Lörrach
1978 - 1982	Grundschule in Kandern-Wollbach
1982 - 1991	Markgräfler Gymnasium in Müllheim, Baden
14. Juni 1991	Abitur (Leistungskurse Mathematik und Geschichte)
SS 1993	Beginn des Physikstudiums an der Philipps Universität Marburg
18. Oktober 1995	Vordiplom in Physik
September 1998	Beginn der Diplomarbeit in der AG Oberflächenphysik (Prof. D. Fick)
16. August 1999	Diplom in Physik
1. September 1999 - 30. Juni 2000	wissenschaftliche Hilfskraft in der AG Oberflächenphysik, FB Physik der Philipps Universität Marburg
ab 1. Juli 2000	wissenschaftlicher Mitarbeiter in der AG Oberflächenphysik, FB Physik der Philipps Universität Marburg
ab 1. Januar 2001	Dienstort Max-Planck-Institut für Kernphysik in Heidelberg
ab 1. April 2002	Mitglied des *European Graduate Colleges Electron-Electron Interactions in Solids*, Marburg - Budapest

Veröffentlichungen

1. Bromberger, C., J. N. Crain, K. N. Altmann, J. J. Paggel, F. J. Himpsel und D. Fick (2003). *Electronic Structure of the Single Domain* Si(111)-(3 × 1)-Li *Surface*. Phys. Rev. B, 68:075320.

2. Crain, J. N., K. N. Altmann, C. Bromberger, S. C. Erwin, A. Kirakosian, J. L. McChesney, J.-L. Lin und F. J. Himpsel (2003). *Fractional Band Filling in an Atomic Chain Structure*. Phys. Rev. Lett., 90:176805.

3. Crain, J. N., K. N. Altmann, C. Bromberger und F. J. Himpsel (2002). *Fermi Surfaces of Surface States on* Si(111) + Ag, Au. Phys. Rev. B, 66:205302.

4. Bromberger, C., H. J. Jänsch und D. Fick (2002). *Determination of the coverage dependent work function for* Li *adsorbed on* Ru(001). Surf. Sci., 506:129.

5. Jänsch, H. J., C. Polenz, C. Bromberger, M. Detje, H. D. Ebinger, B. Polivka, W. Preyss, R. Veith und D. Fick (2001). *The interaction of* CO *and* Li *at a* Ru(001) *surface – a thermal desorption study*. Surf. Sci., 495:120.

6. Bromberger, C. (1999). *Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie an einer mit Eisensiliziden belegten* Si(111)*-Oberfläche und am* Si(111)$7\times7\leftrightarrow$ "1×1"*-Phasenübergang*. Diplomarbeit, Philipps–Universität, Marburg.

7. Pawlak, A., C. Bromberger, K. Nielsen, P. Gerhard und R. Zimmermann (1996). *Das Physikalische Institut von 1933 bis 1945; Personen und Geschehen am Physikalischen Institut der Universität Marburg in der Zeit des Dritten Reiches*. Fachschaft Physik, Philipps Universität Marburg, Marburg.

Danksagung

Zum Schluß soll natürlich auch der Dank an alle, die zu dem Gelingen dieser Arbeit in irgendeiner Weise beigetragen haben, nicht fehlen:

Oliver Kühlert und Richard Schillinger, meinen beiden Mitstreitern am MPI für Kernphysik in Heidelberg, für das in allen Lagen gut funktionierende Teamwork.

Dieter Fick und Heinz J. Jänsch für die gute Betreuung und Förderung.

Den Marburger Mitgliedern unserer Arbeitsgruppe für die gute und angenehme Zusammenarbeit (auch aus der Ferne):
Irene Dippel, Peter Gerhard, Matthias Koch, Henning Löser, Wolfgang Mannstadt, Jürgen-Henrichs Meier, und Dirk Stahl.

Bei Kyle N. Altmann, Jason N. Crain, Franz J. Himpsel , Jens J. Paggel sowie den Mitarbeitern des Synchrotron Radiation Centers in Madison, Wisconsin, für die große Hilfe während und nach unserer Strahlzeit dort.

Ebenso bei D. Schwalm stellvertretend für das Max-Planck-Institut für Kernphysik in Heidelberg sowie dessen Werkstätten und dem Beschleunigerteam um R. Repnow, die uns alle stets schnell und unkompliziert in allen Situationen sehr geholfen haben.

Dem *European Graduate College Electron-Electron Interactions in Solids*, Marburg - Budapest für die Förderung

Meinen Eltern für ihre Unterstützung vor, während und nach meinem Studium.

Und zum Schluß gilt mein besonderer Dank Simone Hupfer und Ulrike Bliß aus meiner Heidelberger WG, durch die sich mein Leben in Heidelberg sehr angenehm gestaltet hat.