

## 5. Untersuchungen zum *Subsurface*-Zustand ( $\alpha$ )

### Vorbemerkung

In den Kapiteln 3.1. und 3.2. wurde die Wechselwirkung von Wasserstoff mit einer Pd(210)- bzw. einer Ni(210)-Oberfläche vorgestellt. Beide Systeme verhalten sich auffallend ähnlich. Es werden jeweils drei atomare ( $\beta$ ) und zwei molekulare Adsorptionszustände ( $\gamma$ ) beobachtet. Im Falle der Pd(210)-Oberfläche allerdings konnte in den TD-Spektren zusätzlich auch die Besetzung eines Subsurface-Zustandes ( $\alpha$ ) beobachtet werden; für die Ni(210)-Oberfläche war dies nicht möglich.

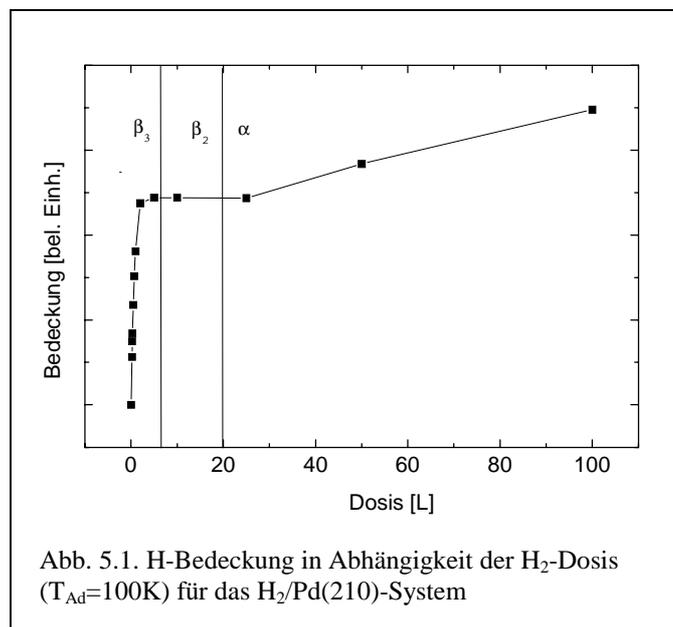


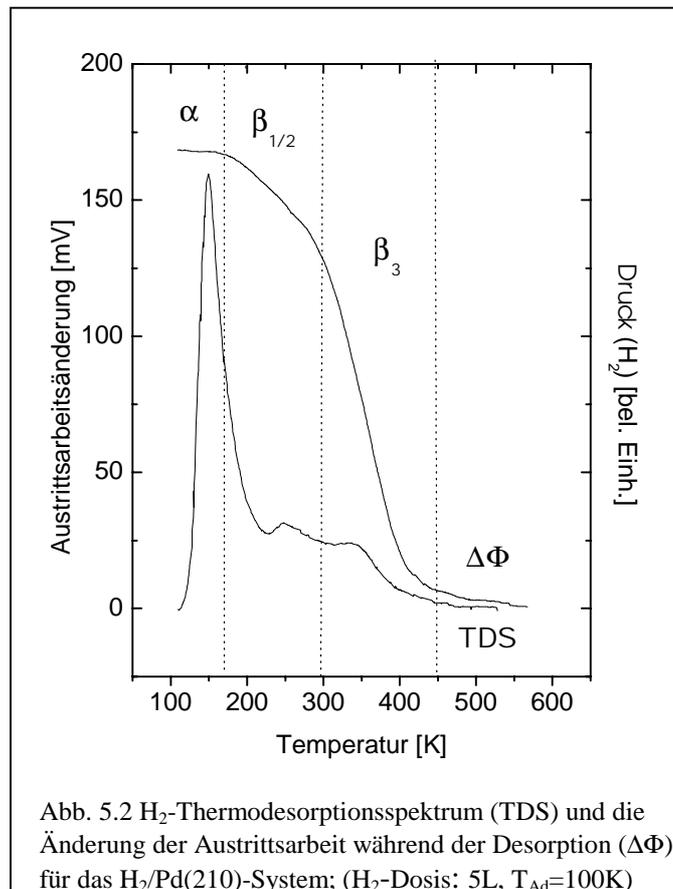
Abb. 5.1. H-Bedeckung in Abhängigkeit der H<sub>2</sub>-Dosis (T<sub>Ad</sub>=100K) für das H<sub>2</sub>/Pd(210)-System

Die Eigenschaft des Pd(210)-Einkristalls, Wasserstoff in Zwischengitterplätze oberflächennaher Metallatomschichten zu absorbieren, wurde von uns bereits im Rahmen eines Wasserstoffprojektes der Deutschen Forschungsgemeinschaft untersucht [Mus98, Sch97]. Dieses Kapitel soll zum einen die von uns bereits publizierten Ergebnisse ergänzen und zum anderen mit Hilfe der aktuellen Literatur unsere Beobachtungen und damit den Mechanismus der Absorption und Besetzung von Subsurface-Zuständen diskutieren.

