

DOI: 10.1002/ange.200602670

Synthese und Struktur eines ultradünnen Alumosilicatfilms**

*Dario Stacchiola, Sarp Kaya, Jonas Weissenrieder,
Helmut Kühlenbeck, Shamil Shaikhutdinov,*
Hans-Joachim Freund, Marek Sierka,
Tanya Kumanova Todorova und Joachim Sauer*

Lehrbücher der anorganischen Chemie definieren Alumosilicate als Silicate, in denen einige Si^{4+} -Ionen durch Al^{3+} -Ionen ersetzt sind. Die durch den Austausch entstandene Überschussladung wird von H^+ oder Alkalimetallkationen ausgeglichen. Zeolithe sind wichtige mikroporöse Alumosilicate, deren zahlreiche Anwendungen von der Katalyse über Adsorber bis hin zum Einsatz in der Landwirtschaft und als Baustoffe reichen.^[1] Sowohl experimentelle als auch theoretische Studien, insbesondere eine exakte Strukturbestimmung der Zentren, werden oft durch die komplexe Struktur der Zeolithe erschwert.^[2] Die Herausforderung dabei ist, Verfahren zu Oberflächenanalyse zu entwickeln, um den Mechanismus der katalytischen Reaktionen von Zeolithen auf atomarer Ebene aufzuklären. Da Al-Si-Oxide elektrische Isolatoren sind, kann dieser Ansatz nur dann erfolgreich sein, wenn er auf dünne Filme auf leitenden Metallsubstraten angewandt wird; dies wurde schon für viele binäre Oxide demonstriert (unter anderem für Aluminium-, Silicium-, Magnesium- und Eisenoxide; siehe die Übersichten in Lit. [3–6]). Dünne Zeolithfilme werden gegenwärtig in der Membrantechnologie,^[7] in der chemischen Sensorik^[8] und in optoelektronischen Funktionseinheiten^[9] eingesetzt.

Hier berichten wir über die Herstellung geordneter ultradünner Alumosilicatfilme auf einem Metallsubstrat. Die atomare Struktur dieser Filme wurde mithilfe von Rastertunnelmikroskopie (STM), IR-Spektroskopie (IRAS) und Photoelektronenspektroskopie (PES) mit Synchrotronstrahlung

bestimmt und mit Methoden der Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechnet. Dieser Ansatz kann für die Präparation von dünnen Zeolithfilmen als Modellsysteme für atomistische Studien von Zeolithoberflächen weiterentwickelt werden.

Wir haben gezeigt, dass ein geordneter dünner Siliciumoxidfilm, der aus einem zweidimensionalen Netz eckenverknüpfter $\{\text{SiO}_4\}$ -Tetraeder besteht, auf einem Mo(112)-Substrat präpariert werden kann. Ein Sauerstoffatom bindet dabei an das Mo-Substrat.^[10–13] Nach der Abscheidung von Aluminium auf dem Siliciumoxidfilm und wiederholtem Vakuumtempern lag Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)-Messungen zufolge das Silicium teilweise reduziert vor. Diese sequenzielle Präparation zerstörte die Fernordnung des ursprünglichen Films, wie durch Niederenergie-Elektronenbeugung (low-energy electron diffraction, LEED) gezeigt wurde. Die STM-Untersuchung dieser Proben ergab eine raue Oberfläche, die als SiO_2 -Film mit eingebetteten Aluminiumoxid-Nanoteilchen interpretiert wurden. Dies entspricht den Ergebnissen von Gründling et al.,^[14] die ungeordnete $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Mischoxidfilme durch Vakuumtempern von Aluminium auf einem ungefähr 3 nm dicken Siliciumoxidfilm auf Mo(100) erhielten. Um das Vermischen im Film zu erleichtern, haben wir Al und Si gemeinsam auf eine O/Mo(112)-Oberfläche in Gegenwart von Sauerstoff abgeschieden (siehe *Experimentelles*). Beim nachfolgenden Tempern wurde die Temperatur schrittweise erhöht, bis der Film in der LEED-Analyse eine geordnete Struktur zeigte.

