

Wachstum atomar flacher Goldinseln auf Mo-dotierten CaO-Filmen

Xiang Shao,¹ Stefano Prada,² Livia Giordano,^{2,} Gianfranco Pacchioni,² Niklas Nilius,^{1,*} Hans-Joachim Freund¹*

¹ *Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, D-14195 Berlin, Deutschland*

² *Dipartimento di Scienza dei Materiali, Università di Milano-Bicocca, via Cozzi 53, 20125 Mailand, Italien*

Die Dotierung von oxidischen Materialien eröffnet vielseitige Möglichkeiten deren physikalischen und chemischen Eigenschaften zu modifizieren. In dieser Arbeit wird gezeigt wie kleinste Mengen von Mo Fremdatomen in einer CaO Schicht das Wachstumsverhalten von Gold beeinflussen. Während sich auf dem unveränderten Film dreidimensionale (3D) Teilchen ausbilden, werden auf dem dotierten Oxid nur flache, 2D Inseln beobachtet. Die Veränderung der Partikelform wird auf einen Ladungstransfer aus den Mo Fremdatomen in die Goldinseln zurückgeführt. Rastertunnelmikroskopische Messungen in Verbindung mit Dichtefunktional-Rechnungen liefern einen detaillierten Einblick in den zugrunde liegenden Mechanismus.

* Korrespondierender Autor: nilius@fhi-berlin.mpg.de

Eine Optimierung der strukturellen und elektronischen Eigenschaften von Metall-Oxid-Systemen zur Verbesserung ihrer chemischen Eigenschaften, d.h. der Ausbeute und Selektivität in gewünschten chemischen Reaktionen, ist das erklärte Ziel der Katalysatorforschung. Im Ergebnis dieser Forschung konnte eine Vielzahl von katalytisch-relevanten Faktoren ermittelt werden, wobei die Auswahl günstiger Materialkombinationen und eine optimale Verteilung der aktiven Spezies besonders wichtig sind. Ein spezieller Forschungsschwerpunkt ist die gezielte Beeinflussung von Metallzentren in katalytisch relevanten Oberflächen, mit dem Ziel ihre Größe, Form, Kristallinität und Ladungszustand zu optimieren. In der Gold-Katalyse, zum Beispiel, konnten nanoskopische und amorphe Nanopartikel in geladenem Zustand als die aktiven Spezies identifiziert werden, während elektrisch neutrale Teilchen mit volumenartigen Eigenschaften chemisch inaktiv sind.^[1,2,3,4]

Die Möglichkeiten einer geometrischen und elektronischen Modifikation von Metallteilchen sind vielfältig. Durch das Einbringen bestimmter Bindungsplätze in die ursprünglich inerte Oxidoberfläche, wie z.B. Defekte^[4] und Hydroxylgruppen,^[5] lassen sich Größe und Dichte der Partikel bestimmen. Ihr Ladungszustand resultiert hingegen aus elektronischen Wechselwirkungen mit dem oxidischen Träger, welche sich ebenfalls beeinflussen lassen.^[6] In verschiedenen Experimenten konnte gezeigt werden, dass sich Metallteilchen in Anwesenheit von Überschusselektronen im Oxid, z.B. lokalisiert an Sauerstofffehlstellen, negativ aufladen. Auf ultradünnen Oxidfilmen wurde sogar ein spontaner Ladungstransfer beobachtet, in dem Elektronen aus dem metallischen Substrat in die Nanoteilchen tunneln.^[7,8] Eine Dotierung von Oxiden mit Fremdatomen eröffnet zusätzliche Möglichkeiten die Wechselwirkungen zwischen dem Trägermaterial und aufgebracht Metallzentren zu modifizieren.^[9,10,11] Das Einfügen von höherwertigen Atomen erzeugt hierbei Überschusselektronen, welche ein negatives Aufladen der Metallteilchen begünstigen. Niederwertige Dotanden fördern hingegen den entgegengesetzten Prozess, d.h. die Erzeugung von Löchern im Oxidträger und einen Ladungstransfer aus dem Metallzentrum ins Substrat. Eine Aufladung des Metallteilchens hat generell Auswirkungen auf dessen Gleichgewichtsform, da die zusätzlichen Ladungen zum einen zu verstärkten Coulomb-Wechselwirkungen innerhalb des Teilchens, zum anderen zu einer stärkeren Adhäsion mit dem Oxidträger führen.^[8,12,13] Die Anwesenheit von Fremdatomen führt ebenfalls zu einer geringeren Bildungsenergie von Defekten im Oxidmaterial, welche ihrerseits als Bindungsplatz für die aufgebracht Metallatome fungieren und diese auf dem Träger stabilisieren.^[14] Während

Dotierungseffekte in Metall-Oxid-Systemen bereits vielfältige theoretische Aufmerksamkeit erfahren haben, ist die Anzahl von wohldefinierten Experimenten auf einer atomaren Größenskala eher klein.