Mit Subsurface-Zustand wird die Besetzung eines Zwischengitterplatzes nahe der Oberfläche bezeichnet. Das Potential eines solchen Subsurface-Zustandes wird dabei von der nahen Oberfläche mitbeeinflusst. Wir nehmen an, daß dieser Einfluß bis zu 10 Atomlagen tief reicht. Bei der Besetzung von Zwischengitterplätzen tieferer Schichten werden wir von Volumen-Zustand sprechen.

## 5.1. Experimente

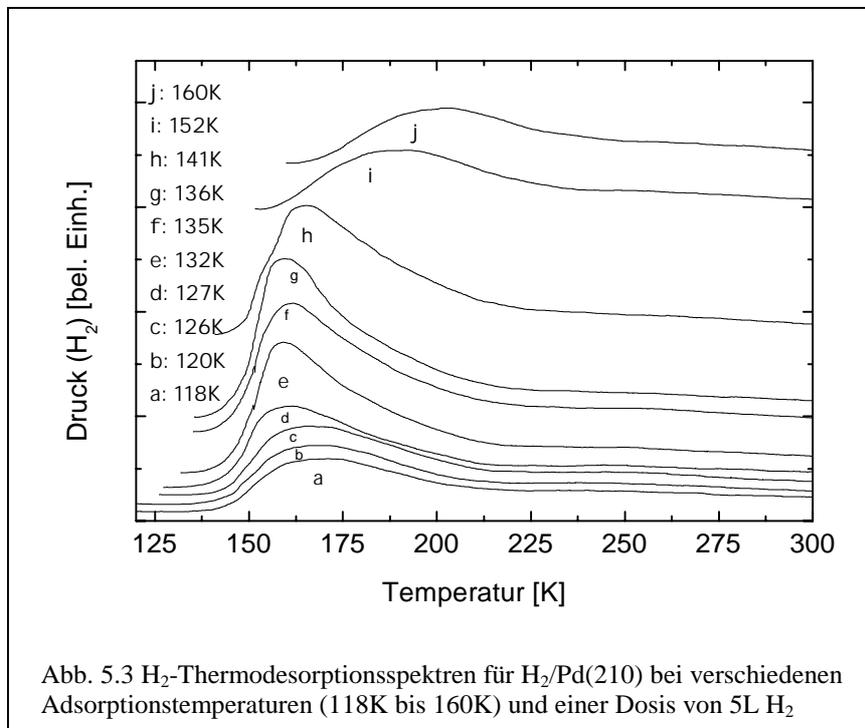
Werden der Pd(210)-Oberfläche bei einer Temperatur von etwa 100K hohe Dosen an Wasserstoff angeboten, zeigt sich in den TD-Spektren nach Sättigung der atomaren  $\beta$ -Zustände ein charakteristisches schmales Signal bei einer Desorptionstemperatur von etwa 125K (siehe dazu Abb. 5.1). Es wird eine Absorption von Wasserstoffatomen in oberflächennahen Zwischengitterplätzen zugeordnet, im folgenden also als *Subsurface*-Zustand bezeichnet und mit dem Symbol  $\alpha$  belegt.



Hinweise auf eine Absorption ergeben sich aus den Thermodesorptionsexperimenten, Schwingungsspektren und Austrittsarbeitänderungsmessungen. Das schmale Desorptionssignal in den TD-Spektren tritt immer erst nach Sättigung der atomaren  $\beta$ -Bindungszustände auf und läßt sich selbst nicht sättigen (siehe Abb. 5.1). Die Temperatur seines Desorptionsmaximums liegt niedriger als die der atomaren Adsorptionzustände. Mit der Besetzung des *Subsurface*-Zustandes ist keine Änderung der Austrittsarbeit verbunden, und es tritt auch kein zusätzlicher Schwingungsverlust auf. Das heißt, die Besetzung eines *Subsurface*-Zustandes ist offensichtlich nicht mit

einer Änderung des Oberflächenpotentials verknüpft. Es werden keine Dipole aus H-Metall-Komplexen an der Oberfläche gebildet werden (siehe Abb. 5.1).

