

Adsorptiepositie bepaling : bepaling van de adsorptiepositie van kalium op Fe(100)

Citation for published version (APA):

Brands, A. L. P. G., Bergmans, R. H., Denier van der Gon, A. W., Wijers, G. M., Bielen, P., Creemers, C., & Brongersma, H. H. (1995). Adsorptiepositie bepaling : bepaling van de adsorptiepositie van kalium op Fe(100). *Novac Blad*, 33(1), 23-26.

Document status and date:

Gepubliceerd: 01/01/1995

Document Version:

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

ADSORPTIEPOSITIE BEPALING

BEPALING VAN DE ADSORPTIEPOSITIE VAN KALIUM OP Fe(100)

door A.L.G.P. Brands, R.H. Bergmans, A.W. Denier van der Gon, G.M. Wijers, P. Bielen, C. Creemers en H.H. Brongersma

A.L.G.P. Brands, R.H. Bergmans, A.W. Denier van der Gon, G.M. Wijers en H.H. Brongersma zijn werkzaam aan de Technische Universiteit Eindhoven.

P. Bielen en C. Creemers zijn werkzaam aan de Katholieke Universiteit Leuven.

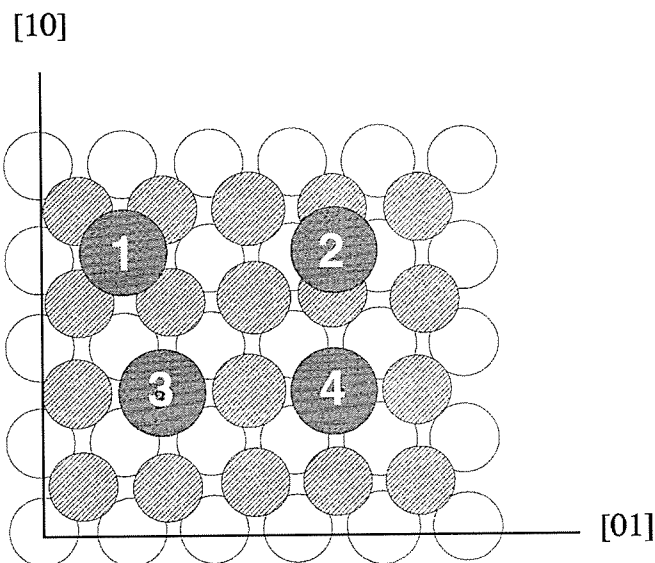
Inleiding

De adsorptie van alkali-atomen op metaal-oppervlakken is al vele jaren een belangrijk onderzoeksgebied. Het belang van dit onderzoek ligt vooral in het verkrijgen van een beter fundamenteel begrip in het chemisorptie mechanisme van deze systemen. Daarnaast zijn er ook belangrijke technologische toepassingen zoals de preparatie van kathodes met lage uittree-arbeid en het gebruik als katalysator in chemische reacties. Ondanks het grote belang van deze systemen is er in het verleden nauwelijks kwantitatief onderzoek verricht naar de adsorptie geometrie van alkali-atomen op metalen. Men veronderstelde dat alkali-atomen geadsorbeerd op metaal-oppervlakken hoog gecoördineerde posities innamen. Er werd aangenomen dat de oppervlakte structuur van het metaal hierdoor niet werd verstoord. Recent onderzoek heeft aangetoond dat dit niet altijd waar is. Zo zijn voor kalium en natrium geadsorbeerd op Al(111) de on-top-positie en de substitusionele positie waargenomen [1, 2], zie figuur 1.

In het kader van deze nieuwe verrassende posities presenteren we hier de resultaten van ons onderzoek naar de adsorptie geometrie van kalium op een Fe(100) kristal. We hebben Fe/K gekozen vanwege de belangrijke technologische toepassingen van dit systeem. Fe/K wordt namelijk als katalysator gebruikt in de Haber-Bosch reactie (de synthese van ammoniak). Daarnaast wordt kalium veelvuldig gebruikt als promotor in andere katalysatoren.

