

Einstellung der Gleichgewichtsform metallischer Nanopartikel durch Dotierung des Oxidträgers**

Xiang Shao, Stefano Prada, Livia Giordano,* Gianfranco Pacchioni, Niklas Nilus* und Hans-Joachim Freund

Die Dotierung von oxidischen Materialien eröffnet vielseitige Möglichkeiten, deren physikalischen und chemischen Eigenschaften zu modifizieren. Hier 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 bilden, werden auf dem dotierten Oxid nur flache, zweidimensionale (2D-)Inseln beobachtet. Die Veränderung der Partikelform wird auf einen Ladungstransfer aus den Mo-Fremdatomen in die Goldinseln zurückgeführt. Rastertunnelmikroskopische Messungen in Verbindung mit Dichtefunktionalrechnungen liefern einen detaillierten Einblick in den zugrunde liegenden Mechanismus.

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 Katalyseforschung. 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, und Kristallinität sowie ihren Ladungszustand zu optimieren. In der Goldkatalyse konnten z. B. nanoskopische und amorphe Partikel in geladenem Zustand als die aktiven Spezies identifiziert werden, während elektrisch neutrale Teilchen mit volumenartigen Eigenschaften chemisch inaktiv sind.^[1-4]

Die Möglichkeiten einer geometrischen und elektronischen Modifikation von Metallteilchen sind vielfältig. Durch das Einbringen bestimmter Bindungsplätze, z. B. Defekte^[4] und Hydroxygruppen,^[5] in die ursprünglich inerte Oxidoberfläche lassen sich Größe und Dichte der Partikel steuern. Ihr Ladungszustand resultiert aus elektronischen Wechselwir-

kungen mit dem oxidischen Träger, die sich ebenfalls beeinflussen lassen.^[6] In verschiedenen Experimenten konnte gezeigt werden, dass sich Metallteilchen in Gegenwart von Überschusselektronen im Oxid, z. B. lokalisiert an Sauerstofffehlstellen, negativ aufladen. Für ultradünne Oxidfilme 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.^[9-11] Das Einfügen von höherwertigen Atomen erzeugt hierbei Überschusselektronen, die ein negatives Aufladen der Metallteilchen begünstigen. Niederwertige Dotierungsmittel 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 Gegenwart von Fremdatomen führt ebenfalls zu einer geringeren Bildungsenergie von Defekten im Oxidmaterial, die ihrerseits als Bindungsplatz für die aufgebracht Metallatome fungieren und diese auf dem Träger stabilisieren.^[14] Während Dotierungseffekte in Metall-Oxid-Systemen rechnerisch bereits gut untersucht sind, ist die Zahl von wohldefinierten Experimenten auf einer atomaren Größenskala eher gering.

In der hier vorgestellten Arbeit wurde mithilfe der Rastertunnelmikroskopie (STM) 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. Das Vorhandensein von Mo-Atomen in der CaO-Matrix wurde mit Auger-Spektroskopie nachgewiesen (Abbildung 1 a). Während undotiertes 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. STM-Bilder dotierter CaO_{Mo}-Filme zeigen eine atomar flache, defektarme Oberfläche, bedeckt mit 20 nm großen Oxid-Terrassen (Abbildung 1 b). Die dominierenden Defektstrukturen sind Versetzungslinien, die aus dem Zusammenwachsen benachbarter Oxidinseln resultieren und die dabei entstehenden Verspannungen im Film abbauen.^[15] Dotierte Filme mit einer Mo-

[*] Dr. X. Shao, Dr. N. Nilus, H.-J. Freund
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4-6, 14195 Berlin (Deutschland)
E-Mail: nilus@fhi-berlin.mpg.de

S. Prada, Dr. L. Giordano, Dr. G. Pacchioni
Dipartimento di Scienza dei Materiali
Università di Milano-Bicocca
via Cozzi 53, 20125and (Italien)
E-Mail: livia.giordano@mater.unimib.it

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung innerhalb des Exzellenzclusters „Unicat“ und der Regione Lombardia für eine großzügige Bereitstellung von Computerressourcen.

