

Clusterverbindungen

**Thermodynamisch kontrollierte
Selbstorganisation von zweidimensionalen
Oxid-Nanostrukturen****Johannes Schoiswohl, Svetlozar Surnev, Michael Sock,
Michael G. Ramsey, Georg Kresse und Falko P. Netzer*

Die Selbstorganisation von Molekülen oder kleinen Clustern, d. h. die spontane Anordnung von atomaren oder molekularen Bausteinen unter Gleichgewichtsbedingungen, ist eine zukunftssträchtige Strategie zur „Bottom-up“-Fertigung von definierten nanometrischen Strukturen mit potenziellen Anwendungen in vielen Bereichen der Nanotechnologie.^[1] Dass komplexe supramolekulare Strukturen aus organischen molekularen Bausteinen durch Selbstorganisation aufgebaut werden können, wurde kürzlich gezeigt.^[2,3] Hier untersuchen wir die Möglichkeit, nanoskalige Oxidmaterialien auf Oberflächen in niedriger Dimensionalität mithilfe eines chemisch gesteuerten Selbstorganisationsprozesses aus Oxidclustern herzustellen. Im Unterschied zur sonst üblichen molekularen Selbstorganisation, bei der die Bauelemente direkt aus der Gasphase abgeschieden werden, bilden sich die Oxidcluster, mit einer neuartigen und einheitlichen Stöchiometrie und Struktur, spontan auf einer Metalloberfläche. Die Cluster können dann durch Einstellen des chemischen Potentials des Sauerstoffs zu unterschiedlichen zweidimensionalen Oxidstrukturen zusammengefügt werden. Dies ermöglicht den steuerbaren Aufbau von Oxidnanostrukturen auf einer Me-

taloberfläche. Der Prozess wird hier am Beispiel der Bildung und anschließenden Selbstorganisation von planaren $[V_6O_{12}]$ -Clustern vorgestellt. Die Selbstorganisation von Vanadiumoxid wurde in situ im Ultrahochvakuum (UHV) auf einer Rh(111)-Oberfläche mithilfe der Rastertunnelmikroskopie (STM) auf atomarem Niveau verfolgt. Die Herstellung von ultradünnen Vanadiumoxidschichten ist von kommerziellem Interesse, z. B. für Monolagenkatalysatoren, Beschichtungssysteme und optische Bauelemente.^[4]

Die $[V_6O_{12}]$ -Cluster bilden sich spontan auf einer Rh(111)-Oberfläche nach Aufdampfen von metallischen Vanadium-Atomen im Submonolagen-Bedeckungsbereich und bei geeigneter Temperatur sowie hinreichend oxidierenden Bedingungen (Abbildung 1a). Diese Cluster bilden eine

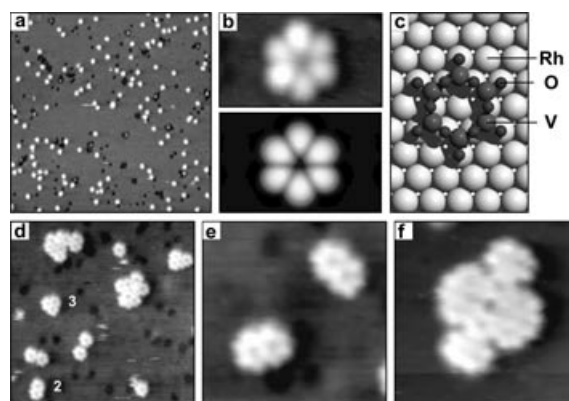


Abbildung 1. a) Einzelne $[V_6O_{12}]$ -Cluster ($470 \times 470 \text{ \AA}^2$; Tunnelspannung $U = +2 \text{ V}$, Tunnelstrom $I = 0.2 \text{ nA}$). b) Oben: hochauflösendes STM-Bild eines $[V_6O_{12}]$ -Clusters ($22 \times 13 \text{ \AA}^2$, $U = +0.5 \text{ V}$, $I = 0.1 \text{ nA}$); unten: simuliertes STM-Bild (DFT-Rechnungen). c) DFT-Strukturmodell des planaren $[V_6O_{12}]$ -Clusters auf Rh(111). d–f) Kondensation von $[V_6O_{12}]$ -Clustern bei erhöhter Temperatur ($100\text{--}110^\circ\text{C}$) zu Dimeren und Trimeren (d, e) und größeren Aggregaten (f). d) $155 \times 140 \text{ \AA}^2$, $U = +1 \text{ V}$, $I = 0.1 \text{ nA}$; e) $50 \times 50 \text{ \AA}^2$, $U = +1 \text{ V}$, $I = 0.1 \text{ nA}$; f) $60 \times 60 \text{ \AA}^2$, $U = +1 \text{ V}$, $I = 0.1 \text{ nA}$.

