

5. Präparation von Zirkoniumoxid-Modellkatalysatorfilmen

5.1 Einleitung

Epitaktische Eisenoxidfilme gehören mittlerweile neben TiO_2 -Oberflächen zu den am besten untersuchten einkristallinen Oxidoberflächen. Demgegenüber gibt es eine Reihe von Oxiden, die trotz ihrer ebenfalls großen Bedeutung in einer Reihe technologischer Anwendungen kaum in Form von einkristallinen Modellsystemen präpariert und untersucht wurden. Ein Beispiel ist Zirkoniumoxid ZrO_2 , das in elektrolytischen Zellen als Sauerstoffsensor und in Pumpen verwendet wird, in optischen Beschichtungen zum Einsatz kommt, und als heterogener Katalysator in sulfatierter Form eine außergewöhnlich hohe katalytische Aktivität für die n-Butan Isomerisierung bei ungewöhnlich niedrigen Temperaturen aufweist [311]. Yttrium-dotiertes Zirkoniumoxid ist zudem ein aussichtsreicher Kandidat für Brennstoffzellen [312-314]. Hochschmelzende Keramiken werden auch als thermische Barrieren-Beschichtungen (*thermal barrier coating*, TBC) verwendet, diese Schichten schützen die Legierungen, aus denen viele Turbinenkomponenten (z.B. in Flugzeugen) gefertigt sind, bei einer Treibstoffverbrennung bei maximalen Temperaturen [315]. Trotz all dieser Anwendungen bei denen die Oberflächen- und Grenzflächenchemie eine entscheidende Rolle spielt, sind nur sehr wenige brauchbare Modellsysteme entwickelt worden [29]. Dies liegt an der großen Gitterfehlpassung mit nahezu allen Übergangsmetallen aufgrund der großen Gitterkonstante von ZrO_2 (~3.6 Å für die kubisch dichtest gepackte (111)-Terminierung, sowie für die energetisch stabilsten Terminierungen der tetragonalen und monoklinen Modifikationen [316]). In zwei Gruppen wurde versucht, heteroepitaktisch gewachsenes ZrO_2 zu präparieren, dabei wurde Pt(111) [317] und Au(111) [318] als Substrat verwendet. In beiden Fällen wurden kubische Filme mit einer (2x2)-Überstruktur und einer enormen Gitterfehlpassung (25 bzw. 30%) erhalten. Ein weiteres Problem bestand in den Studien darin, dass alle Metalle mehr oder weniger zur Legierungsbildung mit Zirkonium neigen. Die Autoren haben auch die Wechselwirkung der einkristallinen Zirkoniumoxidfilme mit Diethylether und Ethanol untersucht [319,320].

Das einzige thermodynamisch stabile Zirkoniumoxid ist ZrO_2 . Bis 1180°C ist die monokline Modifikation stabil, die auch Baddeleyit genannt wird [321]. Zirkonium-Atome in dieser Struktur sind siebenfach koordiniert. Von 1180°C bis 2370°C ist eine tetragonale Modifikation stabiler mit achtfacher Zr-Koordination. Oberhalb von 2370°C bis zum Schmelzpunkt ist eine kubische Modifikation vom Fluorittyp mit Gitterkonstanten von 5.07 Å stabil. Die Zirkoniumatome besetzen dabei ein fcc-Gitter, alle Tetraederlücken sind durch Sauerstoffanionen besetzt. Der Unterschied zwischen der tetragonalen und der kubischen Modifikation ist gering und besteht in einer alternierenden Verzerrung der O-Reihen entlang der 4_2 -Achsen und einer leichten

Gitterkonstantenaufweitung in [001]-Richtung. Es zeigt sich, dass die tetragonal – monokline Phasenumwandlung bei kleinen Partikeln ($<150 \text{ \AA}$) wegen der Bildung von monoklinen Facetten mit hoher Oberflächenenergie ungünstig wird, und daher die tetragonale Phase stabilisiert werden kann [322]. Garvie hat als Ursache für eine kritische Korngrenze für eine Phasenumwandlung einen endothermen Effekt aufgrund von Unterschieden der Oberflächenenergien diskutiert [323]. Dabei ist die kritische Korngrenze für die Phasenumwandlung bei einer gegebenen Temperatur in Gegenwart von Spannungen erhöht. Moulzolf und Lad konnten unabhängig von dem verwendeten Substrat eine kritische Korngrenze von $\sim 10 \text{ nm}$ für die Stabilisierung der kubischen Phase ermitteln [324]. Auch die kubische Phase kann durch Fremdatome (z.B. Dotierung mit Y_2O_3) bei tiefen Temperaturen stabilisiert werden. Ziel dieser Arbeit sollte sein, ZrO_2 als epitaktischen Modellkatalysatorfilm auf einem leitenden Substrat zu präparieren und mit STM und LEED zu charakterisieren. Dabei sollte ein Substratsystem entwickelt werden, dass die angesprochenen Probleme mindert.