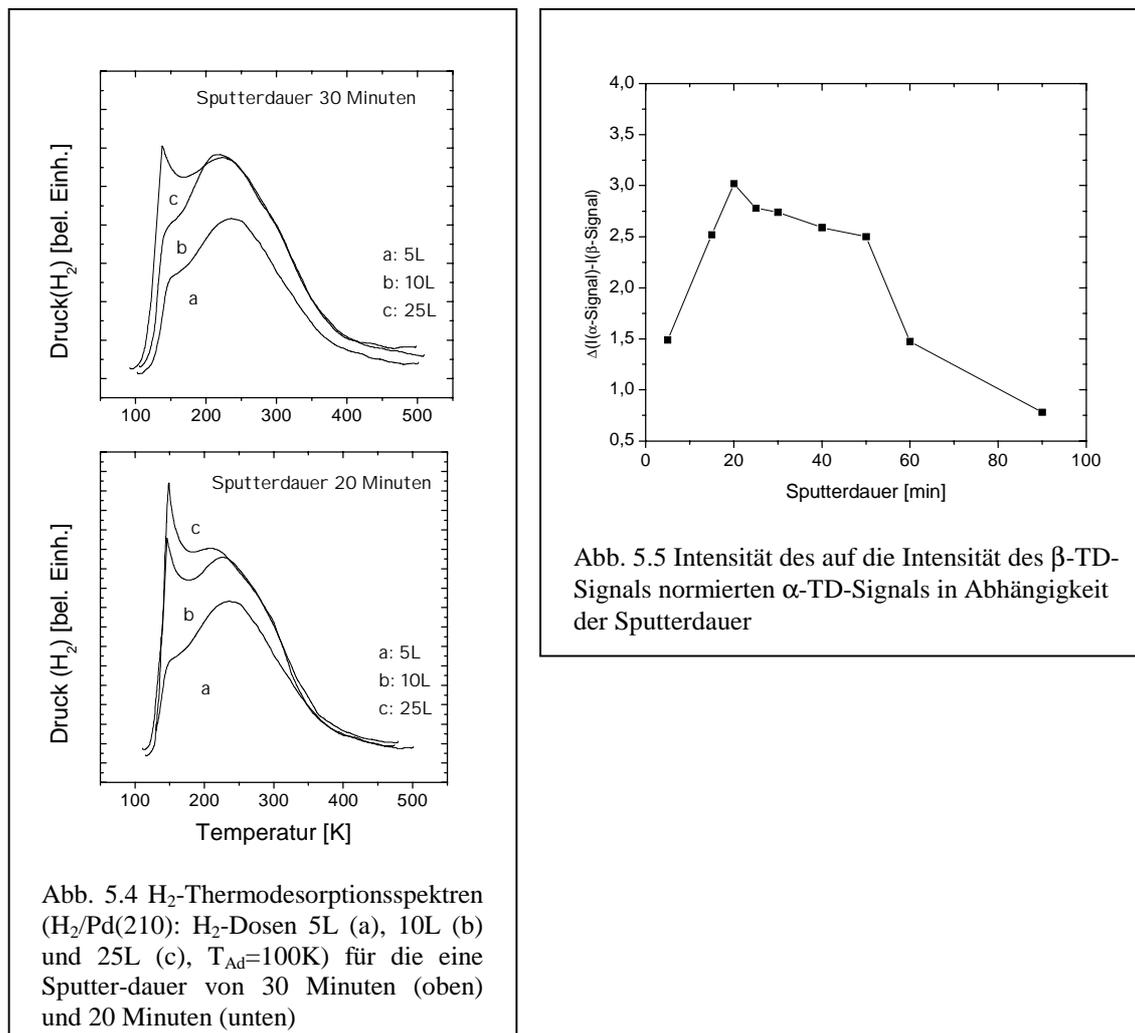
Die Intensität des  $\alpha$ -Signals ist unabhängig von dem gewählten Wasserstoff-Partialdruck, aber abhängig von der Substrattemperatur während der Exposition. Die Besetzung des  $\alpha$ -Zustands erfolgt nur bei Adsorptionstemperaturen zwischen 120K und 140K (siehe Abb. 5.2). Der Zustand ist nämlich für Temperaturen oberhalb von 140K nicht mehr stabil. Interessanterweise wird bei Temperaturen unterhalb von 120K eine Absorption ebenfalls nicht mehr beobachtet. Dies könnte darauf hindeuten, daß zur Absorption der Wasserstoffatome eine Mindest-Elongation der Schwingungsanregung der Substratome nötig ist.



Daneben haben wir auch den Einfluß der kristallographischen und chemischen Oberflächenbeschaffenheit auf die Besetzung des  $\alpha$ -Zustandes untersucht. Zur Präparation wurde die Pd-Oberfläche bei Raumtemperatur 20min einem Argonionenstrom bei einem Partialdruck von  $2 \times 10^{-5}$ mbar, einer Beschleunigungsspannung von 600V und einem resultierenden Probenstrom von  $1,5 \mu\text{A}$  ausgesetzt. So werden mit den Substratomen auch die Verunreinigungen der obersten Lagen der Oberflächen abgetragen. Um dabei entstehende Defekte wie Stufen und Löcher zu entfernen, wird die Probe anschließend bis auf 800K getempert. Diese Behandlung wurde mit unterschiedlich langer Sputterdauer vorgenommen: In

Abbildung 5.4 sind die TD-Spektren für eine Wasserstoff-Exposition von 5L, 10L und 25L gezeigt.

Die Probe wurde einmal 20min und das andere mal 30min gesputtert. Setzt man die Intensität des  $\alpha$ -Signals mit dem des  $\beta_3$ -Signals ins Verhältnis und trägt man die erhaltene Größe gegen die Sputterdauer auf, so erhält man eine Kurve, die die Besetzung des Subsurface-Zustandes widerspiegelt. Wie in Abbildung 5.1.5 gezeigt wird, steigt die Kurve bis zu einer Sputterdauer von 20min steil an, durchläuft ein Maximum und fällt anschließend ab.