Nach dem Tempern der Filme mit geringem Al/Si-Verhältnis (unter 0.2) bei 1100 K wurde in LEED-Messungen ein deutliches $c(2 \times 2)$ -Mo(112)-Muster beobachtet, das demjenigen des reinen SiO_2 -Films ähnlich ist. Die XPS-Studien dieser Filme zeigten, dass die Si- und Al-Atome vollständig oxidiert sind.

In den STM-Bildern der Mischoxidfilme sind atomare Terrassen zu sehen, an deren Kanten nur wenige Nanoteilchen lokalisiert werden können (Abbildung 1 a). Hochauflösende Bilder (Abbildung 1 b) bestätigen die gleiche Wabenstruktur und gegenphasige Domänengrenzen, wie sie schon für die Siliciumoxidfilme berichtet wurden.^[11,12] Allerdings waren auf den Alumosilicatfilmen zahlreiche helle Stellen zu erkennen; hier ist die Oberfläche um etwa 0.2 Å höher als an den benachbarten Stufen. Die Dichte dieser Stellen korreliert gut mit der durch XPS ermittelten Al-Flächenkonzentration, und ihre Lage weist auf eine zufällige Verteilung der Al-Atome im Film hin. Die Stufen werden entlang derjenigen Haupttrichtung des Siliciumoxidgitters leicht gestreckt, die mit der $[\bar{1}\bar{1}1]$ -Richtung der Mo(112)-Oberfläche zusammenfällt. Zusätzliche Ergebnisse belegten, dass dies kein Artefakt der Tunnelspitze ist.

Auf der Grundlage dieser LEED- und STM-Ergebnisse schlagen wir als Struktur des Alumosilicatfilms ein zweidimensionales Netz von eckenverknüpften $\{\text{SiO}_4\}$ -Tetraedern vor, in dem einige Si^{4+} -Ionen durch Al^{3+} ersetzt sind. Die von den Al^{3+} -Ionen eingeführten Ladungsdefekte müssen ausgeglichen werden. In Alumosilicat-Volumenphasen wird dies durch Einbau von H^+ oder Alkalimetallkationen erreicht. Alkalimetalle sind während der Filmpräparation nicht vorhanden und H^+ war weder schwingungs- noch elektronenspektroskopisch nachweisbar. Allerdings kann die zusätzliche

[*] Dr. D. Stacchiola, S. Kaya, Dr. J. Weissenrieder, Dr. H. Kühlenbeck, Dr. S. Shaikhutdinov, Prof. H.-J. Freund
Abteilung Chemische Physik
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, Berlin 14195 (Deutschland)
Fax: (+49) 30-84134105
E-Mail: shaikhutdinov@fhi-berlin.mpg.de
Homepage: <http://www.fhi-berlin.mpg.de/cp>
Dr. M. Sierka, T. K. Todorova, Prof. J. Sauer
Humboldt-Universität zu Berlin
Institut für Chemie
Unter den Linden 6, Berlin 10099 (Deutschland)

[**] Wir bedanken uns für die finanzielle Unterstützung durch den Fonds der Chemischen Industrie und das EU-Projekt GSOMEN. D.S. und J.W. danken der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für die Stipendien. T.K.T. und S.K. bedanken sich bei der Internationalen Max Planck Research School „Complex Surfaces in Materials Science“. Wir danken auch dem Norddeutschen Verbund für Hoch- und Höchstleistungsrechnen (HLRN) für die Bereitstellung der Rechenzeit.