5.2 Wachstum einkristalliner $\text{ZrO}_2(111)$ -Filme

5.2.1 Ein neues Substratsystem für die Metalloxid-Heteroepitaxie: $\text{FeO}(111)/\text{Ru}(0001)$

Ultradünne Filme besitzen oft vollkommen neue, ungewöhnliche Eigenschaften, für die es keine Entsprechung im Festkörper gibt, z.B. der sogenannte „*Giant Magnetoresistance (GMR) Effect*“ [148,325,326] oder die an anderer Stelle dieser Arbeit bereits besprochenen Selbstorganisationsphänomene. Wie in dieser Arbeit bereits mehrfach gezeigt wurde, besitzen $\text{FeO}(111)$ -Filme mit einer Dicke von wenigen Monolagen eine Reihe besonderer Eigenschaften: Sie lassen sich entgegen der Festkörperthermodynamik präparieren, sie verhalten sich wie eine Art „Puffer“, der den wachsenden thermodynamisch stabilen Eisenoxidfilm vom Substrat trennt, und sie benetzen Pt- oder Ru-Substrate vollständig [55,129,130]. Die Gitterkonstante ist stark expandiert, auf einem $\text{Ru}(0001)$ -Substrat bis auf 3.08 \AA (0-2 ML) oder sogar 3.58 \AA (3-4 ML). Diese Eigenschaften legen nahe, einen ultradünnen $\text{FeO}(111)$ -Film auf $\text{Ru}(0001)$ als Substratsystem für das Wachstum epitaktischer Zirkoniumoxide auszuprobieren. Die große Gitterkonstante der $\text{FeO}(111)$ -Filme ermöglicht eine geringere Gitterfehlpassung als beim Wachstum von Zirkoniumoxid direkt auf einem Übergangsmetall. Die „Puffer“-Funktion legt nahe, dass die Legierungsbildung erschwert wird, da das Metallsubstrat räumlich von dem wachsenden Film getrennt ist. Ein bekanntes Problem ist die Grenzflächensegregation an Metall-Zirkoniumoxid-Grenzflächen [315]. Die Transportmechanismen in $\text{FeO}(111)$ und ZrO_2 sind sehr unterschiedlich (bevorzugte Kationenwanderung in FeO vs. hohe Anionenbeweglichkeit in ZrO_2), daher blockiert

die FeO(111)-Schicht möglicherweise den Materieaustausch zwischen Substrat und Zirkoniumoxidfilm. Zudem ermöglichen sauerstoffterminierte FeO(111)-Filme das Wachstum autokompensierter O-Zr-O Lagen, wie in Abb. 5.2.1 für die kubische Modifikation gezeigt. Dies gilt genauso für die anderen beiden Modifikationen, da die Unterschiede in der Schichtfolge der stabilsten Terminierungen aller drei Modifikationen abgesehen von einer Bucklung der Schichten in der tetragonalen und monoklinen Modifikation gering sind. Eine mögliche Diffusion von Fe ist kein Nachteil, da die hier vorgestellten Filme als Modellkatalysatoren verwendet werden sollen, und Fe als Promotor die Aktivität des Modellkatalysators erhöhen kann [327].