In Kapitel 6 zur Koadsorption von Wasserstoff und Kohlenmonoxid wird herausgestellt, daß schon für kleine CO-Bedeckungen die Besetzung des  $\alpha$ -Zustandes inhibiert ist. Sollte also CO aus dem Restgas während des zur Durchführung der Experimente notwendigen Abkühlens des Kristalls adsorbieren, nimmt dies Einfluß auf die Intensität des  $\alpha$ -TD-Signals und kann unter Umständen sogar dessen vollständige Unterdrückung bewirken.

## 5.2. Diskussion

### *Subsurface-Zustände auf Pd-Einkristalloberflächen*

Während für die Wechselwirkung von molekularem Wasserstoff mit den geschlossenen Palladium-Oberflächen (111) und (100) keine Besetzung von *Subsurface*-Zuständen beobachtet wird, weisen die TD-Spektren für die Wasserstoffsysteme der offenen Oberflächen Pd(110), Pd(311) und auch der in dieser Arbeit untersuchten Pd(210)-Oberfläche den charakteristischen schmalen Niedertemperaturpeak auf.

Im Fall der grabenartigen Pd(110)-Oberfläche besetzt der Wasserstoff zunächst die Chemisorptionszustände auf der Oberfläche. Ab Bedeckungen oberhalb einer Monolage wird parallel zu einer Rekonstruktion der Oberfläche im LEED die Desorption aus dem *Subsurface*-Zustand in den TD-Spektren beobachtet [Beh83]. Die Autoren folgern, daß die beobachtete Rekonstruktion unbedingte Voraussetzung zur Besetzung der *Subsurface*-Zustände ist. Erst durch die Rekonstruktion werden Oberflächenstrukturen geschaffen, die den Wasserstoffatomen den Zugang in das Metallvolumen ermöglichen. Auch Frie gibt für seine Untersuchungen zur Wasserstoffadsorption auf einer Pd(311)-Oberfläche eine der Besetzung des *Subsurface*-Zustandes vorangehende Rekonstruktion an [Fri97]. Wir machen keine solche Beobachtung, zumal die Pd(210)-Oberfläche nicht unter einer H<sub>2</sub>-Einwirkung rekonstruiert. Es kann davon ausgegangen werden, daß die (210)-Oberflächenstruktur die notwendigen Kanäle zur Wasserstoffabsorption von sich aus bietet. Voraussetzung für die Bildung des *Subsurface*-Zustandes ist jedoch auch hier, wie für die Pd(110)- und Pd(311)-Oberflächen, die vorherige Sättigung aller Adsorptionszustände.

### *Subsurface- und Volumen-Zustände*

*Subsurface*-Plätze sind Zwischengitterplätze oberflächennaher Substratatomschichten. Dabei ist nicht geklärt, bis zu welcher Atomlagentiefe die Besetzung der Zwischengitterplätze noch als *Subsurface*-Zustände und nicht als Volumen- oder *bulk*-Zustände bezeichnet werden können. Die Vorstellungen der unterschiedlichen Autoren reichen von 5-10 Atomlagen bis zu einer Tiefe von bis zu 6Å. Fest steht allein, daß das Potential eines Zwischengitterplatzes, der einem *Subsurface*-Zustand zugeordnet werden kann, noch von der nahen Oberfläche mitbeeinflußt wird [Lew67, Wic78, Bur79].

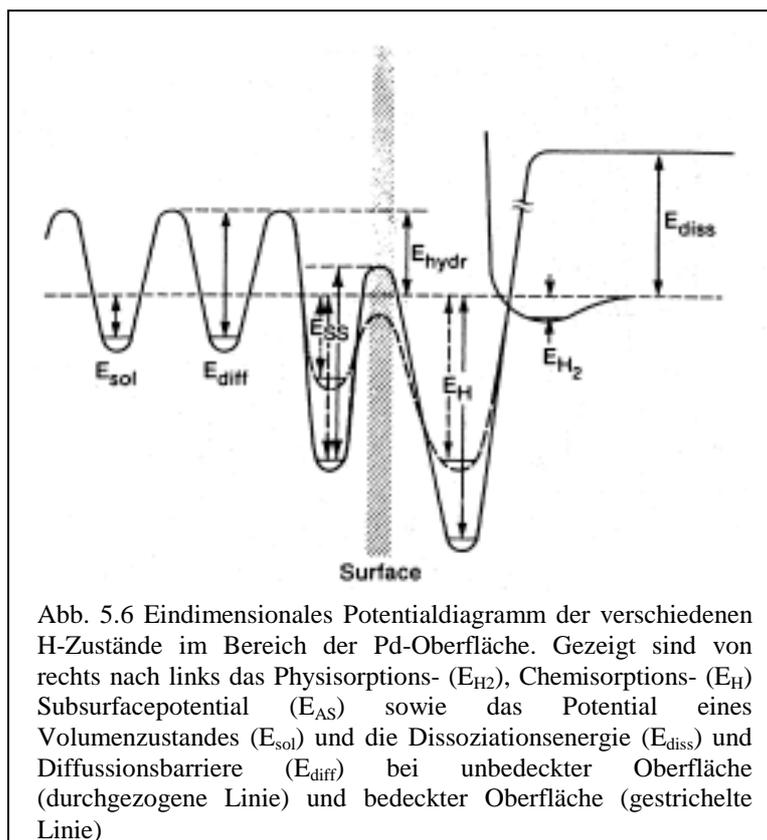
Volumenzustände entsprechen der Bildung von hybridischen Phasen. Die Volumen- und *Subsurface*-Zustände sind experimentell zu unterscheiden. Während der *Subsurface*-Wasserstoff bei Temperaturerhöhung bereits desorbiert, wenn die Adsorptionszustände noch stabil sind, erfolgt eine Desorption aus dem Volumen erst, wenn die Oberfläche bereits vom Adsorbat befreit ist. Das heißt, es ist in den TD-Spektren nicht wie im Falle des Subsurface-Wasserstoffs ein schmales Signal bei tieferen Temperaturen, sondern ein breites Hochtemperatursignal zu beobachten. Ein solches breites Signal findet sich z.B. in den TD-Spektren des H/Pd(110)-Systems [Con74]. Die Breite des Desorptionssignals wird mit Diffusionsprozessen erklärt.