In dieser Arbeit wurde mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie (RTM) und der Dichtefunktionaltheorie (DFT) untersucht, wie Mo Fremdatome in einer CaO(001)-Matrix das Wachstumsverhalten von Gold beeinflussen. Dazu wurden 60 Lagen dicke CaO Schichten mit zwei Atomprozent Mo dotiert.^[15] In den obersten Atomlagen wurde auf eine Dotierung verzichtet, um eine Diffusion von Mo an die Oberfläche zu verhindern. Die Anwesenheit von Mo Atomen in der CaO Matrix wurde mit Auger-Spektroskopie nachgewiesen (Abb. 1a). Während nicht-dotiertes CaO nur die charakteristischen Ca und O Übergänge bei 250, 290 und 512 eV aufweist, lassen sich in dotierten Filmen mit ausreichend dünnen Deckschichten auch die Mo-spezifischen Auger-Übergänge um 200 eV nachweisen. RTM Bilder dotierter CaO_{Mo} Filme zeigen eine atomar-flache, defektarme Oberfläche bedeckt mit 20 nm großen Oxid-Terrassen (Abb. 1b). Die dominierenden Defektstrukturen sind Versetzungslinien, welche aus dem Zusammenwachsen benachbarter Oxidinseln resultieren und die dabei entstehenden Verspannungen im Film abbauen.^[15] Dotierte Filme mit einer Mo-freien Deckschicht von ungefähr 10 Lagen Dicke weisen keine zusätzlichen Oberflächendefekte auf. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass die Deckschichten tatsächlich eine Mo Diffusion an die Oberfläche des Oxidfilms unterdrücken, selbst wenn dieser bis auf 1000 K geheizt wird. Verzichtet man auf die Herstellung Mo-freier Deckschichten werden neue atomar-große Erhebungen in den RTM Bildern detektiert, welche auf die Anwesenheit einzelner Mo Spezies in der Oberfläche hindeuten (Abb. 1b, Einschub).

Das Aufbringen von nominell 0.7 Goldlagen bei Raumtemperatur führt zum Wachstum von kleinen Metallteilchen. Auf nicht-dotierten Filmen nukleieren diese entlang der CaO Versetzungslinien und wachsen zu kompakten 3D Aggregaten heran (Abb. 2a). Das geometrische Aspektverhältnis (Höhe-Durchmesser Verhältnis) der Teilchen beträgt (0.35 ± 0.10) , ein typischer Wert für das Volmer-Weber Wachstumsverhalten wie es häufig für Metalle auf oxidischen Materialien mit großer Bandlücke beobachtet wird.^[16] Auf dotierten Filmen bilden sich hingegen flache Goldinseln, die häufig nur aus einer einzigen atomaren Lage bestehen und ein Aspektverhältnis von (0.07 ± 0.02) aufweisen (Abb. 2b). Die Mehrzahl der Inseln besitzt eine hexagonale Grundfläche, was auf eine Wachstumsrichtung entlang Au[111] hindeutet. Diese

Annahme wird durch die Beobachtung regelmäßiger Streifenmuster auf der Inseloberfläche bestätigt, welche sich als Moiréstruktur aus dem quadratischen CaO und dem hexagonalen Au(111) Gitter erklären lässt. Aus der Tatsache, dass man das Moirémuster in verschiedenen Orientierungen beobachten kann, lässt sich eine unkorrelierte geometrische Beziehung zwischen beiden Gittern ableiten. Trotzdem wachsen die Goldteilchen nur zu ein-lagigen Inseln heran; ein klarer Hinweis auf die modifizierte Au-CaO Wechselwirkung in Anwesenheit der Mo Dotanden.