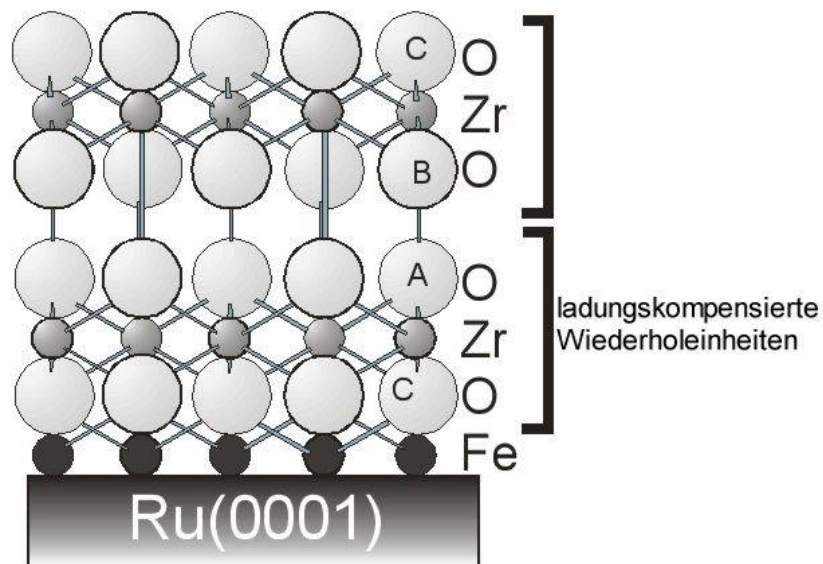


Abb. 5.2.1: Schematische Seitenansicht von kubischen $ZrO_2(111)$ auf einem $FeO(111)$ -vorbedeckten $Ru(0001)$ -Substrat. Die Sauerstoffterminierung des $FeO(111)$ -Films ermöglicht das Wachstum von ladungskompensierten O-Zr-O Lagen. Die Sauerstoffterminierung bildet bereits die erste Sauerstofflage des wachsenden Films.

5.2.2 Wachstum von einkristallinen $ZrO_2(111)$ -Filmen auf $FeO(111)$ vorbedecktem $Ru(0001)$

Auf einen ca. 1 ML dicken $FeO(111)$ -Film wie in Kapitel 4.1 gezeigt, wurde in mehreren Zyklen Zirkoniummetall abgeschieden und anschließend in 10^{-6} mbar O_2 bei 800 K oxidiert. Nach etwa acht Zyklen erhielten wir ein Augerspektrum wie in Abb. 5.2.2 gezeigt.

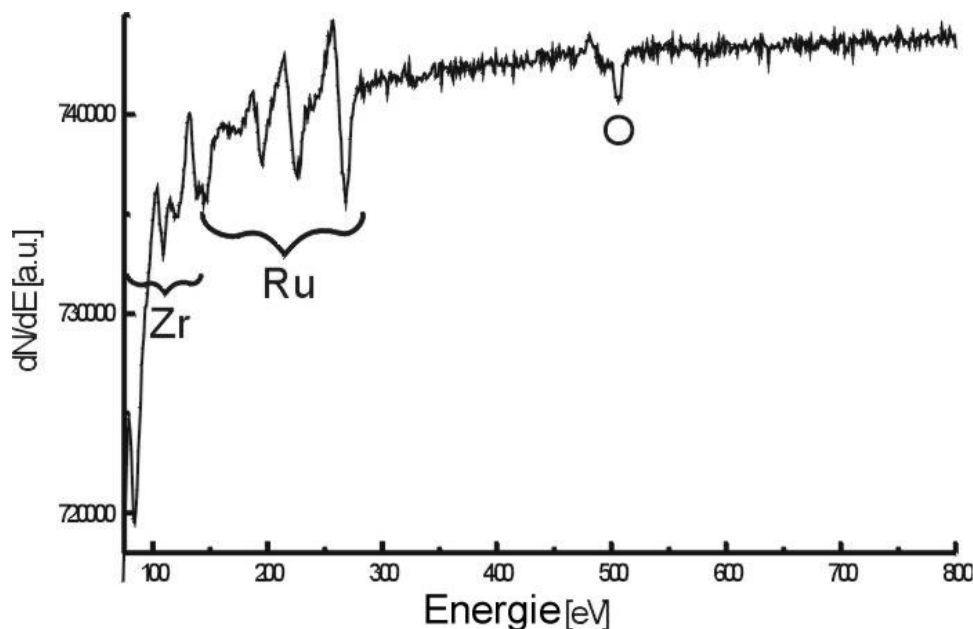


Abb. 5.2.2: Auger-Spektrum eines Zirkoniumoxidfilmes auf FeO(111)-vorbedeckten Ru(0001).