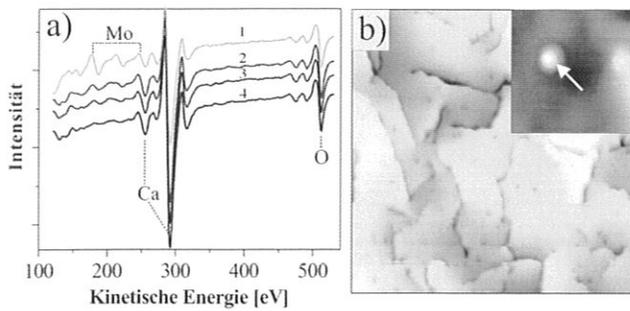


Abbildung 1. a) Auger-Spektren von reinen und dotierten CaO-Filmen (CaO bzw. CaO_{Mo}), wobei letztere mit unterschiedlich dicken Mo-freien Schichten abgedeckt wurden. Die obere Kurve zeigt ein Auger-Spektrum, gemessen nach direkter Mo-Abscheidung auf die Oxidoberfläche. 1. 60 ML CaO + 2 ML Mo; 2. 50 ML CaO_{Mo} + 10 ML Deckschicht; 3. 40 Lagen CaO_{Mo} + 20 ML Deckschicht; 4. 60 ML CaO (ML = Monolagen). b) STM-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 ($5 \times 5 \text{ nm}^2$).

freien Deckschicht von ungefähr zehn Lagen Dicke weisen keine zusätzlichen Oberflächendefekte auf. Diese Beobachtung lässt darauf schließen, 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 STM-Bildern detektiert, die auf das Vorhandensein einzelner Mo-Spezies in der Oberfläche schließen lassen (Abbildung 1 b, Einschub).

Das Aufbringen von nominell 0.7 Goldlagen bei Raumtemperatur führt zum Wachstum von kleinen Metallteilchen. Auf undotierten Filmen nukleieren diese entlang der CaO-Versetzungslinien und wachsen zu kompakten 3D-Aggregaten heran (Abbildung 2 a). Das geometrische Aspektverhältnis (Höhe/Durchmesser-Verhältnis) der Teilchen beträgt

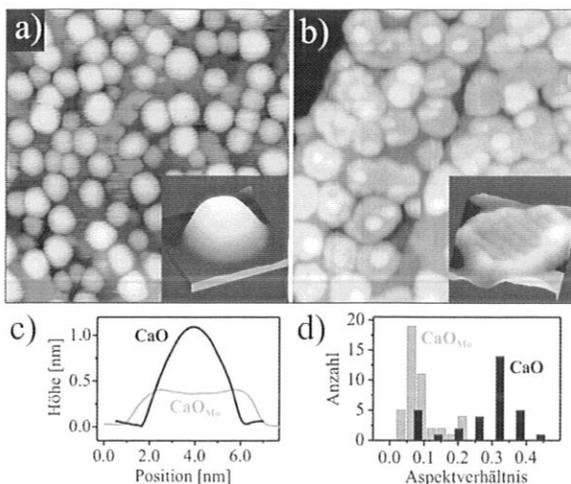


Abbildung 2. STM-Messungen von a) reinen und b) dotierten CaO-Filmen nach Aufbringen von nominell 0.7 Atomlagen Gold ($50 \times 50 \text{ nm}^2$). Die Einschübe zeigen charakteristische Goldteilchen für beide Fälle ($10 \times 10 \text{ nm}^2$). Die dazugehörigen Höhenprofile der Partikel sind in (c)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

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 (Abbildung 2 b). Die Mehrzahl der Inseln hat eine hexagonale Grundfläche, was auf eine Wachstumsrichtung entlang $\text{Au}[111]$ hindeutet. Diese Annahme wird durch die Beobachtung eines regelmäßigen Streifenmusters auf der Inseloberfläche bestätigt, das sich als Moiréstruktur aus dem quadratischen CaO- und dem hexagonalen $\text{Au}(111)$ -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 einlagigen Inseln heran – ein klarer Hinweis auf die modifizierte Au-CaO-Wechselwirkung in Gegenwart der Mo-Fremdatome.