einzigartige und neue Form von „Oxidmolekülen“ mit planarer hexagonaler Struktur (Abbildung 1b). Sie werden durch die Wechselwirkung mit der Rh-Oberfläche stabilisiert und sind in der Gasphase instabil.^[5] Durch Ab-initio-DFT-Rechnungen^[6–9] konnten die Stöchiometrie und die Geometrie dieser sternförmigen Strukturen aufgeklärt werden: Die „Sterne“ bestehen aus sechs V-Atomen, die jeweils an drei Rh-Oberflächenatome koordiniert sind. Die V-Atome sind durch verbrückende Sauerstoffatome miteinander verbunden; ein weiteres O-Atom, das über einem Rh-Oberflächenatom positioniert ist, ist an jedes V-Atom gebunden, woraus eine V_6O_{12} -Stöchiometrie mit einer formalen Oxidationsstufe V^{IV} resultiert. Die simulierten STM-Bilder (Abbildung 1b, unten) stimmen mit den experimentellen STM-Bildern überein und bestätigen somit das vorgeschlagene Modell.

Die $[V_6O_{12}]$ -Cluster werden im UHV bei erhöhter Temperatur ($\approx 100^\circ\text{C}$) mobil und diffundieren über die Rh(111)-Oberfläche.^[5] Sie kondensieren zu metastabilen Dimeren und Trimeren, die für gewisse Zeitspannen kinetisch stabilisiert sind, aber dann wieder zerfallen. Abbildung 1d zeigt eine

[*] J. Schoiswohl, Prof. Dr. S. Surnev, M. Sock, Prof. Dr. M. G. Ramsey, Prof. Dr. F. P. Netzer
Institut für Experimentalphysik
Karl-Franzens-Universität Graz
8010 Graz (Österreich)
Fax: (+43) 316-380-9816
E-mail: falko.netzer@uni-graz.at

Prof. Dr. G. Kresse
Institut für Materialphysik
Universität Wien
1090 Wien (Österreich)

[**] Diese Arbeit wurde unterstützt vom österreichischen Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (FWF) und dem Doktorandenprogramm der Österreichischen Akademie der Wissenschaften (DOC).

STM-Momentaufnahme eines Ausschnitts der sternbedeckten Oberfläche bei 110 °C; zu erkennen sind einzelne „Sterne“, Dimere (mit 2 gekennzeichnet), Trimere (mit 3 gekennzeichnet) und größere Cluster. Die Bildung dieser Cluster wird durch einen Reduktionsprozess angetrieben. Die Dimere z.B. bilden sich durch die Verbindung zweier „Sterne“ entlang einer gemeinsamen Seite, wobei sich die beiden Sechsecke zwei Vanadium-Atome teilen (Abbildung 1 e). Die formale Stöchiometrie ist $V_{10}O_{19}$, entsprechend einem etwas niedrigeren Oxidationszustand des Vanadiums im Vergleich zu den ursprünglichen „Einzelsternen“. Das STM-Bild in Abbildung 1 f wurde bei etwas stärker reduzierenden Bedingungen aufgenommen (leicht erhöhter Wasserstoffdruck). Hier sind die „Sterne“ zu einem größeren Oxidcluster kondensiert, der als Keim für die nachfolgend diskutierten Oxid-Nanoinseln betrachtet werden kann.