Experimentele opzet en het principe van TOF-SARS

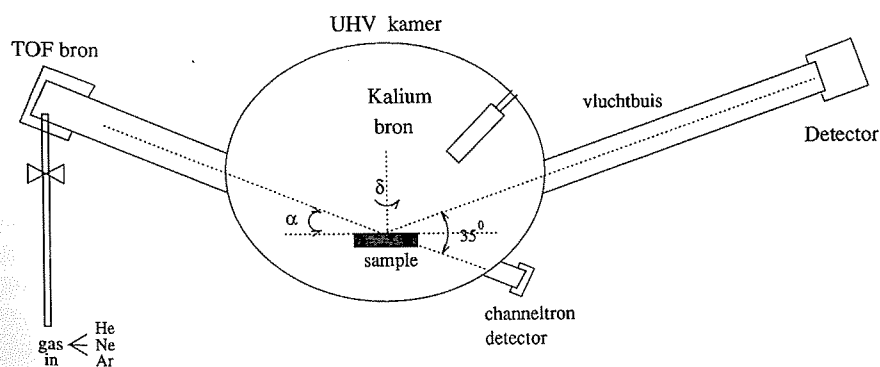
Met de oppervlakte analyse techniek Time-Of-Flight Forward Scattering And Recoil Spectroscopy (TOF-



Figuur 1.

De vier verschillende adsorptie posities van kalium op Fe(100). Niet gearceerde atomen zijn de ijzer atomen uit de 2^e atoomlaag, enkel gearceerde atomen zijn de ijzer atomen uit de 1^e atoomlaag, dubbel gearceerde atomen zijn kalium atomen. De adsorptie posities zijn: 1) De put-positie. 2) De brug-positie. 3) De on-top-positie waarbij een alkali atoom een positie inneemt recht boven een atoom aan het oppervlak. 4) De substitusionele positie waarbij een alkali atoom een atoom uit het oppervlak verwijderd en deze positie inneemt.

SARS) wordt een mono-energetische gepulste ionenbundel met een energie tussen de 0.5 en 10 keV onder scherende hoeken op het preparaat geschoten, zie figuur 2. Het preparaat is bevestigd op een manipulator met 6 vrijheidsgraden waardoor het in elke willekeurig stand gemanoeuvreerd kan worden. Ionen in de bundel botsen met atomen in het oppervlak, waardoor de ionen vertrooien of recoil deeltjes vrijmaken. Een recoil is een atoom dat uit het oppervlak verwijderd is door middel van een directe botsing met een ion uit de bundel. Het botsingsproces is te beschrijven als een klassieke binaire bot-



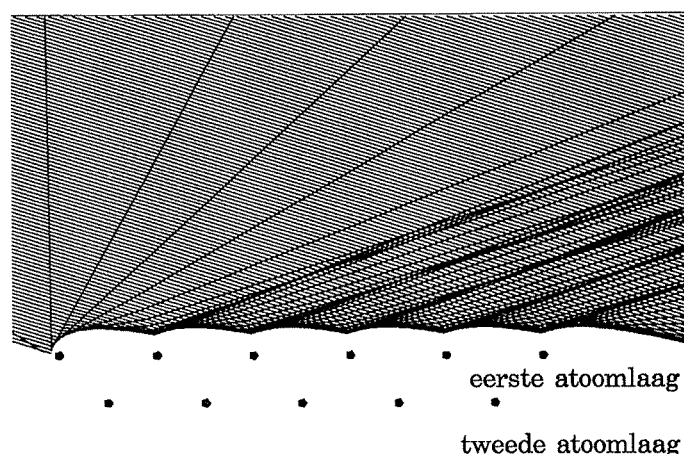
Figuur 2.
De TOF-SARS opstelling.

sing. De verstrooide en recoil deeltjes (ionen en neutralen) worden vervolgens gedetecteerd met een kanalenplaat detector die aan het einde van een vluchtbuis (lengte 1 m) gemonteerd is.