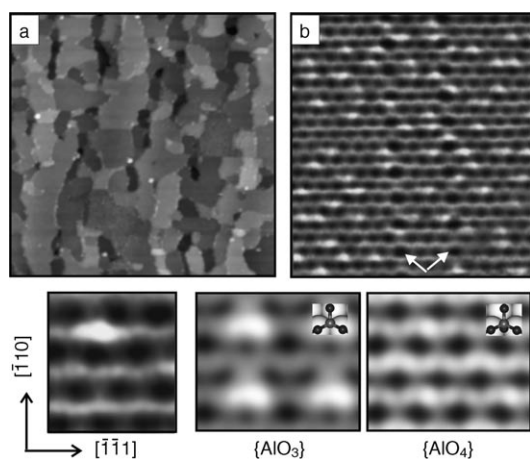


Abbildung 1. STM-Bilder eines Alumosilicatfilms ($\text{Al/Si} \approx 1:5$) auf $\text{Mo}(112)$. Größen- und Tunnelparameter: a) $100 \times 100 \text{ nm}^2$, $V_s = 1.6 \text{ V}$, $I = 0.2 \text{ nA}$, b) $8 \times 6 \text{ nm}^2$, $V_s = 1.2 \text{ V}$, $I = 0.3 \text{ nA}$. Die Pfeile zeigen die gegenphasigen Domänengrenzen entlang der $\text{Mo}[110]$ -Richtung. Im unteren Bildteil sind simulierte STM-Bilder für die $\{\text{AlO}_3\}$ - und $\{\text{AlO}_4\}$ -Modelle mit einem vergrößerten Ausschnitt des experimentellen Bilds (b) verglichen. Die $\{\text{AlO}_3\}$ - und $\{\text{AlO}_4\}$ -Einheiten sind den simulierten STM-Bildern überlagert.

Ladung in dünnen Filmen leicht vom Elektronenvorrat des Metallsubstrats kompensiert werden. In diesem $\{\text{AlO}_4\}$ -Modell (Abbildung 2) binden die Al^{3+} -Ionen an vier Sauerstoffatome wie Si im reinen Siliciumoxidfilm.

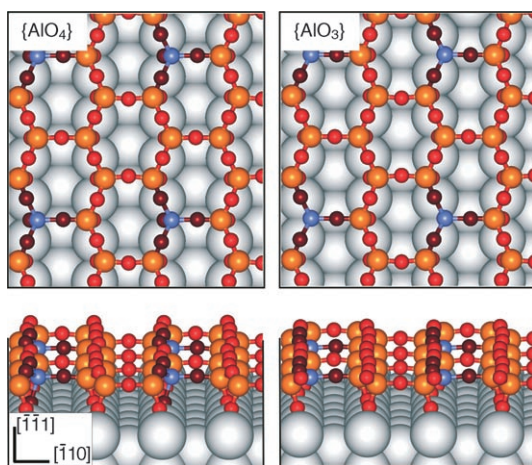


Abbildung 2. Aufsichten und Perspektivansichten des $\{\text{AlO}_4\}$ - und des $\{\text{AlO}_3\}$ -Modells für Alumosilicatfilme auf $\text{Mo}(112)$.

Es ist andererseits auch möglich, dass die Al-Atome im Film nur an die drei O-Atome in der obersten Schicht binden, aber nicht an die Sauerstoffatome der Grenzfläche ($\{\text{AlO}_3\}$ -Modell, Abbildung 2).

Diese beiden Modelle wurden mit DFT für eine (4×2) -Oberflächenelementarzelle untersucht, in der eines der acht Si-Atome durch Al ersetzt wurde. Daraus ergab sich die Zusammensetzung $\text{AlSi}_7\text{O}_{20}$ für das $\{\text{AlO}_4\}$ -Modell und $\text{AlSi}_7\text{O}_{19}$ für das $\{\text{AlO}_3\}$ -Modell. Beide Modellspezies waren thermodynamisch stabil.^[15]

Für Abbildung 1b wurden die STM-Parameter so gewählt, dass die Sauerstoffatome in der obersten Schicht als Aufhellungen zu erkennen sind.^[11,12] In den simulierten Bildern für die DFT-optimierten Strukturen für das $\{\text{AlO}_4\}$ - wie auch das $\{\text{AlO}_3\}$ -Modell erscheinen die an Al gebundenen Oberflächen-Sauerstoffatome heller als an Si gebundenes O, da sie eine höhere Korrugationsamplitude aufweisen (Abbildung 1). Wegen der stärkeren Relaxation aufgrund des fehlenden Sauerstoffatoms, mit dem Al an das Substrat bindet, ist dieser Effekt für das $\{\text{AlO}_3\}$ -Modell stärker ausgeprägt. Der Vergleich zwischen experimentellen und simulierten STM-Bildern spricht deshalb für das $\{\text{AlO}_3\}$ -Modell.