Unter reduzierenden Bedingungen ($p_{H_2} \approx 10^{-8}$ mbar, 250 °C Substrattemperatur) fügen sich die $[V_6O_{12}]$ -Cluster zu wohldefinierten monolagigen Vanadiumoxid-Inselstrukturen zusammen (Abbildung 2 a). Zwischen den Vanadium-

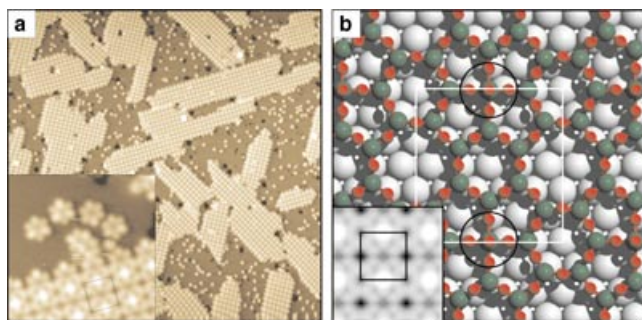


Abbildung 2. a) Selbstorganisation von $[V_6O_{12}]$ -Clustern zur rechteckigen Vanadiumoxidstruktur $(5 \times 3\sqrt{3})$ -rect bei reduzierenden Bedingungen ($1000 \times 1000 \text{ \AA}^2$, $U = +1.5 \text{ V}$, $I = 0.1 \text{ nA}$). Einschub: vergrößerter Ausschnitt einer Insel mit eingezeichneter Elementarzelle von $(5 \times 3\sqrt{3})$ -rect ($70 \times 70 \text{ \AA}^2$, $U = +0.5 \text{ V}$, $I = 0.1 \text{ nA}$). b) DFT-Strukturmodell der Phase $(5 \times 3\sqrt{3})$ -rect. Die Elementarzelle und $O_4V=O$ -Struktureinheiten sind weiß bzw. schwarz gekennzeichnet (V grün, O rot, Rh grau). Einschub: simuliertes STM-Bild.

oxidinseln sind nach wie vor viele helle Punkte erkennbar. Es handelt sich hierbei um „Stern“-Cluster, die noch nicht in die rechteckige Struktur eingebaut wurden. Das STM-Bild im Einschub der Abbildung 2 a zeigt die rechteckige $(5 \times 3\sqrt{3})$ -rect-Struktur bei stärkerer Vergrößerung und lässt die Details der Struktur sowie den Einbau der „Sterne“ in die Vanadiumoxidinseln erkennen. Der Aufbau der $(5 \times 3\sqrt{3})$ -rect-Struktur wurde durch DFT-Rechnungen und Messungen des Phononenspektrums untersucht.^[10] Das DFT-Strukturmodell ist in Abbildung 2 b gezeigt; im Einschub ist das auf diesem Modell basierende simulierte STM-Bild dargestellt. Es herrscht ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen den simulierten und den experimentellen STM-Bildern. Die Struktur entspricht einer Stöchiometrie von $V_{13}O_{21}$ pro Elementarzelle; diese enthält zwei um 30° verdrehte hexagonale $[V_6O_{12}]$ -Cluster, die wiederum über verbrückende Sauerstoffatome und eine $O_4V=O$ -Einheit (schwarzer Kreis in Abbildung 2 b) miteinander verbunden sind. Die $O_4V=O$ -Einheit

ist nicht im Widerspruch zur maximalen Oxidationsstufe der Vanadiumatome von V^V , da die vier verbrückenden Sauerstoffatome von den V-Atomen und den Rh-Substratatomenteilt werden. Die $(5 \times 3\sqrt{3})$ -rect-Struktur ist eine neuartige gemischtvalente Vanadiumoxidphase, die sich nur in Form einer Monolage bildet und nicht als stabile Volumenphase existiert. Ein Vergleich des hochaufgelösten STM-Bildes der $(5 \times 3\sqrt{3})$ -rect-Struktur im Einschub von Abbildung 2 a mit dem STM-Bild des Aggregates in Abbildung 1 f lässt erkennen, dass das Aggregat bereits die essenziellen Komponenten der $(5 \times 3\sqrt{3})$ -rect-Elementarzelle aufweist. Die Clusterinsel in Abbildung 1 f ist daher ein kritischer Keim der $(5 \times 3\sqrt{3})$ -rect-Struktur.