Einblick in das Wachstum von Gold auf dotiertem CaO liefern DFT-Rechnungen an einer fünflagigen $\text{CaO}(001)$ -Schicht, in der ein einziges Ca^{2+} -Ion durch Mo ersetzt wurde. Die meisten Rechnungen wurden mit dem PBE-Funktional durchgeführt und nur punktwise mit dem zuverlässigeren HSE-Hybridfunktional verifiziert. Auf undotierten CaO-Oberflächen bindet ein Goldatom mit 1.35 eV an einen Sauerstoffplatz (Abbildung 3). Die Bindungsstärke wächst auf das Dreifache dieses Wertes an, sobald ein Mo-Ion in die CaO-Schicht eingefügt wird. Interessanterweise werden die

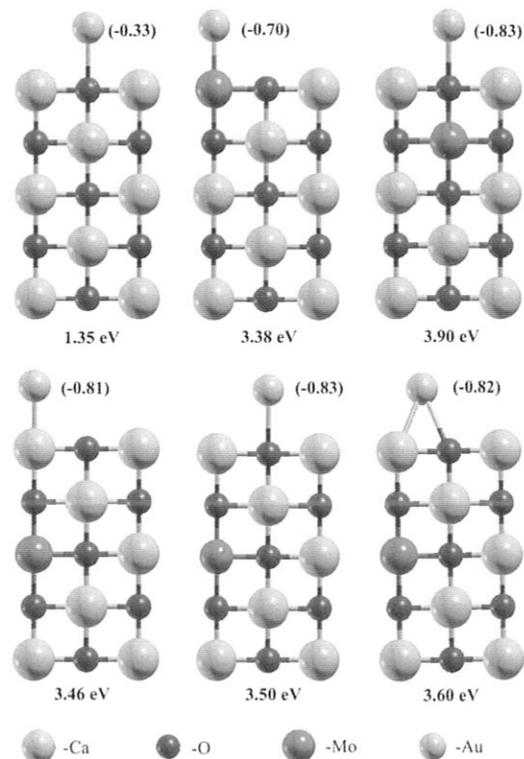


Abbildung 3. Bindungsenergien und Bader-Ladungen (in Klammern) von Goldatomen auf CaO-Schichten mit einem Mo-Fremdatom in verschiedenen Positionen. Die Rechnungen wurden mit dem PBE-Funktional durchgeführt.

höchsten Wechselwirkungsstärken beobachtet, wenn sich Mo nicht in der Oberfläche, sondern in tieferen Lagen des Oxides befindet, was eindeutig auf eine nichtlokale Wechselwirkung zwischen Au und Mo schließen lässt. 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-4d-Schale. Laut Hybrid-HSE-Rechnungen ist der Mo-Grundzustand im CaO-Gitter ein $(t_{2g})^4(e_g)^0$ -Low-Spin-Zustand, während der erste angeregte Zustand bei 0.5 eV höherer Energie eine High-Spin- $(t_{2g})^3(e_g)^1$ -Konfiguration aufweist.^[17] Dieses Ergebnis wird von PBE-Rechnungen bestätigt, nur dass die e_g -artigen 4d-Zustände von Mo jetzt mit dem CaO-Leitungsband überlappen, was auf die generelle Verkleinerung von gerechneten Bandlücken mit diesem Funktional zurückzuführen ist (Abbildung 4a). Leitfähigkeitsmessungen mit dem