Weitere Unterstützung erhält das $\{\text{AlO}_3\}$ -Modell durch die Analyse des hochaufgelösten PE-Spektrums (Abbildung 3). Der O1s-Bereich der Alumosilicat- und Silicium-

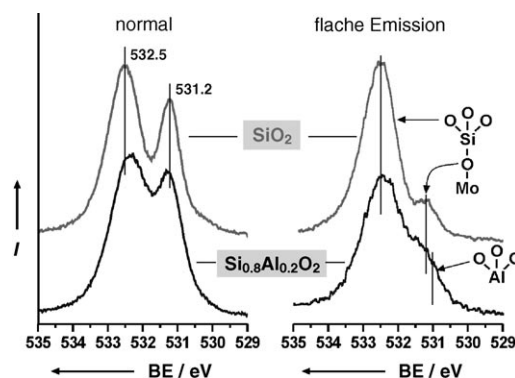


Abbildung 3. O1s-Region der PE-Spektren des Siliciumoxid- und Alumosilicatfilms ($\text{Al/Si} \approx 1:5$) bei normaler und flacher Emission.

oxidfilme, der viel besser aufgelöst ist als bei Anwendung von konventioneller XPS,^[11–13] zeigt deutlich zwei charakteristische Strukturen, die den Sauerstoffspezies der obersten Sauerstoffschicht (bei 532.5 eV) und der an das Mo-Substrat gebundenen Grenzflächen-Sauerstoffschicht (bei 531.2 eV) zugeordnet werden.^[11] Das Signal bei niedriger Bindungsenergie (BE) wird stark abgeschwächt, wenn bei flachem Emissionswinkel gemessen wird, wodurch bestätigt wird, dass sich diese Spezies unterhalb der Oberfläche befindet. Das Vorliegen der Grenzflächen-Sauerstoffatome zeigt sich auch in einem hochaufgelösten Signal bei 228.2 eV in der Mo3d-Region (zusätzlich zum Peak für metallisches Mo bei 228.0 eV), das den teilweise oxidierten Mo-Oberflächenatomen zugeordnet wird (nicht gezeigt).

Als Folge der Gegenwart von ca. 20 Mol-% Al im Siliciumoxidfilm verbreitern sich die Signale in den Spektren, da die Sauerstoffatome in unterschiedlichen Umgebungen vorliegen (z. B. an sowohl Si- als auch Al-Atome gebunden). Unsere DFT-Rechnungen haben ergeben, dass O-Atome in einer Si-O-Al-Gruppe eine BE um 531 eV aufweisen, sodass ihr Signal mit dem Signal für die Grenzflächen-Sauerstoffatome (Si-O-Mo) überlagert. Infolgedessen wird im Vergleich zu einem reinen Siliciumoxidfilm insbesondere die Intensität des Signals bei niedriger BE erhöht. Weil sich die Al-gebundenen Sauerstoffatome in der oberen Schicht des Filmes befinden, ist das Signal bei flachem Emissionswinkel weniger

abgeschwächt. Die Al-O-Mo-Spezies im $\{\text{AlO}_4\}$ -Modell würden, entsprechend unseren Rechnungen, zu einem Signal um 530 eV führen, das experimentell nicht beobachtet wird. Deswegen favorisieren unsere PES-Ergebnisse ebenfalls das $\{\text{AlO}_3\}$ -Modell.