Unter oxidierenden Bedingungen ($p_{O_2} \approx 1 \times 10^{-8}$ mbar, $T = 250 \text{ °C}$) ordnen sich die $[V_6O_{12}]$ -Cluster zu einer anderen Struktur. Wie das STM-Bild in Abbildung 3 a zeigt, entstehen

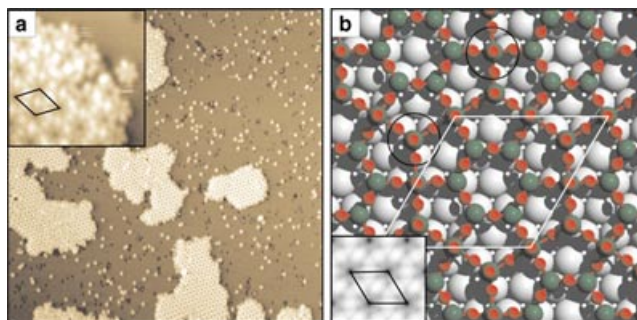


Abbildung 3. a) Selbstorganisation von $[V_6O_{12}]$ -Clustern zur (5×5) -Vanadiumoxidstruktur bei oxidierenden Bedingungen ($1000 \times 1000 \text{ \AA}^2$, $U = +2 \text{ V}$, $I = 0.02 \text{ nA}$). Einschub: vergrößerter Ausschnitt einer (5×5) -Insel ($70 \times 70 \text{ \AA}^2$, $U = +1.2 \text{ V}$, $I = 0.1 \text{ nA}$). b) DFT-Strukturmodell der (5×5) -Phase. Die Elementarzelle und Struktureinheiten sind eingezeichnet (V grün, O rot, Rh grau). Einschub: simuliertes STM-Bild.

Nanoinseln einer (5×5) -Vanadiumoxidstruktur. Das stabile DFT-Modell der Struktur ist in Abbildung 3 b gezeigt. Aus dem Modell leitet sich die Stöchiometrie $V_{11}O_{23}$ ab, d.h., diese Oxidphase hat generell einen etwas höheren Oxidationszustand als die $[V_6O_{12}]$ -Cluster. Die Struktur enthält V_6O_{12} -, $O_4V=O$ - und $O_3V=O$ -Einheiten, die beiden letztgenannten sind in Abbildung 3 b durch Kreise gekennzeichnet. Wiederum ist die (5×5) -Vanadiumoxidmonolage keine stabile Volumenphase, sondern bildet eine zweidimensionale, durch die Metall-Oxid-Grenzfläche stabilisierte Oxidphase. Das auf der Modellstruktur der (5×5) -Phase basierende simulierte STM-Bild (Einschub von Abbildung 3 b) stimmt sehr gut mit dem hochaufgelösten experimentellen STM-Bild überein (Einschub von Abbildung 3 a). Der entscheidende Unterschied zwischen den Kondensationsprozessen bei oxidierenden und reduzierenden Bedingungen ist, dass sich bei reduzierenden Bedingungen die „Sterne“ vornehmlich mit ihren Ecken verbinden, wohingegen unter oxidierenden Bedingungen sauerstoffreiche tetraedrische und pyramidale Einheiten ($O_3V=O$ und $O_4V=O$) zwischen die „Sterne“ eingebaut werden.

Der physikalische Grund, dass sich die $[V_6O_{12}]$ -Cluster je nach oxidierenden oder reduzierenden Bedingungen zu un-

terschiedlichen zweidimensionalen Oxidstrukturen auf der Rh(111)-Oberfläche anordnen, kann anhand des DFT-Oberflächenstabilitätsdiagramms von Vanadiumoxiden auf Rh(111) verstanden werden. Abbildung 4 zeigt einen Aus-