Einblick in das Wachstum von Gold auf dotiertem CaO liefern DFT Rechnungen, durchgeführt an einer fünf-lagigen CaO(001) Schicht in der ein einziges Ca^{2+} Ion durch Mo ersetzt wurde. Die meisten Rechnungen wurden mit dem PBE Funktional durchgeführt und nur punktweise mit dem zuverlässigeren HSE Hybridfunktional verifiziert. Auf nicht-dotierten CaO Oberflächen bindet ein Goldatom mit 1.35 eV an einen Sauerstoffplatz (Abb. 3). Die Bindungsstärke wächst auf das Dreifache dieses Wertes an, sobald ein Mo Ion in die CaO Schicht eingefügt wird. Interessanterweise werden die höchsten Wechselwirkungsstärken beobachtet, wenn sich Mo nicht in der Oberfläche sondern in tieferen Lagen des Oxides befindet, was eindeutig auf eine nicht-lokale Wechselwirkung zwischen Au und Mo hinweist. Außerdem geht die klare Bindungspräferenz für Sauerstoffatome in der Oberfläche verloren und das Goldatom wechselwirkt mit ähnlicher Stärke auch mit Ca- und vierfachen Muldenplätzen. Die Erhöhung der Au-CaO Wechselwirkungsstärke bleibt über größere Entfernungen vom Mo Fremdatom erhalten, was eine Erklärung des Phänomens mit einem direkten Orbitalüberlapp ausschließt.

Aus Gründen der Ladungsneutralität muss Mo auf einem Ca Platz den typischen 2+ Ladungszustand für Kationen im CaO-Gitter annehmen. Das Mo Ion gibt dabei seine beiden 5s Elektronen an die umgebenden Anionen ab, behält aber die vier *d*-Elektronen in seiner Mo 4*d* Schale. Laut Hybrid-HSE Rechnungen ist der Mo Grundzustand im CaO Gitter ein $(t_{2g})^4(e_g)^0$ Niedrigspin-Zustand, während der erste angeregte Zustand bei 0.5 eV höherer Energie eine Hochspin $(t_{2g})^3(e_g)^1$ Konfiguration besitzt.^[17] Dieses Ergebnis wird von PBE Rechnungen bestätigt, nur dass die e_g -artigen 4*d* Zustände des Mo jetzt mit dem CaO Leitungsband überlappen, was auf die generelle Verkleinerung von gerechneten Bandlücken mit diesem Funktional zurückzuführen ist (Abb. 4a). Leitfähigkeitsmessungen mit dem RTM an 8 Lagen dicken CaO_{Mo} Filmen zeigen ebenfalls diskrete Zustände in der Bandlücke des Oxides, die mit den erwarteten 4*d* Orbitalen der Mo Fremdatome kompatibel sind (Abb. 4b). Eine eindeutige

Zuordnung dieser Leitfähigkeitsmaxima zu den e_g oder t_{2g} Niveaus ist jedoch schwierig, da in den Rechnungen die Existenz eines metallischen Substrates unterhalb des Films vernachlässigt wurde. Andererseits können keine Leitfähigkeitsmessungen an dickeren CaO_{Mo} Schichten durchgeführt werden, da die bereits geringe Tunnelwahrscheinlichkeit durch den isolierenden Film weiter absinken würde.