Die Diffusion ist isopenabhängig. So ist die Diffusionsbarriere im Falle von Deuterium 0,5 kcal/mol kleiner als die für Wasserstoff. Man bezeichnet dies als inversen Isotopeneffekt. Genau dieser Effekt wird bei der Besetzung von *Subsurface*-Plätzen nicht beobachtet. Das heißt, der *Subsurface*-Zustand wird, anders als der Volumen-Zustand, mit Deuterium *langsamer* gefüllt als mit Wasserstoff. Dies ist eine weitere experimentelle Möglichkeit, zwischen *Subsurface*- und Volumen-Zuständen zu differenzieren [Beh83].

Auch die elektronische Natur von *Subsurface*- und Volumen-Zuständen unterscheiden sich. So sind als charakteristische Eigenschaft in Photoemissionsspektren von Palladiumhydriden *split-off*-Zustände bei 5,4eV unter dem Fermi-Niveau zu beobachten [Boy78, Zba76, Eas71]. Es konnte sogar gezeigt werden, daß bereits für die Implementierung nur eines Wasserstoffatoms auf einem Oktaeder-Zwischengitterplatz ein solches *split-off*-Signal in der Elektronenzustandsdichte resultiert [Kle83]. So wurde bei einer Adsorption von Wasserstoff auf einer Pd(111)-Oberfläche bei 100K und anschließendem kurzen Tempern auf 270K mit Hilfe von UP-Messungen ein phononenassistierter Austausch in einen niederenergetischen Zustand beobachtet [Ebe81]. Die Autoren ordnen diesem Zustand Oktaederplätze direkt unterhalb der Oberfläche zu, identifizieren ihn also als *Subsurface*-Zustand. Obwohl der Oktaeder-Zwischengitterplatz auch dem Platz hybridischen Wasserstoffs entspricht, wird hier kein *split-off*-Signal beobachtet. Das heißt, die Bindung des Wasserstoffatoms auf dem Volumen-Oktaederplatz unterscheidet sich von der auf dem *Subsurface*-Oktaederplatz. Es wird angenommen, daß im Fall des *Subsurface*-Wasserstoffs sich das 1s-Elektron des Wasserstoffs mit dem s-Band des Metalls mischt.

In Abbildung 5.1.6 ist ein Potentialdiagramm für die Adsorption und Absorption in *Subsurface*- und Volumenzustände gezeigt. Behm et al. bestimmten die Potentiale zur

Desorption und Diffusion für das  $H_2/Pd(110)$ -System. Danach ist die Aktivierungsenergie zur Desorption aus dem *Subsurface*-Zustand mit 15 kcal/mol kleiner als die Adsorptionsenergie von 20 kcal/mol. Die Aktivierungsenergie für die Diffusion bzw. die Lösungswärme für die Wasserstoffatome im Metallvolumen ist mit 5,5 kcal/mol bzw. 4,6 kcal/mol noch geringer [Beh83]. Damit ist die Lösungswärme für Wasserstoff im Metallvolumen also kleiner als die Bindungsenergie des *Subsurface*-Wasserstoffs. Besetzt ein Wasserstoffatom einen Zwischengitterplatz im Metallvolumen, so wirken Kräfte auf die benachbarten Metallatome. Diese richten sich in neue Gleichgewichtspositionen aus, um die Totalenergie des Systems zu minimieren. Eine solche Relaxationsenergie ist für eine Aufnahme von Wasserstoffatomen nahe der Oberfläche größer, da sich die benachbarten Metallatome hier freier bewegen können. Dies erklärt qualitativ, weshalb der *Subsurface*-Zustand energetisch stabiler ist als der Volumen-Zustand.