Abbildung 4 zeigt die IR-Spektren von Siliciumoxid- und Alumosilicatfilmen sowie die berechneten Frequenzen für das $\{\text{AlO}_3\}$ -Modell. Es gilt zu beachten, dass nur die

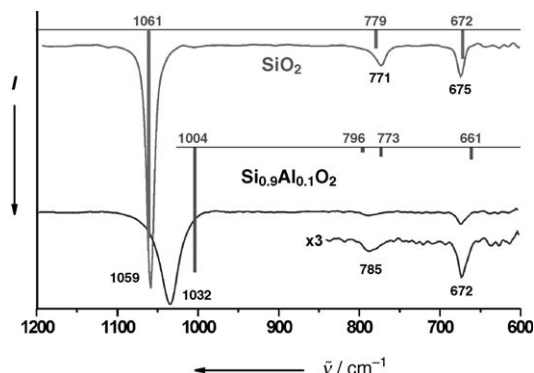


Abbildung 4. IRA-Spektren eines reinen Siliciumoxidfilms und eines Alumosilicatfilms ($\text{Al}/\text{Si} \approx 1:9$). Die Balken zeigen die berechneten Frequenzen für das $\{\text{AlO}_3\}$ -Modell; die Balkenhöhe ist proportional zur Signalintensität.

Schwingungen, die ein dynamisches Dipolmoment mit einer Komponente senkrecht zur Oberfläche aufweisen, im IRA-Spektrum nachgewiesen werden können, da sich der Film auf einem Metallsubstrat befindet. Die Hauptlinie, die beim Siliciumoxidfilm bei 1059 cm^{-1} erscheint, ist beim Alumosilicatfilm stark verbreitert und liegt bei 1032 cm^{-1} . Dieses Signal stammt von der asymmetrischen Si-O-Mo-Valenzschwingung^[11,12] und wird deswegen durch die Al-Si-Substitution stark beeinflusst. Die Linienverbreiterung gegenüber dem Spektrum für reines Siliciumoxid ist konsistent mit der weniger geordneten Struktur des Alumosilicatfilms. Die schwachen IR-Banden für die symmetrischen Streck- und Deformationsmodi (bei ca. 770 und 675 cm^{-1}) sind ebenfalls verschoben.

Für den Alumosilicatfilm ist die Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Frequenzen etwas schlechter als für den Siliciumoxidfilm. Diese Diskrepanz kann zum Teil dadurch erklärt werden, dass in den Rechnungen eine relativ kleine (4×2)-Elementarzelle genutzt wurde, deren Fortsetzung eine geordnete Überstruktur ergibt, wohingegen die Al-Ionen in Wirklichkeit zufällig verteilt sind. Trotzdem zeigen die Rechnungen die korrekte Tendenz bei der Verschiebung der Hauptbande und sagen in Übereinstimmung mit den Experimenten auch die Aufspaltung des Signals bei ca. 770 cm^{-1} voraus.

Die Herstellung eines geordneten Alumosilicatfilms auf einem Metallsubstrat gelang durch Abscheidung von Al und Si auf ein Mo(112)-Substrat in Gegenwart von Sauerstoff und wiederholtes Vakuumtempern. Experimentelle Ergebnisse und Rechnungen zeigen, dass in Alumosilicatfilmen mit niedrigem Al-Gehalt Si-Atome teilweise durch Al-Atome

ersetzt sind, wodurch ein zweidimensionales Netzwerk aus eckenverknüpften $\{\text{AlO}_3\}$ - und $\{\text{SiO}_4\}$ -Einheiten entsteht.

Experimentelles

Die Experimente wurden in einer Ultrahochvakuum(UHV)-Kammer mit LEED-, XPS-, IRAS- und STM-Analysemöglichkeiten ausgeführt (Basisdruck 2×10^{-10} mbar). Die Alumosilicatfilme wurden in ähnlicher Weise präpariert, wie es für die Siliciumoxidfilme beschrieben wurde.^[11,12] Al wurde gemeinsam mit Si auf die O-p-(2×3)-Mo(112)-Oberfläche bei ca. 900 K in 5×10^{-8} mbar O_2 abgeschieden. Bei unterschiedlichen Al/Si-Verhältnissen entsprachen die Gesamt mengen an Al und Si jeweils etwas mehr als einer Monolage (bezogen auf Mo(112)). Das Mischoxid wurde dann im Vakuum 5 min bei 1100 K getempert. Die PES-Messungen mit Synchrotronstrahlung wurden in einer anderen UHV-Kammer bei BESSY II (Strahlrohr UE52-PGM1) mit einem Scienta-R4000-Analysator gemacht (Energieauflösung unter 200 meV).