Die DFT Rechnungen zeigen, dass der Mo^{2+} Ladungszustand im CaO Gitter metastabil ist und das Mo Fremdatom ein Elektron abgibt, sobald geeignete Elektronenakzeptoren vorhanden sind. Geeignete Akzeptorzustände werden beispielsweise durch strukturelle Defekte im Oxid^[18,19] oder Adsorbate mit hoher Elektronenaffinität bereitgestellt. Während kein Elektronenübergang in Defektzustände nachgewiesen werden kann, gibt es klare theoretische Hinweise auf einen Ladungstransfer in die aufgebracht Goldatome. Rechnungen zeigen, dass Au auf nicht-dotiertem CaO ladungsneutral bindet, d.h. sein $6s$ Orbital ähnlich wie in einem Gasphasenatom halbgefüllt bleibt (Abb. 4a). Auf dotiertem CaO verschiebt sich das $\text{Au } 6s$ Orbital jedoch unter die Fermi-Energie des Systems und es findet ein Ladungstransfer aus dem höchsten besetzten Mo $4d$ Zustand statt. Der Elektronenübergang wird anhand der vergrößerten Bader-Ladung und des unterdrückten Spinnmoments eines adsorbierten Goldatoms sichtbar (Fig. 3). Gleichzeitig wird die Oxidation des Mo Dopands beobachtet, welcher einen $3+$ Ladungszustand ($t_{2g}^3 e_g^0$) annimmt. Dieser Elektronenübergang liefert die Voraussetzung für eine starke elektrostatische Wechselwirkung zwischen Au-Anion und CaO Oberfläche, welche durch eine polaronische Verzerrung des Oxidgitters weiter stabilisiert wird.^[7, 20] Die Bindungsstärkung an der Grenzfläche führt ihrerseits zur Ausbildung von zweidimensionalen Goldinseln, weil diese Wachstumsform die Kontaktfläche zwischen Metall und Oxid maximiert. Ein ähnlicher Effekt wurde bereits für Goldinseln auf ultradünnen Oxidfilmen beobachtet,^[12,13] nur dass die Aufladung des Goldes in diesem Fall auf einen Ladungstransfer vom metallischen Substrat unterhalb des Films und nicht auf Fremdatome im Oxidgitter zurückzuführen ist. In unserem Beispiel ist ein Tunneln der Mo Elektronen in die Gold-Affinitätszustände der wahrscheinlichste Transportmechanismus. Der nicht-lokale Charakter dieser Ladungsübergangs erklärt auch, warum 2D Goldinseln beobachtet werden selbst wenn das dotierte CaO durch eine dünne Mo-freie Schicht abgedeckt ist.

Zusammenfassend wurde in unserer Arbeit gezeigt wie die Dotierung dünner CaO Schichten mit Mo Fremdatomen das Wachstumsverhalten von Gold von einem 3D zu einem 2D Modus ändert. Verantwortlich für die veränderte Gleichgewichtsform ist ein Ladungstransfer von den besetzten Mo *4d* Zuständen in halbbesetzte Au *6s* Orbitale, wodurch sich die Goldaggregate negative aufladen. Der Einfluss der Mo Fremdatome kann auch für kleinste Dotierungsmengen von unter 1% nachgewiesen werden. Wir erwarten daher, dass ähnliche Dotierungsprozesse auch für die Eigenschaften vieler technischer Katalysatoren verantwortlich sind, die aufgrund ihres Herstellungsprozesses oft mit Kleinstmengen von Fremdatomen verunreinigt sind.^[3] Wir haben gezeigt, dass bereits kleine Konzentrationen ausreichen, um die morphologischen und damit die chemischen Eigenschaften von Metall-Oxid-Systemen grundlegend zu verändern.

Experimentelle und theoretische Details:

CaO Schichten von 60 Lagen Dicke wurden durch Abscheidung von Ca-Atomen aus der Gasphase in einem Sauerstoff-Hintergrunddruck von 5×10^{-7} mbar hergestellt. Als Substrat diente ein wohlpräparierter und atomar flacher Mo(001) Einkristall. Durch Heizen der anfänglich amorphen Oxidschichten auf 1000 K bildeten sich kristalline und ebene CaO-Filme, die ein scharfes, quadratisches (1×1) Muster in der langsamen Elektronenbeugung aufweisen. Die Dotierung wurde durch Beimischung von 2% Mo zum Ca-Dampf während des Filmwachstums realisiert. Die Dichtefunktionalrechnungen wurden mit Hilfe des VASP Codes durchgeführt (PAW-Methode mit 400 eV Energieobergrenze).^[21] Während die Grundzustandsenergie des Systems mit dem PBE Funktional bestimmt wurde, lieferte das Hybrid-HSE Funktional mit 25% nichtlokalem Austausch Aussagen über die elektronische Eigenschaften, insbesondere über die Position der Mo *4d* Zustände innerhalb der CaO Bandlücke.^[22,23] Die Eigenschaften einzelner Mo Fremdatome im CaO-Volumen wurden hierbei mit einer (2×2×2) Einheitszelle berechnet, während die Goldadsorption an einer fünf-lagigen CaO(001) Schicht mit einer (3×3) Oberflächeneinheitszelle untersucht wurde. Die elektronischen Eigenschaften des Systems wurden mit Hilfe eines (2×2×1) Punktgitters von k-Vektoren bestimmt.