In TOF-SARS experimenten wordt de tijd gemeten die de verstrooide of recoil deeltjes nodig hebben om de afstand van het oppervlak van het preparaat tot aan de detector af te leggen. Deze tijd is afhankelijk van de massa van de ionen, de massa van de atomen in het oppervlak, de hoek van inval van de ionen α en de totale strooi- of recoilhoek Θ die vast ligt en 35° is. Ionen die het oppervlak naderen worden afgebogen door de repulsieve interactie tussen het ion en een oppervlakte atoom. Hierdoor ontstaan er schaduwkegels aan het oppervlak, waardoor ionen komende uit een initiële richting niet in diepere lagen kunnen doordringen, zie figuur 3. Dit maakt TOF-SARS uitermate gevoelig voor de buitenste atoomlaag. Het tijdspectrum gemeten in een TOF-SARS experiment kan geïnterpreteerd worden als een massa spectrum van het oppervlak. In figuur 4 is een typisch TOF-SARS spectrum weergegeven.

Informatie met betrekking tot de structuur van het oppervlak wordt verkregen door de intensiteit van de verstrooide of recoil deeltjes te meten als functie van de azimuthale hoek δ of als functie van de hoek van inval α [3]. Deze hoekafhankelijkheid wordt verkregen door het interval rondom een piek in het spectrum te integreren. De metingen als functie van de azimuthale richting worden om de twee graden uitgevoerd.

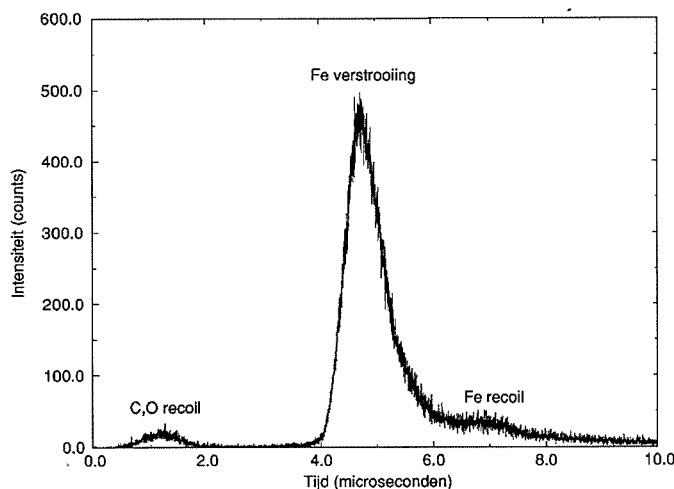
Bij de interpretatie van deze metingen is rekening gehouden met de vier mogelijke adsorptie posities die kalium op het Fe(100) kristal kan innemen: de on-top-, de brug-, de substitutionele en de put-positie, zie figuur 1. De experimenten zijn uitgevoerd in een UHV opstelling, uitgerust met zowel TOF-SARS als LEED (Lage Energie Elektron Diffractie) apparatuur. De achtergrond druk in deze op-



Figuur 3.

Schematische weergave van de schaduwkegels die ontstaan als er met 1.5 keV Ar^+ ionen onder een hoek van $17,5^\circ$ in de $[10]$ richting van een Fe(100) kristal wordt geschoten. De eerste en tweede atoomlaag van het Fe(100) kristal zijn in een vlak geprojecteerd. Het speculaire reflectie effect zorgt ervoor dat de hoek waaronder de verstrooide ionen het oppervlak verlaten gelijk is aan de hoek van inval.

TOF-SARS Spectrum



Figuur 4.

Een voorbeeld van een TOF-SARS spectrum zoals gemeten op het schone Fe(100) oppervlak met 1.5 keV Ar^+ ionen.