Die Eisensignale sind sehr schwach, was zeigt, dass das Eisen nicht an die Oberfläche segregiert ist, sondern sich noch an der Grenzfläche befindet oder ins Ru-Substrat diffundiert ist. Nach einem kurzen Heizen bei 1150 K in 10^{-6} mbar Sauerstoff erhielten wir ein scharfes LEED-Beugungsbild wie in Abb. 5.2.3a gezeigt. Das LEED-Beugungsbild zeigt eine Überlagerung der wohlbekannten O/Ru(0001)-(2x2)-Phase (vgl. Kapitel 4.1) mit einem neuen hexagonalen Muster mit einer Gitterkonstante von etwa 7.2 Å. Das LEED-Muster entspricht demnach einer (2x2)-Überstruktur von ZrO₂(111), wie es ebenfalls in den beiden genannten Arbeiten auf Pt(111) und Au(111) beobachtet wurde [317,318].

Das in Abbildung 5.2.3b gezeigte STM-Bild zeigt einen relativ flachen Film mit charakteristischen, runden Löchern mit einer Tiefe von etwa 6-20 Å und einem relativ einheitlichen Durchmesser von 500-700 Å. Die Löcher sind immer Mehrfache von 3 Å tief, was mit der Stufenhöhe von energetisch äquivalenten Terminierungen von kubischem ZrO₂(111) übereinstimmt ($d = 2.9$ Å). Aus der Tiefe der Löcher können wir abschätzen, dass der Film mindestens 6-20 Å dick ist. Wir konnten aufgrund der geringen Leitfähigkeit des Filmes keine atomare Auflösung auf den flachen Bereichen erhalten, und es waren generell hohe Tunnelspannungen notwendig, um stabile STM-Bilder zu erhalten. Die beiden unterschiedlichen Strukturen (Löcher und flacher, umgebender Film) lassen sich den beiden überlagerten LEED-Beugungsbildern zuordnen: In den Löchern befinden sich die O/Ru(0001)-(2x2)-Regionen, während der flache Film kubischem ZrO₂(111)-(2x2) entspricht (wie ebenfalls durch die Stufenhöhen bzw. Löchertiefe unterstützt wird).