Danksagung: Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung innerhalb des Exzellenzclusters ‘Unicat’ und der Regione Lombardia für eine großzügige Bereitstellung von Computerressourcen.

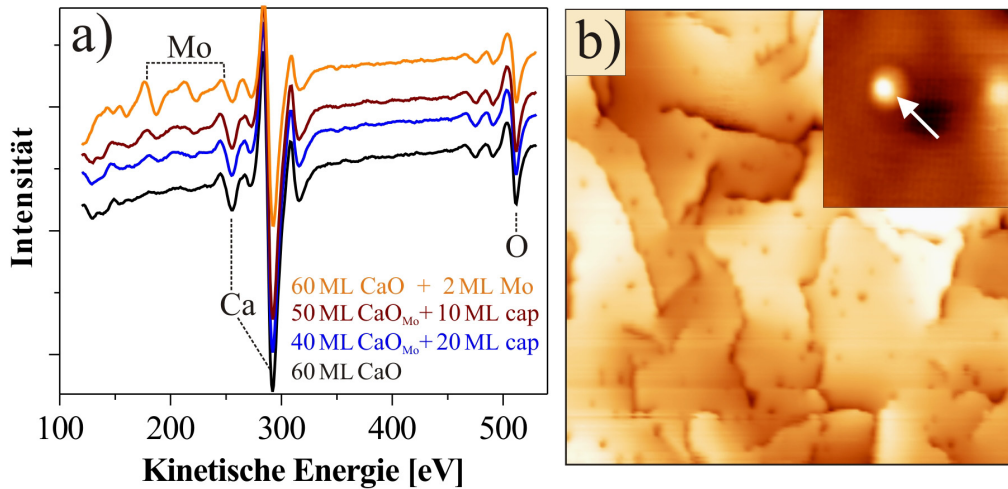


Abbildung 1:

(a) Auger Spektren von reinen und dotierten CaO Filmen, wobei letztere mit unterschiedlich dicken Mo-freien Schichten abgedeckt wurden. Die obere Kurve zeigt ein Auger-Spektrum, gemessen nach direkter Mo Deposition auf die Oxidoberfläche. (b) RTM Messung an einem dotierten CaO Film ($100 \times 100 \text{ nm}^2$). Der Einschub zeigt ein einzelnes Mo Fremdatom, wie es in Abwesenheit von Mo-freien Deckschichten in der Oberfläche beobachtet werden kann ($5 \times 5 \text{ nm}^2$).

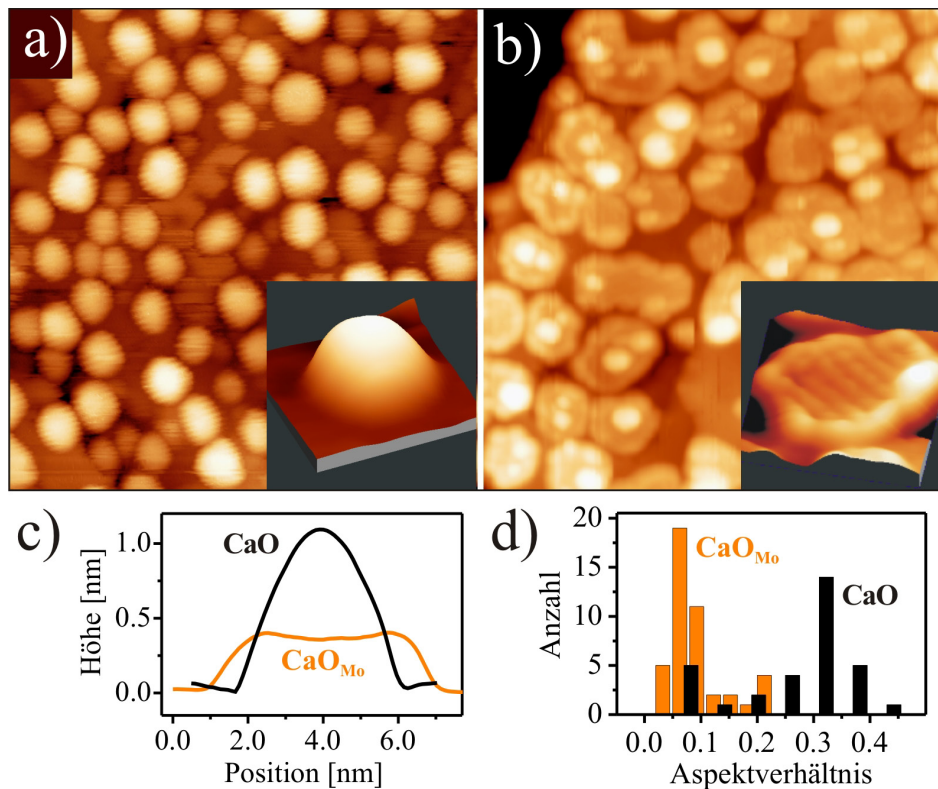


Abbildung 2:

RTM Messungen von (a) reinen und (b) dotierten CaO Filmen nach Aufbringen von nominell 0.7 Atomlagen Gold ($50 \times 50 \text{ nm}^2$). Die Einschübe zeigen charakteristische Goldteilchen für beide Fälle ($10 \times 10 \text{ nm}^2$). Die dazugehörigen Höhenprofile der Partikel sind in (c) aufgetragen. (d) Histogramm des Höhen-zu-Durchmesser Verhältnisses von Goldteilchen auf reinen und dotierten CaO Filmen.

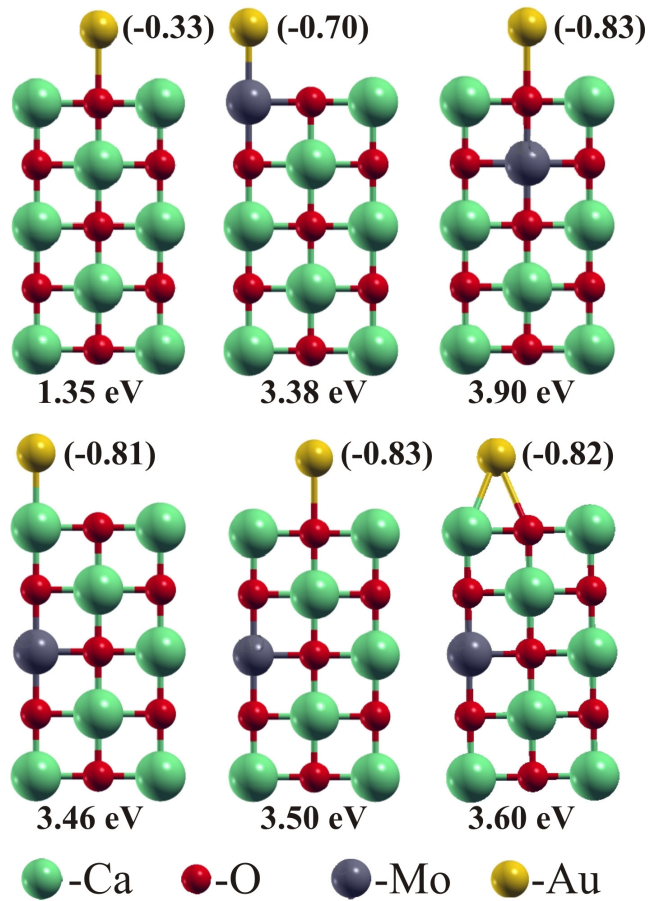


Abbildung 3: Bindungsenergien und Bader Ladungen (in Klammern) von Goldatomen auf CaO Schichten mit einem Mo Fremdatom in verschiedenen Positionen. Die Rechnungen wurden mit dem PBE Funktional durchgeführt.