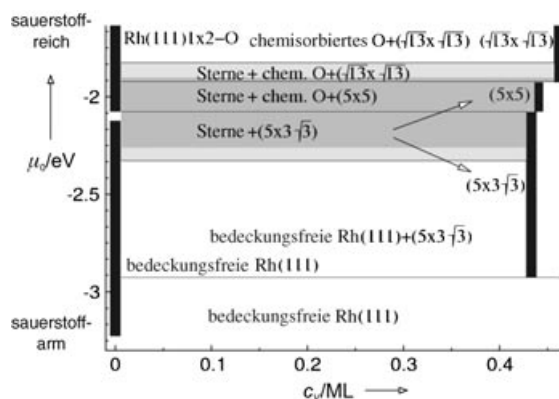


Abbildung 4. Ausschnitt aus dem DFT-Oberflächenstabilitätsdiagramm von Vanadiumoxid auf Rh(111) im Gleichgewicht mit einem Sauerstoff-Reservoir, das das chemische Potential von Sauerstoff μ_O steuert. μ_O hängt nach der idealen Gasgleichung direkt mit dem Sauerstoffpartialdruck zusammen: $\mu_O(T, p) = \mu_O(T, p_0) - RT/2 \ln(p/p_0)$.^[12] Vertikale schwarze Balken entlang der nominalen Bedeckungen der entsprechenden Vanadiumoxidphasen markieren deren Stabilitätszone bezüglich μ_O . Die Pfeile verdeutlichen die Kondensation der $[V_6O_{12}]$ -Cluster zu unterschiedlichen Inselstrukturen bei oxidierenden oder reduzierenden Bedingungen.

schnitt aus dem Stabilitätsdiagramm für das System Vanadiumoxid/Rh(111)-Oberfläche in Form einer Auftragung des chemischen Potentials von Sauerstoff μ_O gegen die Vanadiumatom-Konzentration c_V an der Oberfläche (in Monolagen (ML) von Vanadium-Atomen); die Stabilitätsregionen der entsprechenden Oxidphasen sind mit schwarzen Balken angegeben. Die Position der Balken auf der Abszisse entspricht der Konzentration der Vanadiumatome in einer vollen Monolage der entsprechenden Oxidphase. Bei Vanadiumbedeckungen von $c_V = 0$ ist die Rh-Oberfläche bei oxidierenden Bedingungen (hohes μ_O) lediglich mit Sauerstoffchemisorptionsphasen bedeckt, oder sie ist bei reduzierenden Bedingungen bedeckungsfrei (niedriges μ_O). Eine $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.8^\circ$ -Vanadiumoxidphase wurde auf der Rh(111)-Oberfläche für $c_V = 0.45$ ML und bei stark oxidierenden Bedingungen^[11] beobachtet. Diese Struktur ist allerdings für die gegenwärtige Diskussion irrelevant. Die $[V_6O_{12}]$ -„Sterne“ bilden sich bei niedrigen Vanadiumbedeckungen in der grau schattierten Region. Ihr Stabilitätsbereich koexistiert mit den Stabilitätsbereichen der (5×5) - und $(5 \times 3\sqrt{3})$ -rect-Strukturen, und sie können somit prinzipiell zu Inseln der einen oder der anderen Struktur kondensieren. Allerdings verursacht eine Änderung von μ_O (entsprechend einer Aufwärts- oder Abwärtsbewegung im Diagramm) eine zusätzliche Triebkraft zur Kondensation der „Sterne“ in die eine oder die andere Struktur: mit steigendem μ_O wird die (5×5) -Phase stabiler, mit sinkendem μ_O hingegen die $(5 \times 3\sqrt{3})$ -rect-Phase (Pfeile in Abbildung 4). Durch Zudosierung von Sauerstoff oder Wasserstoff aus der Gasphase kann μ_O geändert und somit der

Kondensationsprozess ausgewählt werden. Des Weiteren bewirken die erhöhten Temperaturen während der Experimente eine gesteigerte Mobilität der „Sterne“ und reduzieren kinetische Barrieren.