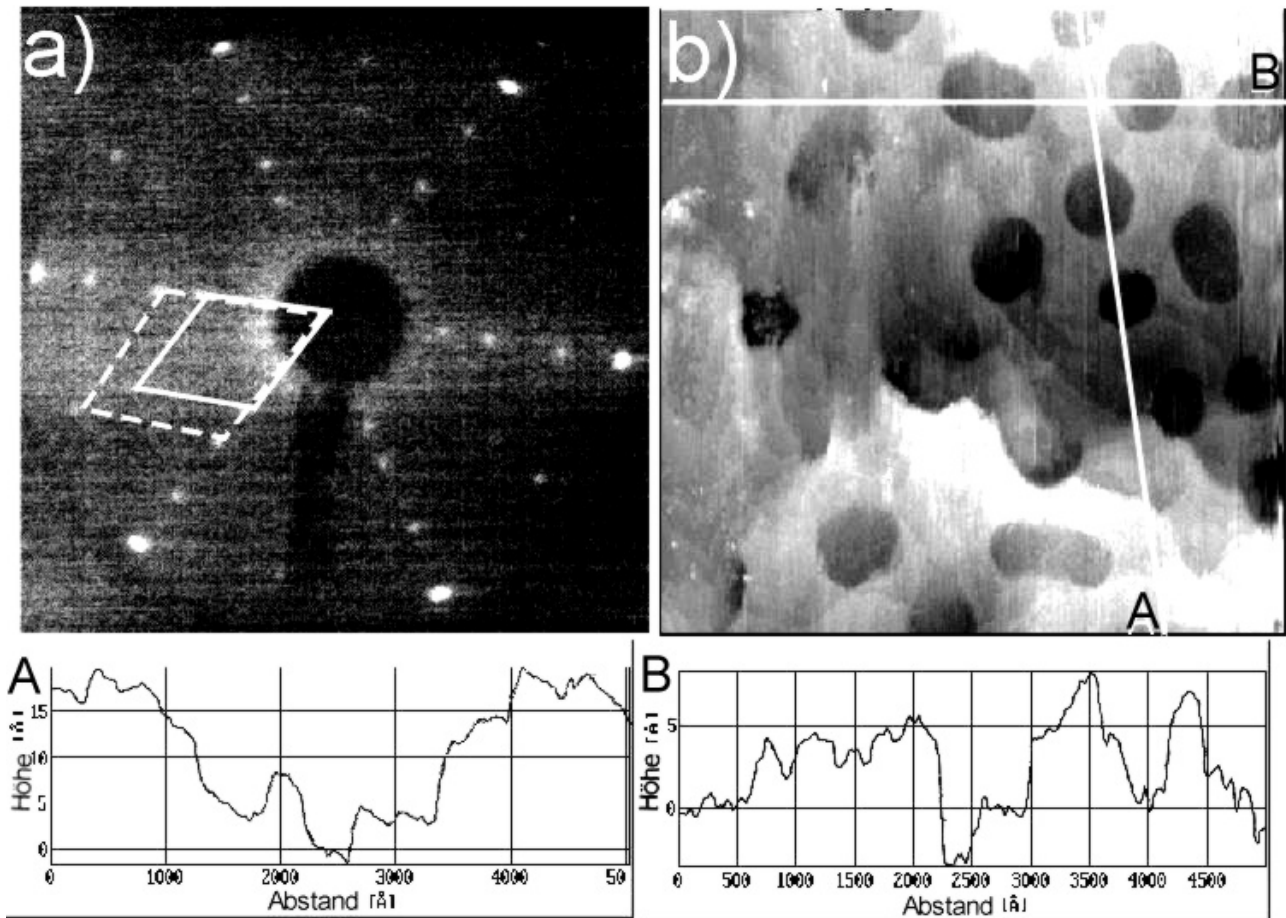


Abb. 5.2.3: (a) LEED-Beugungsbild (70eV) und (b) $5000 \times 5000 \text{ \AA}^2$ STM-Bild ($I_t = 0.9 \text{ nA}$, $V_B = +3.5 \text{ V}$) eines kubischen $\text{ZrO}_2(111)$ -Filmes mit (2×2) -Überstruktur (durchgezogene Raute) auf $\text{FeO}(111)$ -vorbedecktem $\text{Ru}(0001)$. Die $\text{O}/\text{Ru}(0001)$ - (2×2) -Phase ist durch die gestrichelte Raute angegeben.

Der ursprünglich vorhandene $\text{FeO}(111)$ -Film ist in den Löchern nicht mehr vorhanden. Ein Submonolagen- $\text{FeO}(111)$ -Film besitzt eine andere Morphologie als die runden Löcher in dem Zirkoniumoxidfilm (vgl. Abb. 4.1.5). Selbst wenn der $\text{FeO}(111)$ -Film nicht ganz geschlossen gewesen ist, müssen daher Diffusionsprozesse des $\text{FeO}(111)$ -Films stattgefunden haben, die die Oberfläche der Seitenfacetten des Films minimieren, wie die einheitliche Größe und Form der Löcher nahelegt. Dies würde eine schlechte Benetzung des Substrates zur Folge haben wie für Zirkoniumoxidfilme auf $\text{Ag}(100)$ mit STM beobachtet wurde [328]. In diesem Fall müssten sich allerdings Partikel mit einer großen Oberfläche bilden, dies ist bei dem hier gezeigten Film nicht der Fall, denn mit Ausnahme der Löcher ist der Film außerordentlich flach. Dies deutet darauf hin, dass der Film dort durch einen zusätzlichen Beitrag an das Substrat gebunden wird, und die einfachste Erklärung wäre die vermittelnde Wirkung eines $\text{FeO}(111)$ -Filmes, der wie bekannt Metallsubstrate vollständig benetzt und durch seine Sauerstoffterminierung den Zirkoniumoxidfilm gleichmäßig auf das Substrat ausbreitet. Wir können allerdings nicht ausschließen, dass Fe in das Ru Substrat

diffundiert ist. Eine Diffusion in den Zirkoniumoxidfilm ist aufgrund der geringen Auger-Signal-Intensitäten weniger wahrscheinlich.

Der Zirkoniumoxidfilm wurde sodann auf Temperaturen geheizt, bei denen zuvor Legierungsbildung mit dem Substrat beobachtet wurde. Nach 60-minütigem Heizen auf 1200 K beobachteten wir ein neues LEED-Beugungsbild wie in Abb. 5.3.4a gezeigt. Neben dem O/Ru(0001)-(2x2)-Beugungsmuster sind sehr schwache (10) Reflexe von FeO(111) und um 15° rotierte Reflexe mit der gleichen Gitterkonstante von 3.08 Å zu sehen. Selbst nach zweistündigem Heizen bei 1200 K in Vakuum verändert sich die Morphologie des Filmes nicht (Abb. 5.3.4b). Die unveränderte Morphologie weist auf keine wesentlichen strukturellen Veränderungen des Filmes hin. Die LEED-Gitterkonstanten deuten auf das Vorhandensein eines FeO(111)-Films, der in verschiedenen Rotationsdomänen vorliegt. Es scheint also, als ob der FeO(111)-Film unter dem Zirkoniumoxidfilm immer noch vorhanden ist, und in der Tat wie eine „Puffer“-Schicht wirkt, die zwischen dem Zirkoniumoxidfilm und dem Ru-Substrat „schwimmt“.