Für das  $H_2/Nb(110)$ -System wurden bei tiefen Temperaturen eine anfangs schnelle und dann immer weiter abnehmende Absorption und nur geringe Diffusion in das Volumen gefunden [Smi80]. Es werden fast ausschließlich *Subsurface*-Zustände besetzt. Bei hohen Temperaturen wird eine andauernde und schnelle H-Aufnahme, also eine Diffusion in das Volumen beobachtet. Dieser Effekt wird als Oberflächenventil

(*surface valve*) beschrieben, welches sich erst mit Erhöhung der Temperatur öffnet [Lag84.1, Lag84.2]. Daneben wird die Absorptionskinetik auch stark von der H-Belegung der Nb(110)-Oberfläche beeinflusst.

Die beobachtete Absorptionskinetik kann sowohl mit einer elektronischen als auch einer polatronischen Ursache (phononenassiiert) erklärt werden [Bat81, Lag85, Rog94]. Der Unterschied der Adsorptionskinetik der reinen gegenüber der mit Pd-Atomen bedeckten Nb(110)-Oberfläche ist zum Beispiel auf den elektronischen Effekt zurückzuführen: Die auf die Oberfläche abgeschiedenen Palladium-Atome erhöhen die Elektronendichte am Fermi-Niveau. Dies reduziert die H<sub>2</sub>-Dissoziationsbarriere bzw. erhöht die Bildungsgeschwindigkeit der adsorbierten H-Atome, und beeinflusst so auch die Kinetik der Absorption. Alternativ wird von Rogan et al. der polatronische Effekt genannt: Die Wechselwirkung des auf die Oberfläche treffende H<sub>2</sub>-Molekül verstärkt das sogenannte „Trapping“, also die Wahrscheinlichkeit der Bildung eines adsorptiven Vorläufer-Zustandes und damit der dissoziativen Adsorption.

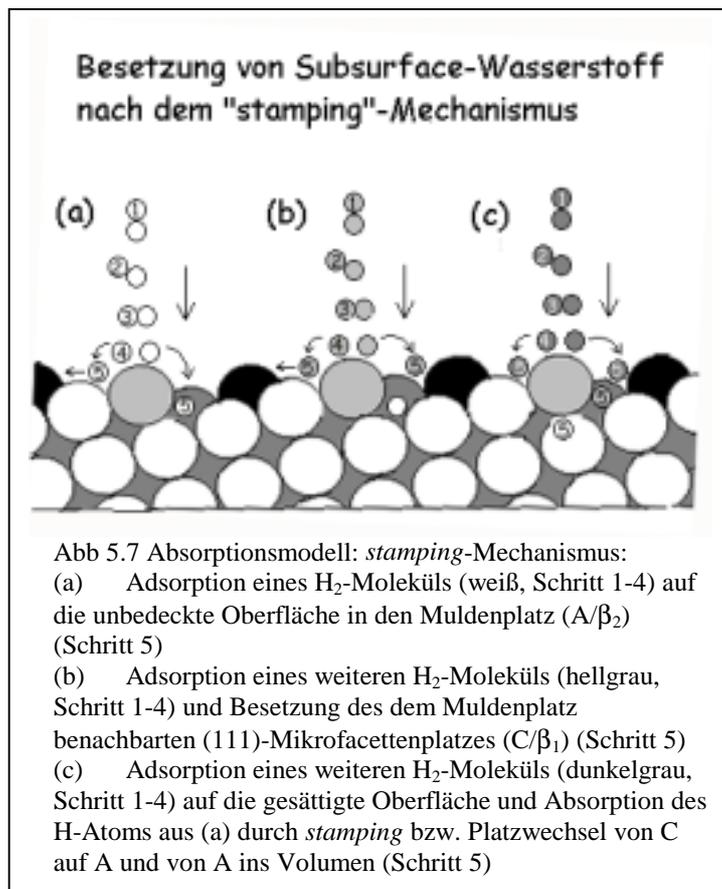
Da der Wasserstoff bei tiefen Temperaturen im *Subsurface*-Bereich „gefangen“ und erst bei Erhöhung der Temperatur in das Volumen weiterdiffundiert, wird der *Subsurface*-Zustand auch als Übergangszustand des Prozesses des Lösens von Wasserstoffatomen in das Metallvolumen betrachtet.

### ***Modelle zur Besetzung von Subsurface-Zuständen***

Der *Subsurface*-Zustand wird erst dann besetzt, wenn die bereits mit Wasserstoff gesättigte Oberfläche weiterem Wasserstoff ausgesetzt ist. Als Konkurrenzreaktion zur Absorption ist also auch eine Abstraktion nach dem Eley-Rideal-Mechanismus, also eine Reaktion von bereits auf der Oberfläche adsorbierten H-Atomen mit Wasserstoff aus der Gasphase unter Desorption eines H<sub>2</sub>-Moleküls, denkbar. Tatsächlich wird bei Molekularstrahlexperimenten für das H/Pd(100)-System eine Absorption, für das H/Ni(100)-System hingegen die Abstraktion beobachtet [Oku99, Kam95]. Bevor diskutiert werden kann, weshalb die Absorption eine Ausnahme ist und nur bei der Wechselwirkung von Wasserstoffmolekülen mit den Elementen Palladium, Niob und Tantal, nicht aber für Nickel beobachtet wird, sollte eine Vorstellung für den Absorptionsmechanismus entwickelt werden.