Für die DFT-Rechnungen wurden Methoden verwendet, die bereits in vorangegangenen Publikationen beschrieben wurden.^[11-13] Es wurde das Ab-initio-Simulationsprogramm VASP^[16,17] eingesetzt und das Perdew-Wang(PW91)^[18]-Austauschkorrelationsfunktional sowie die Projector-augmented-wave(PAW)-Methode ausgewählt.^[19,20]

Der Basissatz bestand aus ebenen Wellen bis zu einer kinetischen Energie von 400 eV und für die k -Punkte wurde ein ($4 \times 4 \times 1$)-Monkhorst-Pack-Gitter^[21] verwendet. Zur Berechnung der Schwingungsspektren wurde eine Finite-Differenzen-Methode eingesetzt. Die Intensitäten wurden aus den Ableitungen der Dipolmomentkomponente vertikal zur Oberfläche bestimmt. Um systematische DFT-Fehler auszugleichen, skalierten wir die berechneten Frequenzen mit einem empirischen Faktor von 1.0312 .^[11,22] Die Bindungsenergien der Rumpfelektronen einschließlich der Endzustandseinflüsse wurden mit einer modifizierten PAW-Methode berechnet. Die STM-Bilder wurden aus der selbstkonsistenten Ladungsdichte mit der Tersoff-Hamann-Methode simuliert.^[23]

Eingegangen am 5. Juli 2006,

veränderte Fassung am 17. August 2006

Online veröffentlicht am 19. Oktober 2006

Stichwörter: Alumosilicate · Dünne Filme · Mischoxide · Zeolithe

- [1] *Introduction to Zeolite Science and Practice (Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 137)*, (Hrsg.: H. Van Bekkum, P. A. Jacobs, E. M. Flanigen, J. C. Jansen), Elsevier, Amsterdam, **2001**.
- [2] M. Sierka, J. Sauer, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 1603.
- [3] M. Bäumer, H.-J. Freund, *Prog. Surf. Sci.* **1999**, *61*, 127.
- [4] S. Chambers, *Surf. Sci. Rep.* **2000**, *39*, 105.
- [5] S. Wendt, Y. D. Kim, D. W. Goodman, *Prog. Surf. Sci.* **2003**, *74*, 141.
- [6] W. Weiss, W. Ranke, *Prog. Surf. Sci.* **2002**, *70*, 1.
- [7] J. Choi, S. Ghosh, Z. Lai, M. Tsapatsis, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1172; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1154.
- [8] J. Coronas, J. Santamaria, *Top. Catal.* **2004**, *29*, 29.
- [9] G. Shu, J. Liu, A. S. T. Chiang, R. W. Thompson, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 185.
- [10] T. Schroeder, M. Adelt, B. Richter, M. Naschitzki, J. B. Giorgi, M. Bäumer, H.-J. Freund, *Surf. Rev. Lett.* **2000**, *7*, 7.
- [11] J. Weissenrieder, S. Kaya, J. L. Lu, H. J. Gao, S. Shaikhutdinov, H. J. Freund, M. Sierka, T. K. Todorova, J. Sauer, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 076103.

- [12] T. K. Todorova, M. Sierka, J. Sauer, S. Kaya, J. Weissenrieder, J.-L. Lu, H.-J. Gao, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 165414.
- [13] M. Sierka, T. K. Todorova, S. Kaya, D. Stacchiola, J. Weissenrieder, J.-L. Lu, H.-J. Gao, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, J. Sauer, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *424*, 115.
- [14] C. Gründling, J. A. Lercher, D. W. Goodman, *Surf. Sci.* **1994**, *318*, 97.
- [15] Wegen des unterschiedlichen chemischen Aufbaus kann die relative Stabilität der Modelle vom Sauerstoff-Partialdruck abhängen. Eine vollständige DFT-Analyse wird in zukünftigen Publikationen vorgestellt werden.
- [16] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15.
- [17] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169.
- [18] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 6671.
- [19] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953.
- [20] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758.
- [21] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188.
- [22] A. P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502.
- [23] J. Tersoff, D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **1985**, *31*, 805.