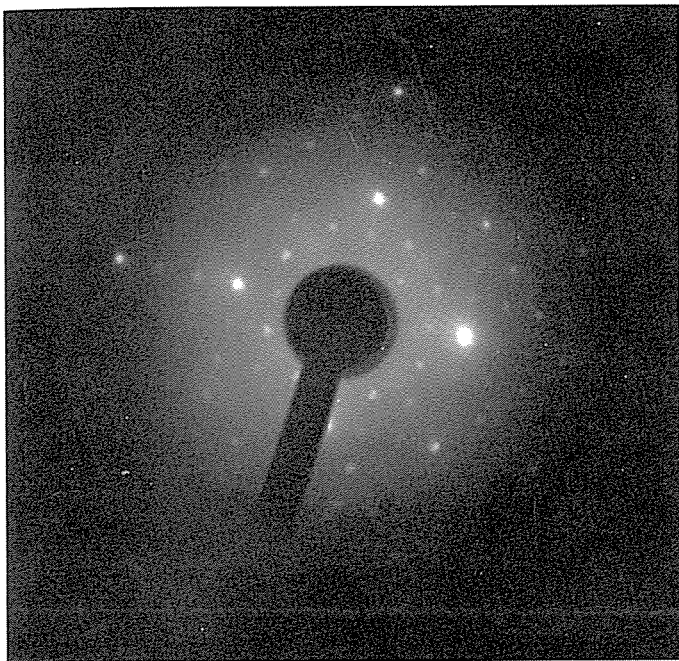
stelling is $2 \cdot 10^{-10}$ mbar. De temperatuur van het Fe(100) kristal wordt gemeten met behulp van een pyrometer. Verontreinigingen (zwavel, koolstof en zuurstof) op het Fe(100) oppervlak worden verwijderd door herhaalde cycli van sputteren en verhitten. De hoeveelheid verontreiniging die na deze procedure op het oppervlak achterblijft is kleiner dan de detectielimiet van AES (Auger Electron Spectroscopy). Het LEED diffractie patroon van het schone oppervlak is zoals verwacht een scherp 1×1 patroon met een lage achtergrond, hetgeen de goede ordening van het oppervlak weergeeft. Kalium wordt opgedampt met een uitgestookte SAES bron. Na het opdampen van kalium zijn er geen extra verontreinigingen waargenomen en is er een duidelijke kalium piek zichtbaar in de TOF-SARS spectra.

Resultaten

In deze paragraaf worden de resultaten van drie verschillende experimenten gepresenteerd. (1) LEED experimenten die informatie bevatten met betrekking tot de symmetrie aan het oppervlak. (2) TOF-SARS metingen als functie van de azimuthale richting δ , in de speculaire reflectie mode. (3) TOF-SARS metingen als functie van de hoek van inval α in de $[10]$ kristal richting.

Preparatie van het $P(3 \times 3)$ K/Fe(100) oppervlak

Kalium wordt opgedampt op het schone Fe(100) kristal dat zich op kamertemperatuur bevindt. Na opdampen zijn alleen de Fe(100) LEED-diffractie spots zichtbaar samen met een hoge achtergrond. Deze hoge achtergrond geeft aan dat er zich een ongeordende laag kalium op het oppervlak bevindt. Als het preparaat vervolgens in ongeveer 10 minuten verhit wordt tot een eindtemperatuur van 650 K en gedurende 1 minuut op deze temperatuur gehouden wordt ontstaat er een scherp $P(3 \times 3)$ LEED patroon met een lage achtergrond, zie figuur 5. Voor zover ons bekend is dit de eerste keer dat dit patroon is waargenomen voor de adsorptie van kalium op Fe(100). Het $P(3 \times 3)$ LEED



Figuur 5.
LEED patroon van het P(3x3) K/Fe(100) oppervlak. De heldere spots zijn de 1^e orde spots behorende bij de Fe (1x1) eenheidscel. De extra spots daartussen geven aan dat de lengte van de eenheidscel voor het kalium bedekte oppervlak 3 keer zo groot is.

patroon correspondeert met een kalium bedekkingsgraad van 1/9 monolaag, aangenomen dat een eenheidscel maar één kalium atoom bevat. Bij andere temperaturen zijn geen andere kalium super-structuren waargenomen. Omdat uit de symmetrie van het LEED patroon alleen geen informatie gehaald kan worden met betrekking tot de adsorptie positie zijn er TOF-SARS metingen uitgevoerd.