Dazu können die bereits erwähnten Molekularstrahlexperimente für das H/Pd(100)-System dienen. Hier wurde eine mit Deuterium gesättigte Oberfläche einem Strahl von Wasserstoffatomen ausgesetzt. Mit Hilfe anschließender TD-Experimente ergab sich,

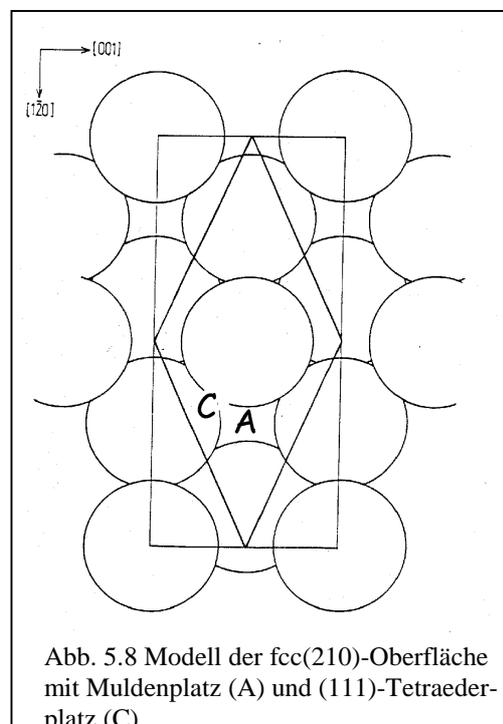
daß die Deuteriumatome bei diesem Vorgang *absorbiert* und die Wasserstoffatome *adsorbiert* wurden. Das heißt, die auf die mit Deuterium gesättigte Oberfläche treffenden Wasserstoffatome können die Deuteriumatome in den *Subsurface*-Bereich „drücken“ und die dabei freiwerdenden Adsorptionsplätze besetzen. Die Autoren bezeichnen diesen Vorgang als *stamping*-Mechanismus (siehe dazu das Modell in Abb. 5.7). Natürlich ist die Situation verglichen mit unserem System eine andere. Es werden nicht Wasserstoffmoleküle, sondern thermisch angeregte Atome dosiert. Das heißt, die Energiedissipation unter Anregung von Oberflächenphononen oder, wegen der



Ähnlichkeit der Massen noch wahrscheinlicher, die Energiedissipation unter Zuhilfenahme präadsorbierter Deuteriumatome kann Einfluß auf den Absorptionsmechanismus nehmen. Festzuhalten ist aber, daß auch hier die Sättigung aller Adsorptionszustände notwendige Voraussetzung zur Adsorption und Besetzung von *Subsurface*-Zuständen ist. Boh schlägt zur Interpretation dieser Beobachtung eine Adsorption über eine temporäre supersaturierte Adsorptionsphase vor. Dabei werden die Atome in die bereits gesättigte Adsorptionsphase inkorporiert. Die Oberflächenenergie steigt dabei solange an, bis schließlich der Absorptionsweg energetisch günstiger wird [Boh98]. Da Hin- und Rückreaktion identisch sind, erklärt

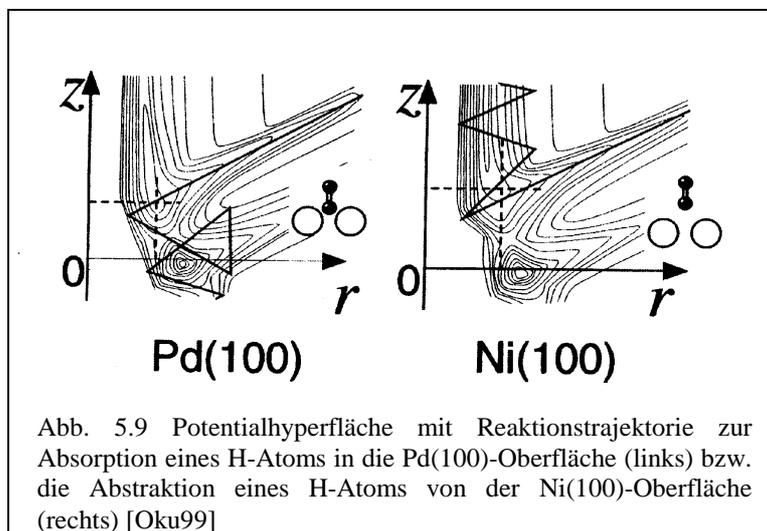
das Modell der supersaturierten Oberfläche auch die beobachteten niedrigen Desorptionsenergien der *Subsurface*-Zustände.

Okuyama nimmt dagegen an, daß die Absorption der Atome in das Metallvolumen nur über die Defekte der Oberfläche möglich ist. Er identifiziert mit Hilfe von TD- und HREEL-Untersuchungen am  $H_2/Pd(100)$ -System die den Defektstellen benachbarten Tetraederplätze vom (111)-Typ als die zur Absorption notwendigen Plätze [Oku98]. Einen solchen Platz bietet die Pd(210)-Oberflächenstruktur: den dem Muldenplatz direkt benachbarten (111)-Mikrofacettenplatz C ( $\beta_1$ ) (Abb. 5.8). Für den *Subsurface*-Absorptionsplatz ergibt sich nach EAM-Kalkulationen (*embedded-atom method*) von Daw und Foiles der Oktaeder-Zwischengitterplatz [Daw87, Fel86].