Die hier beobachtete Selbstorganisation von anorganischen Vanadiumoxidclustern zu zweidimensionalen Vanadiumoxid-Nanostrukturen an Metalloberflächen unterscheidet sich in zweierlei Hinsicht von der auf Oberflächen beobachteten Aggregation organischer Moleküle zu supramolekularen Netzwerken.^[2,3] 1) Die molekularen Bausteine der Aggregation, d.h. die planaren $[V_6O_{12}]$ -Cluster, existieren nicht als stabile Einheiten in der Gasphase, sondern bilden sich unter geeigneten thermodynamischen Bedingungen spontan auf der Rh(111)-Oberfläche; sie stellen eine neuartige Form von Clustern dar, die durch die Metall-Cluster-Grenzfläche stabilisiert werden. 2) Die Triebkraft des Selbstorganisationsprozesses wird durch das chemische Potential des Sauerstoffs geliefert, und eine präzise Kontrolle von μ_O ermöglicht eine Steuerung der Aggregation zu unterschiedlichen Mustern zweidimensionaler Vanadiumoxidstrukturen. Der Selbstorganisationsprozess verläuft über eine reduktive oder oxidative Kondensation, sodass chemische Bindungen mit teilweise kovalentem und ionischem Charakter beteiligt sind. Hierin unterscheidet sich unser System von Systemen mit nichtkovalenten Wechselwirkungen, die für die Anordnung von organischen Molekülen in supramolekularen Netzwerken maßgebend sind.^[2,3] Trotz der weitaus stärkeren Wechselwirkungen ist die hier beschriebene Clusteraggregation umkehrbar: Durch sorgfältiges Einstellen des chemischen Potentials des Sauerstoffs und der Oberflächentemperatur können die $[V_6O_{12}]$ -Cluster durch Verdampfung aus der (5×5) - oder der $(5 \times 3\sqrt{3})$ -rect-Vanadiumoxidphase regeneriert werden. Die Selbstorganisation der Oxidcluster und ihre gesteuerte Aggregation zu zweidimensionalen Oxidstrukturen wurde hier für das spezielle System Vanadiumoxid/Rh-Oberfläche untersucht. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass ähnliche Vorgänge auch auf anderen Oxid-Metall-Oberflächen relevant sind. Der beschriebene Mechanismus eröffnet daher möglicherweise einen Zugang zu neuartigen Oxidmaterialien in nanometrischen Abmessungen.

Experimentelles

Die STM-Aufnahmen wurden mit einem temperaturvariablen STM angefertigt. Die $[V_6O_{12}]$ -Cluster wurden durch Gasphasenabscheidung von 0.05 ML von V-Atomen bei Raumtemperatur auf eine mit Sauerstoff vordosierte Rh(111)- 2×1 -Oberfläche (Sauerstoffbedeckung 0.5 ML) präpariert. Die Oberfläche wurde anschließend 30 Sekunden auf 300–350 °C aufgeheizt und anschließend wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Die DFT-Rechnungen wurden mit dem Programm VASP^[6–8] und einem „plane wave cutoff“ von 250 eV durchgeführt. Die STM-Simulationen basieren auf der Tersoff-Hamann-Näherung.^[9] Die Flächen konstanter Ladungsdichte wurden so ausgewertet, dass sich der hellste Punkt 4 Å über dem Zentrum des höchstgelegenen Oxidatoms befindet. Die experimentellen Tunnelspannungen wurden in den Simulationen berücksichtigt.

Eingegangen am 29. März 2004

Stichwörter: Clusterverbindungen · DFT-Rechnungen · Oxide · Selbstorganisation · Vanadium

-
- [1] G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, 254, 1312.
 - [2] T. Yokoyama, S. Yokoyama, T. Kamikado, Y. Okuno, S. Mashiko, *Nature* **2001**, 413, 619.
 - [3] A. Dmitriev, H. Spillmann, N. Lin, J. V. Barth, K. Kern, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2774; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2670.
 - [4] S. Surnev, M. G. Ramsey, F. P. Netzer, *Prog. Surf. Sci.* **2003**, 33, 117.
 - [5] J. Schoiswohl, G. Kresse, S. Surnev, M. Sock, M. G. Ramsey, F. P. Netzer, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92, 206103.
 - [6] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **1996**, 6, 15.
 - [7] Y. Wang, J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1991**, 44, 13298.
 - [8] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 1758.
 - [9] J. Tersoff, D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **1985**, 31, 805.
 - [10] Das Phononenspektrum der $(5 \times 3\sqrt{3})$ -rect-Struktur wurde mit hochauflösender Elektronenenergieverlustspektroskopie gemessen. Das experimentelle Phononenspektrum stimmt ausgezeichnet mit dem aus DFT-Rechnungen erhaltenen Spektrum überein.
 - [11] J. Schoiswohl, S. Surnev, M. Sock, S. Eck, G. Kresse, M. G. Ramsey, F. P. Netzer, *Phys. Rev. B* **2004**, 69, 155403.
 - [12] K. Reuter, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **2002**, 65, 0354061.
-