TOF-SARS metingen in de speculaire reflectie mode

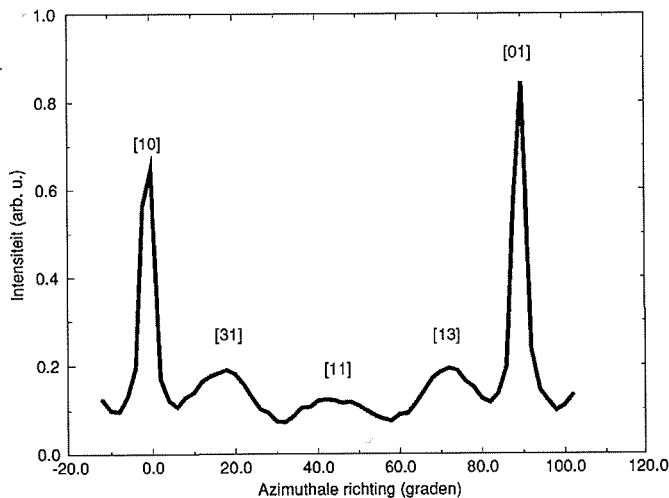
De metingen in de speculaire reflectie mode zijn uitgevoerd om te controleren of kalium adsorbeert in de put-positie. In deze mode zijn de hoek van inval en de hoek van uitval gelijk. Scherpe maxima in de intensiteit van de verstrooide deeltjes treden op in de dichtst gepakte kristal richtingen omdat in deze richtingen de naburige atomen ruim in elkaars schaduwkegel liggen. Ionen die in deze geometrie het oppervlak naderen ondervinden een min of meer constante potentiaal aan het oppervlak. Als gevolg hiervan ontstaat er een spiegelend oppervlak en is de hoek waaronder de deeltjes het oppervlak verlaten gelijk aan de hoek van inval. In de minder dicht gepakte richtingen treedt deze speculaire reflectie niet op, omdat de oppervlakte atomen in deze richtingen niet ruim in elkaars schaduwkegel liggen.

In de experimenten zijn 1,5 keV Ar⁺ ionen gebruikt die onder een hoek van 17,5° op het oppervlak zijn geschoten. De [10] kristal richting correspondeert met de 0° azimuthale richting. De azimuthale hoekafhankelijkheid van de ijzerverstrooiingspiek gemeten aan het schone oppervlak is weergegeven in figuur 6. De maxima in de intensiteit van de verstrooide deeltjes in de [10] en [01] kristal richting is significant groter dan het maximum in de [11] richting. Dit verschil wordt veroorzaakt doordat de condi-

ties waaronder speculaire reflectie optreedt in de [11] richting niet optimaal vervuld zijn. In de [10] en [01] richting is dit wel het geval. De maxima in de [31] en [13] richting worden veroorzaakt door een niet speculair focuseer effect.

De azimuthale hoekafhankelijkheid van de ijzerverstrooiingspiek gemeten aan het P(3x3) kalium bedekte Fe(100) kristal, is weergegeven in figuur 7. De maxima in de intensiteit van de ijzerverstrooiingspiek in de [10] en [01] kristal richting, gemeten aan het kalium bedekte kristal, zijn duidelijk kleiner dan de maxima in deze richtingen gemeten aan het schone kristal. Blijkbaar wordt de speculaire reflectie in deze kristalrichtingen verstoord door de adsorptie van kalium. Hieruit blijkt onmiddellijk dat de kalium atomen aan het oppervlak een positie innemen tussen twee ijzeratomen in de [10] en de [01] kristal richting en niet, zoals algemeen gedacht, adsorberen in de put-positie. De drie mogelijke kalium adsorptie posities die in overeenstemming zijn met dit experiment, zijn de brug-, de on-top en de substitutionele positie.