Es soll jetzt versucht werden, die Konkurrenz zwischen Absorption und einer nach dem Eley-Rideal-Mechanismus erfolgenden Abstraktion zu diskutieren. Wie oben bereits festgestellt, beobachten wir für das  $H_2/Pd(210)$ -System eine Absorption und Besetzung des *Subsurface*-Zustandes  $\alpha$ , nicht aber beim  $H_2/Ni(210)$ -System. Wird der Wasserstoff einer bereits gesättigten Ni(210)-Oberfläche angeboten, findet also ausschließlich eine Abstraktion, also der Austausch der adsorbierten Wasserstoffatome mit den Gasphasenmolekülen, und keine Absorption von Wasserstoffatomen in das Metallvolumen statt. Von Klammler et al. berechnete Potentialhyperflächen zur Konkurrenz von Absorption und Abstraktion am Beispiel der Wechselwirkung von Wasserstoff mit der Pd(100)- bzw. mit der Ni(100)-Oberfläche können dies erklären

[Kla95]. Wie in Abb. 5.9 gezeigt, dienen dabei als Parameter der Abstand zwischen Molekülschwerpunkt und Oberfläche  $Z$  ( $y$ -Achse) und der H-H-Abstand im Molekül  $r$  ( $x$ -Achse). Die eingezeichnete dickere Linie stellt die für die beiden Systeme jeweils zu erwartende Reaktionstrajektorie dar. Danach erfolgt im Falle der Pd(100)-Oberfläche die Absorption, die Trajektorie verläuft in den linken unteren Bereich der Potentialhyperfläche. Im Fall der Ni(100)-Oberfläche hingegen verläuft die Trajektorie in den linken oberen Bereich, d.h. die Abstraktion ist energetisch günstiger. Zur Erklärung machen Klammner et al. auf einen Unterschied in den beiden Potentialhyperflächen aufmerksam. Der Ellenbogen einer Potentialhyperfläche entspricht dem molekularen Vorläuferzustand und zeigt damit an, wie nah das intakte Molekül der Oberfläche während des Reaktionsverlaufs kommen kann. Die Autoren



stellen fest, daß im Fall von Palladium das Molekül der Oberfläche näher kommt als im Fall von Nickel, wodurch die Absorption begünstigt werden soll. Nach H. Okoyama ist dies eine Bestätigung für den *stamping*-Mechanismus.

### ***Der Subsurface-Zustand $\alpha$ beim $H_2/Pd(210)$ -System***

Dem schmalen Niedertemperatursignal bei etwa 150K wird hier die Besetzung eines *Subsurface*-Zustandes ( $\alpha$ ) zugeordnet. Hinweise darauf sind die Beobachtung, daß mit Besetzung des  $\alpha$ -Zustandes weder eine Austrittsleistungsänderung noch ein korrespondierender Schwingungsverlust im HREELS verbunden ist. Die Besetzung des *Subsurface*-Zustandes wird nur, wie für die bereits untersuchten Systeme  $H_2/Pd(110)$  und  $H_2/Pd(311)$  gefunden, nach Sättigung der Adsorptionszustände beobachtet. Die Desorption aus dem  $\alpha$ -Zustand erfolgt bei Temperaturen, bei denen die Adsorptionszustände ( $\beta$ ) noch stabil sind. Diese Beobachtung kann mit dem von H. Okuyama vorgeschlagenen *stamping*-Mechanismus erklärt werden [Oku98]. Als Absorptionsplätze benennt er die den Defekten benachbarten Tetraederplätze des (111)-Typs. Die Pd(210)-Oberflächenstruktur bietet solche Plätze. Tatsächlich steigt die Besetzung des *Subsurface*-Zustandes  $\alpha$  nicht kontinuierlich mit der Sputterdauer an, sondern durchläuft ein Maximum und fällt dann ab. Das heißt, die Absorption findet hier nicht über die Defekte statt. Mit steigender Sputterdauer und damit steigender Defektdichte auf der Oberfläche wird die Absorption ungünstiger. Die Absorption über den sich auf der fcc(210)-Oberfläche befindenden (111)-Mikrofacettenplatz C ( $\beta_1$ ) und Muldenplatz A ( $\beta_2$ ) wird also immer unwahrscheinlicher, wenn die Oberflächenstruktur durch Ionenbombardement verletzt wird.

Die beobachtete Temperaturabhängigkeit der Besetzung des  $\alpha$ -Zustandes bestätigt einen phononenassistierten Absorptionsmechanismus nach Rogan [Rog94].

Die in der fcc(210)-Oberflächenstruktur enthaltenen Löcher begünstigen die Besetzung eines *Subsurface*-Zustandes. Trotzdem wird für Nickel keine  $\alpha$ -Desorption beobachtet. Die Wasserstoff-Absorption bleibt somit eine Ausnahmeeigenschaft des Elementes Palladium.