ein Elektron abgibt, sobald geeignete Elektronenakzeptoren vorhanden sind. Geeignete Akzeptorzustände werden beispielsweise durch Strukturdefekte im Oxid^[18,19] oder Adsorbate mit hoher Elektronenaffinität bereitgestellt. Während kein Elektronenübergang in Defektzustände nachgewiesen werden kann, geben Rechnungen klare Hinweise auf einen Ladungstransfer in die aufgebracht Goldatome: Sie zeigen, dass Au auf undotiertem CaO ladungsneutral bindet, d. h. sein 6s-Orbital, ähnlich wie in einem Gasphasenatom, halbgefüllt bleibt (Abbildung 4a). Auf dotiertem CaO verschiebt sich das 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 Spinmoments eines adsorbierten Goldatoms sichtbar (Abbildungen 3 und 4a). Gleichzeitig wird die Oxidation des Mo-Fremdatoms beobachtet, das 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, die durch eine polaronische Verzerrung des Oxidgitters weiter stabilisiert wird.^[7,20] Die Bindungsstärke an der Grenzfläche führt ihrerseits zur Bildung 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 nichtlokale Charakter dieses Ladungsübergangs erklärt auch, warum 2D-Goldinseln beobachtet werden, selbst wenn das dotierte CaO durch eine dünne, Mo-freie Schicht abgedeckt ist.

Wir haben hier 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 negativ 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 demonstriert, dass bereits kleine Konzentrationen ausreichen, um die morphologischen und damit die chemischen Eigenschaften von Metall-Oxid-Systemen grundlegend zu verändern.

Experimentelles und Methoden:

CaO-Schichten von 60 Lagen Dicke wurden durch Abscheidung von Ca-Atomen aus der Gasphase bei einem Sauerstoff-Hintergrunddruck von 5×10^{-7} mbar hergestellt. Als Substrat fungierte ein wohlpräparierter und atomar flacher Mo(001)-Einkristall. Durch Heizen der anfänglich amorphen Oxidschichten auf 1000 K bildeten sich

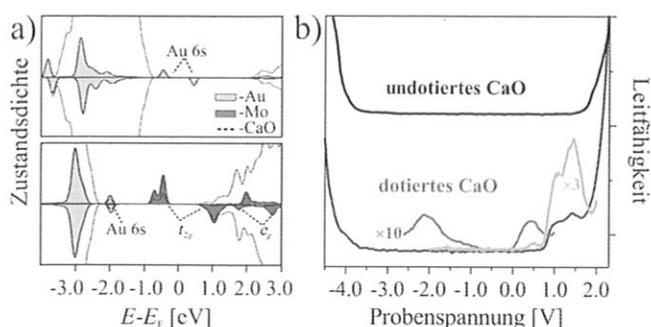


Abbildung 4. a) Partielle Zustandsdichten, projiziert auf die CaO-, Au- und Mo-Zustände für undotiertes (oben) und Mo-dotiertes CaO (unten) in Gegenwart eines Goldatoms. b) STM-Leitfähigkeitsmessungen an dotierten und undotierten Filmen mit acht Lagen Dicke ohne Goldatome auf der Oberfläche. Die Mo-induzierten Zustände in der CaO-Bandlücke sind sowohl in den Rechnungen als auch im Experiment zu erkennen.

STM an acht Lagen dicken CaO_{Mo} -Filmen zeigen ebenfalls diskrete Zustände in der Bandlücke des Oxides, die mit den erwarteten 4d-Orbitalen der Mo-Fremdatome kompatibel sind (Abbildung 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

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 mithilfe 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, besonders 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 ($2 \times 2 \times 2$)-Elementarzelle berechnet, während die Goldadsorption an einer fünfblättrigen CaO(001)-Schicht mit einer (3×3)-Oberflächenelementarzelle untersucht wurde. Die elektronischen Eigenschaften des Systems wurden mithilfe eines ($2 \times 2 \times 1$)-Punktgitters von k -Vektoren bestimmt.

- [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.* **2006**, *118*, 8064; *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.* **2011**, *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, *Prog. Surf. Sci.* **1999**, *61*, 127; b) X. Lai, T. P. St Clair, M. Valden, D. W. Goodman, *Prog. Surf. Sci.* **1998**, *59*, 25.
- [17] Die High-Spin-Konfiguration wird günstig für Mo-Ionen in der CaO-Oberfläche.
- [18] K. P. McKenna, A. L. Shluger, *Nat. 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, *ChemPhysChem* **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.