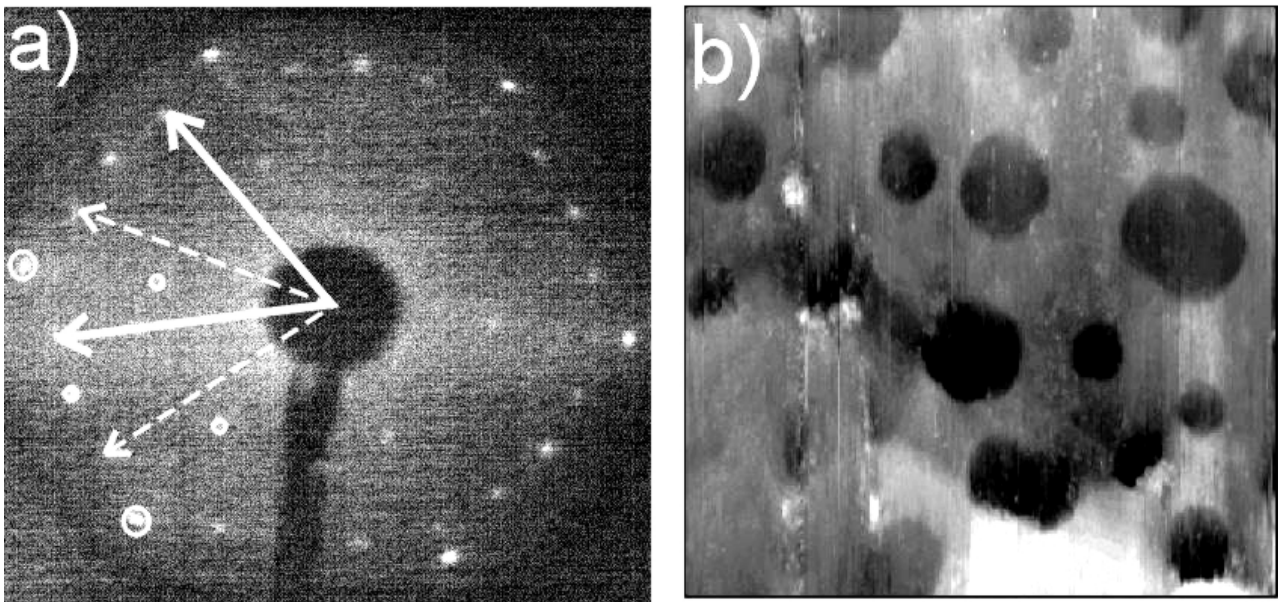


Abb. 5.2.4: (a) LEED-Beugungsbild (70eV) und (b) 5000x5000 Å² STM-Bild ($I_t=0.9nA$, $V_B=+3.5V$) eines kubischen $ZrO_2(111)$ -Filmes nach Heizen für 1-2 Stunden. Die Pfeile geben die rotierten Reflexe mit einer Gitterkonstanten von 3.08 Å an. Die eingekreisten Reflexe zeigen die O/Ru(0001)-(2x2)-Phase.