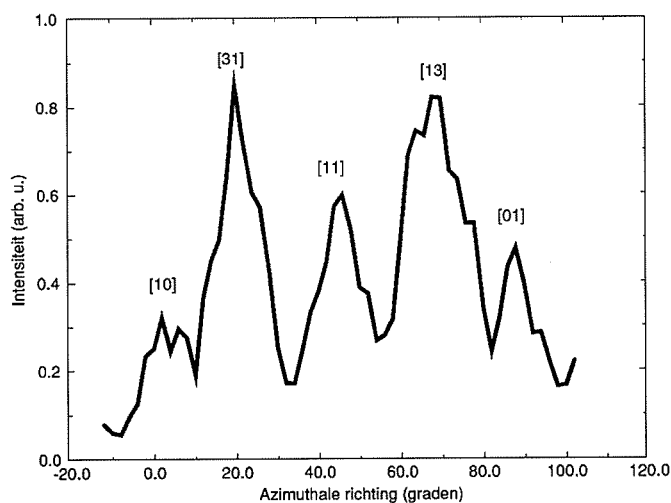
De hoekafhankelijkheid van zowel de kaliumrecoilpiek als de kaliumverstrooiingspiek konden in deze experimenten niet gebruikt worden, omdat deze pieken klein waren en zich op de staart van de ijzerverstrooiingspiek bevonden. Hierdoor wordt de azimuthale hoekafhankelijkheid van deze pieken bepaald door de hoekafhankelijkheid van de ijzerverstrooiingspiek.



Figuur 6.
De azimuthale hoekafhankelijkheid van de ijzerverstrooiingspiek gemeten aan het schone kristal in de speculaire reflectie mode met 1.5 keV Ar⁺ ionen. De hoek van inval is 17.5°.

TOF-SARS metingen als functie van de hoek van inval

Als kalium adsorbeert in de brug of on-top-positie bevindt het kalium atoom zich op een hoogte van respectievelijk 2.56 Å en 2.13 Å boven de kernen van de ijzeratomen in de toplaag, verondersteld dat kalium een ionische straal heeft. Als kalium in de substitutionele positie adsorbeert bevindt het zich in dit geval maar 0.16 Å boven de kernen van de ijzeratomen. Dit grote verschil in hoogte boven de kernen van de ijzeratomen in de toplaag wordt



Figuur 7.
De azimuthale hoekafhankelijkheid van de ijzerverstrooiingspiek gemeten aan het $P(3 \times 3)$ K/Fe(100) kristal in de speculaire reflectie mode met 1.5 keV Ar^+ ionen. De hoek van inval is 17.5° .

gebruikt om onderscheid te maken tussen de adsorptie van kalium in de brug en on-top-positie enerzijds en adsorptie in de substitutionele positie anderzijds.

De intensiteit van de recoil piek als functie van de hoek van inval (met een vaste totale strooihoek) wordt bepaald door schaduw- (kleine hoeken van inval) en blokkeer effecten (grote hoeken van inval). De intensiteit van de recoilpiek is maximaal als de hoek van inval zodanig gekozen wordt, dat de rand van de schaduwkegel gecreëerd achter een voorgaand atoom net onder het volgende atoom aan het oppervlak focuseert. Deze recoil intensiteit is maximaal omdat op de rand van de schaduwkegel de ionenbanendichtheid maximaal is. Deze hoek noemen we de kritische recoilhoek. Bij grotere hoeken van inval neemt de intensiteit van de recoilpiek weer af, omdat de recoil atomen op weg naar de detector geblokkeerd worden door naburige atomen. Deze hoek noemen we de kritische blokkeerhoek.