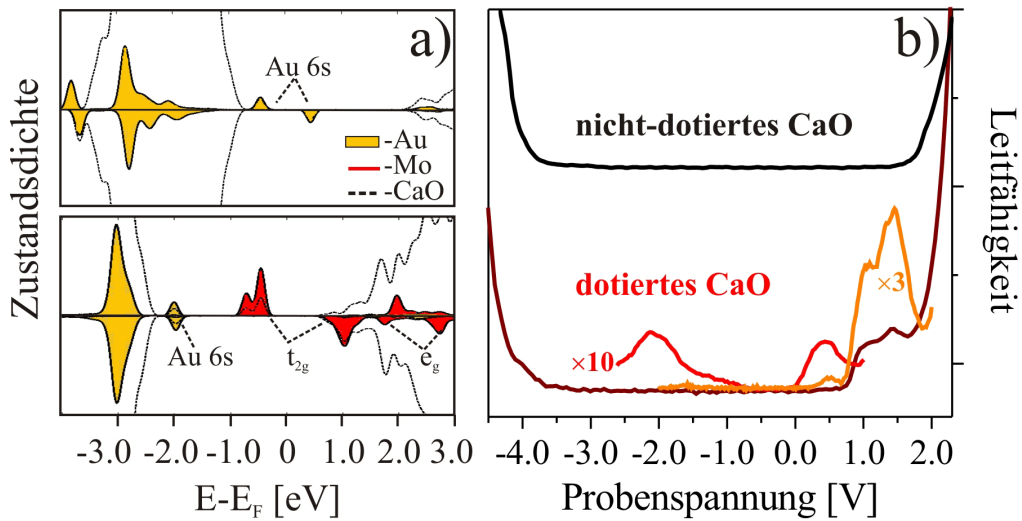


Abbildung 4:

(a) Partielle Zustandsdichte projiziert auf die CaO, Au und Mo Zustände für nicht-dotiertes (oben) und Mo-dotiertes (unten) CaO in Anwesenheit eines Goldatoms. (b) RTM Leitfähigkeitsmessungen an dotierten und nicht-dotierten Filmen mit 8 Schichten Dicke ohne Goldatome auf der Oberfläche. Die Mo-induzierten Zustände in der CaO Bandlücke sind sowohl in den Rechnungen als auch im Experiment zu erkennen.

-
- [1] a) M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* **1987**, *16*, 405; b) M. Haruta, *CATTECH* **2002**, *6*, 102.
- [2] M. Valden, X. Lai, D. W. Goodman, *Science* **1998**, *281*, 1647.
- [3] a) A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7896; b) A. A. Herzing, C. J. Kiely, A. F. Albert, P. Landon, G. J. Hutchings, *Science* **2008**, *321*, 1331.
- [4] T. Risse, S. Shaikhutdinov, N. Nilius, M. Sterrer, H. -J. Freund, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 949.
- [5] M. A. Brown, Y. Fujimori, F. Ringleb, X. Shao, F. Stavale, N. Nilius, M. Sterrer, H.-J. Freund, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *133*, 10668.
- [6] U. Landman, B. Yoon, C. Zhang, U. Heiz, M. Arenz, *Top. Catal.* **2007**, *44*, 145.
- [7] G. Pacchioni, L. Giordano, M. Baistrocchi, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 226104.
- [8] N. Nilius, M. V. Ganduglia-Pirovano, V. Brázdová, M. Kulawik, J. Sauer, H.-J. Freund, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 096802.
- [9] G. Pacchioni, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 182505.
- [10] V. Shapovalov, H. Metiu, *J. Catal.* **2007**, *245*, 205.
- [11] N. Mammen, S. Narasimhan, S. de Gironcoli, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2801.
- [12] D. Ricci, A. Bongiorno, G. Pacchioni, U. Landman, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 036106.
- [13] M. Sterrer, T. Risse, M. Heyde, H.-P. Rust, H.-J. Freund, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 206103.
- [14] a) H. Y. Kim, H. M. Lee, R. Ganesh, S. Pala, V. Shapovalov, H. Metiu, *J. Phys. Chem C* **2008**, *112*, 12398; b) R. Ganesh, S. Pala, H. Metiu, *J. Phys. Chem C* **2007**, *111*, 12715.
- [15] X. Shao, P. Myrach, N. Nilius, H.-J. Freund, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 8784.
- [16] a) M. Bäumer, H.-J. Freund, *Progr. Surf. Sci.* **1999**, *61*, 127; b) X. Lai, T. P. St Clair, M. Valden, D. W. Goodman, *Prog. Surf. Sci.* **1998**, *59*, 25.
- [17] The high-spin configuration becomes favorable for Mo ions in the CaO surface.
- [18] K. P. McKenna, A. L. Shluger, *Nature Mater.* **2008**, *7*, 859.
- [19] H.-M. Benia, P. Myrach, A. Gonchar, T. Risse, N. Nilius, H.-J. Freund, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 241415.
- [20] U. Martinez, L. Giordano, G. Pacchioni, *Chem. Phys. Chem.* **2010**, *11*, 412.
- [21] a) G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558; b) G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169.
- [22] J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [23] a) J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 8207; b) J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 219906.