5.2.3 Diskussion

Ein theoretischer Vergleich der verschiedenen Oberflächenterminierungen für die verschiedenen Zirkoniumoxid-Modifikationen hat ergeben, dass die unrelaxierte, kubische (111)-Terminierung die geringste Energie besitzt [322]. Lässt man Relaxationen zu, so werden die tetragonale (111)- und die monokline ($\bar{1}11$)-Oberfläche stabiler, die Energiedifferenzen sind aber sehr gering. ZrO_2 -Filme sollten aufgrund elektrostatischer Kriterien sauerstoffterminiert sein. Alle polymorphen Formen besitzen eine ähnliche, autokompensierte (111)-Schichtfolge mit unterschiedlich gebuckelten Schichten. Aufgrund der hohen Sauerstoffbeweglichkeit können daher alle Modifikationen stabilisiert werden. In Gegenwart einer Grenzfläche entscheiden daher die spezifischen geometrischen und elektronischen Details, welche Struktur stabiler sein sollte. Die Aktivierungsenergie für die Sauerstoffwanderung bei der tetragonalen Verzerrung der kubischen Struktur beträgt weniger als 40 meV pro O-Atom, während die Bindungsenergie der Metall-Sauerstoffbindungen an der Grenzfläche >500 meV beträgt [330]. Der Übergang von der kubischen zur tetragonalen zur monoklinen Modifikation ist mit einer Volumenzunahme verbunden, die zu einer Zunahme an Verspannungsenergie an der Grenzfläche führen kann.

Für dünne Filme ist die monokline von der tetragonalen Modifikation kaum unterscheidbar, da die Ausbildung der charakteristischen siebenfachen Zr-Koordination eine gewisse Mindestschichtdicke erfordert [329]. Auf einem Ni(111)-Substrat zeigt sich eine Abhängigkeit der adaptierten Zirkoniumoxidstruktur von der Schichtdicke: Die erste ZrO_2 -Schicht besitzt eine kubische Filmstruktur, während dickere Schichten eine Struktur besitzen, die eher monoklinem Zirkoniumoxid entspricht [330]. Hartree-Fock Rechnungen haben gezeigt, dass die äußersten Zr-Kationen in einer sauerstoffterminierten (111)-Oberfläche von kubischem ZrO_2 bereits eine siebenfache Koordination wie die monokline Modifikation aufweisen [332]. Für Zirkoniumoxidfilme auf einem (0001)- und ($01\bar{1}2$)- Al_2O_3 -Substrat wurden epitaktische Zirkoniumoxidfilme der kubischen Phase gewachsen, die sich erst oberhalb einer kritischen Filmdicke von ~ 40 nm in die monokline Phase umwandeln [333]. Auf amorphen Si-Substraten konnte eine substratunabhängige Stabilisierungsgrenze von ~ 10 nm ermittelt werden [324]. Es scheint also eine schichtdickenabhängige Stabilisierung der kubischen Phase zu geben, ähnlich der partikelgrößenabhängigen Stabilisierung der tetragonalen gegenüber der monoklinen Modifikation. Erst oberhalb einer bestimmten Schichtdicke wird die thermodynamisch stabilere monokline (oder tetragonale) Modifikation gebildet. Der Energiegewinn von ~ 0.06 eV pro Ion (entsprechend 90 mJ/m² pro Å Schichtdicke [330]) bei der Umwandlung von der kubischen zu der monoklinen Modifikation kann durch eine damit einhergehende ungünstigere Grenzflächenenergie für dünne

Schichten leicht ausgeglichen werden. Dies ist möglicherweise der Grund, warum die heteroepitaktisch gewachsenen dünnen Filme auf Au(111) und Pt(111) stets kubische Symmetrie besaßen [317,318]. Das von uns untersuchte Ru(0001)/FeO(111)-Substratsystem stellt einen vielversprechenden Kandidaten für die Herstellung dickerer Filme dar, und damit bietet sich möglicherweise eine Möglichkeit, die katalytisch relevantere monokline oder tetragonale Phase herzustellen.

Die Oberflächenenergie von Zirkoniumoxid ($\sim 1.2 \text{ J/m}^2$ [259,329]) ist deutlich kleiner als die von Ru (2.93 J/m^2 [236]), aber deutlich größer als die von FeO (0.6 J/m^2 [259]). Demnach würde man eine gute Benetzung des Metallsubstrates und eine schlechte Benetzung des FeO(111)-Filmes erwarten. Genau umgekehrt wird eine schlechte Benetzung von Metallsubstraten wie Pt(111) und Ag(100) experimentell beobachtet [328], während die Zirkoniumoxidfilme auf FeO(111) außerordentlich flach sind. Es muss darauf hingewiesen werden, dass die Monolagen-FeO(111)-Filme nicht einer Festkörperphase entsprechen und vermutlich eine vollkommen andere Oberflächenenergie besitzen. Nichtsdestotrotz zeigen die Befunde, dass im Fall des Wachstums von Zirkoniumoxid die Grenzflächenenergie von großem Einfluss ist. Die Grenzflächenregion von ZrO_2 mit Ni(111) und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$ ist theoretisch ausführlich untersucht worden [329,330] und kann als Modellsystem für die Wechselwirkung mit einem Metall- bzw. einem Oxidsubstrat diskutiert werden.