De metingen zijn uitgevoerd met 4 keV Ar^+ ionen in de [10] kristal richting. In deze richting is de kritische recoilhoek voor kalium geadsorbeerd in de on-top en brug-positie $11,5^\circ$; de kritische recoil hoek voor kalium geadsorbeerd in de substitutionele positie is 28° . Als kalium in deze laatste positie adsorbeert kunnen we dat niet waarnemen omdat de kritische blokkeerhoek voor deze positie 14° is. Kalium wordt in dit geval op weg naar de detector geblokkeerd door een naburig ijzer atoom. Deze hoeken zijn verkregen door schaduwkegel berekening gebruik makend van de Molière potentiaal als interactie potentiaal tussen ion en atoom.

De metingen zijn uitgevoerd voor hoeken van inval tussen de 6° en 20° . In de metingen is geen duidelijke kalium recoilpiek waargenomen. Dit resultaat sluit uit dat kalium in de brug of on-top-positie adsorbeert. We concluderen dan ook dat kalium adsorbeert in de substitutionele positie.

Conclusies

Als kalium opgedampt op een Fe(100) kristal in ongeveer 10 minuten wordt verhit tot een eindtemperatuur van 650 K en gedurende 1 minuut op deze temperatuur wordt gehouden, resulteert dit in een $P(3 \times 3)$ K/Fe(100) structuur aan het oppervlak. Deze structuur komt overeen met een kalium bedekkingsgraad van $1/9$ monolaag. Voor zover ons bekend is dit de eerste keer dat deze structuur is waargenomen op een Fe(100) oppervlak. Uit de TOF-SARS metingen als functie van de azimuthale richting en als functie van de hoek van inval concluderen we dat kalium adsorbeert in de substitutionele positie. Adsorptie in de brug, on-top en put-positie kunnen op basis van de experimentele resultaten uitgesloten worden. Ook resultaten van TOF-SARS metingen in de shadowing mode blijken, na vergelijking met 3-dimensionale ionenbanen simulaties, in overeenstemming te zijn met de substitutionele adsorptie positie van het kalium atoom (deze experimenten zijn hierboven niet beschreven).

In de substitutionele positie verdringt een kaliumatoom een ijzeratoom van zijn positie in het oppervlak. Omdat beide atomen een andere straal hebben is deze substitutie niet optimaal. Van het verdrongen ijzeratoom wordt verondersteld dat dit naar een staprand diffundeert. Voor zover ons bekend is dit de eerste keer dat een substitutionele adsorptie positie is waargenomen op een bcc kristal. Verder bewijst dit onderzoek dat dit soort posities veelvuldig kunnen voorkomen in de adsorptie van alkali-atomen op metaal-oppervlakken.

In het algemeen laten de resultaten van dit onderzoek zien dat TOF-SARS een uitstekende techniek is om de adsorptie posities van adsorbaten te bepalen. Om een nog beter inzicht te verkrijgen in chemisorptie van kalium op ijzer is het essentieel om de exacte straal van het kalium en dus de hoogte boven het oppervlak te bepalen. Onze resultaten geven aan dat deze straal dicht bij de ionische straal van het kalium atoom ligt. Deze straal zou bepaald kunnen worden met behulp van TOF-terugverstrooiings experimenten.

Referenties

- [1] C. Stampfl, M. Scheffer, H. Over, J. Burchhardt, M. Nielsen, D.L. Adams en W. Moritz, Phys. Rev. Lett. 69 (1992) 1532.
- [2] M. Kerker, D. Fischer, D.P. Woodruff, R. Jones, R. Diehl, C. Mc Conville en D. Cowie, Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 3204.
- [3] J.W. Rabalais, H. Bu en C. Roux, Nucl. Inst. and Meth. B 64 (1992) 559.