Die erste ZrO_2 -Wiederholeinheit auf Ni(111) wird relativ stark gebunden, während die Bindung an das Ni-Substrat bei dickeren Filmen schwächer wird [330]. Dies impliziert ein Stranski-Krastanov-artiges Wachstum von Zirkoniumoxid auf Ni(111). Für dieses System wird keine Legierungsbildung vorhergesagt, was bedeutet, dass die Grenzflächenenergie größer als 0 ist. Auch die Wechselwirkung mit einem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat ist relativ schwach [329], so dass Zirkoniumoxid-Inseln gebildet werden [331]. Es scheint so, als ob Zirkoniumoxid generell keine starke Tendenz zum Benetzen zeigt, wie es die STM-Untersuchungen von K. Meinel auf Pt(111) und Ag(100) ebenfalls nahe legen [328]. Die Wechselwirkung mit dem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat ist aber deutlich stärker, wenn eine Sauerstoffterminierung des Substrates angenommen wird [329]. Auch auf einem Ni(111)-Substrat wurde als günstigste Grenzflächenkonfiguration ein Ni-O-Substrat gefunden, auf dem sich O-Zr-O-Wiederholeinheiten abscheiden [330]. Dies ist bemerkenswert, da NiO(111) isostrukturell zu FeO(111) ist. Generell scheint ein sauerstoffterminiertes Substrat günstig für das epitaktische Wachstum von Zirkoniumdioxid.

5.2.4 Zusammenfassung

Wir konnten in ersten Experimenten zeigen, dass sich relativ flache, einkristalline kubische $\text{ZrO}_2(111)$ -Filme mit einer (2×2) -Überstruktur auf einem $\text{FeO}(111)$ -vorbedecktem $\text{Ru}(0001)$ -Substrat herstellen lassen. Wie in den beiden anderen erfolgreichen Arbeiten auf $\text{Pt}(111)$ und $\text{Au}(111)$ [317,318] erhalten wir kubische $\text{ZrO}_2(111)$ -Filme mit einer (2×2) -Überstruktur. Unsere Filme zeichnen sich durch eine relativ flache Oberfläche und eine geringe Tendenz zur Legierungsbildung aus. Dies wird durch die Verwendung eines $\text{FeO}(111)$ -Filmes ermöglicht, der günstig auf die Stabilität des Zirkoniumoxidfilmes wirkt, indem er (1) eine geringere Gitterfehlpassung aufgrund seiner expandierten Gitterkonstante besitzt, (2) durch seine Sauerstoffterminierung eine elektrostatisch günstigere Stapelfolge ermöglicht (ladungskompensierte Wiederholeinheiten) und (3) als eine „Puffer-Schicht“ den Zirkoniumoxidfilm vom Metallsubstrat trennt und damit die Tendenz zur Legierungsbildung unterdrückt. $\text{FeO}(111)$ -vorbedeckte Metallsubstrate sollten sich demnach auch zum heteroepitaktischem Wachstum anderer (polarer) Oxide mit großen Gitterkonstanten oder hoher Reaktivität eignen.

Das von uns vorgestellte Modellsystem ist als katalytisches Modellsystem interessant, da sich prinzipiell auch dickere ZrO_2 -Filme herstellen lassen sollten, die für größere Schichtdicken in die stabilere und katalytisch interessantere monokline oder tetragonale Modifikation relaxieren sollten [329,330].

Zudem ist die Verwendung von Monolagen- $\text{FeO}(111)$ -Pufferschichten interessant für die Verwendung in TBCs. Der Nachteil bei der Verwendung von Zirkoniumoxid für derartige Beschichtungen besteht in der suboptimalen Haftung aufgrund der Gitterexpansion bei der monoklinen-zu-tetragonalen Phasenumwandlung und einer Oxidation der TBC-Metall-Grenzfläche. Daher wird oft zwischen TBC und Metall eine haftende Schicht eingesetzt. Aufgrund unserer Untersuchungen bietet sich hierfür eine ultradünne $\text{FeO}(111)$ -Schicht an, die sich auf mehreren Materialien (Pt , Ru , Al_2O_3) leicht herstellen lässt [100,129,130], und die Keramik effektiv von dem jeweiligen Werkstoff separieren sollte.