Die approbierte Originalversion dieser Dissertation ist an der Hauptbibliothek der Technischen Universität Wien aufgestellt (http://www.ub.tuwien.ac.at).

The approved original version of this thesis is available at the main library of the Vienna University of Technology (http://www.ub.tuwien.ac.at/englweb/).

Dissertation

Aggregation von TiO_2-Nanokristallen

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der technischen Wissenschaften unter der Leitung von

Prof. Dr. rer. nat. Mag. rer. nat. Oliver Diwald
Inst. Nr. 165
Institut für Materialchemie

eingereicht an der Technischen Universität Wien
Fakultät für Technische Chemie

von

Dipl.-Ing. Michael Elser
9925646
Kleinwolfstein 19, 3323 Neustadtl

Wien, am 1. Februar 2010

Bedanken möchte ich mich bei

Prof. Oliver Diwald für die zahlreichen Hilfestellungen beim Erarbeiten und Verfassen dieses Manuskripts und für die Möglichkeit, noch in Zukunft in seiner Arbeitsgruppe mit ihm zusammenarbeiten zu können.

dem Arbeitskollegen Alex Riss für die langjährige gute Zusammenarbeit, die vielen Ratschläge und die auch nach der Dissertation andauernde Freundschaft.

meinem deutschen Weggefährten Christian Weilach für unsere „Fachgespräche“ im VetCat.

den Arbeitskollegen und Freunden Nicolas Siedl und Andreas Sternig für humorvolle und kompetente Zusammenarbeit im Arbeitsalltag.

Rainald Rosner für die wertvollen Diskussionen zu den Themen Elektronik, Elektrotechnik, EDV und Rockmusik.

allen Kollegen am Institut für Materialchemie der TU-Wien, welche für ein freundschaftliches Arbeitsklima sorgten.

den Wahlpraktikanten und Bachelorstudenten für die nette Zusammenarbeit und das Einbringen neuer Ideen, wie Stefan Baumann für den Einblick in die Synthesechemie und Miriam Schwarz für die „Schwarz’sche Methode“ zur Auftragung von aggregierten Monolithen.

dem Verein zur Förderung von Kunst, Kultur und Kommunikation für das nette Ambiente und die kulinarische Versorgung während längeren Abenden, an denen ich an diesem Manuskript schrieb.

Dr. Hubertus Marbach für das Aufnehmen der SEM-Bilder von meinen Monolithen

Marina Lomoschitz für ihre Hilfestellung bei meinen BET-Messungen

dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (P17514N11 und P19702N20) für die finanzielle Unterstützung

meinen Eltern Josefa und Gerhard für ihre Liebe und Unterstützung auf meinem Lebensweg

meiner Schwester Agnes für das angenehme Zusammenleben in unserer Studentenzeit

allen Freunden für ihre Unterstützung

Kurzfassung

Das Verständnis der Grenzflächeneigenschaften von Nanopartikeln und insbesondere ihrer Korngrenzen ist von entscheidender Bedeutung für den erfolgreichen Einsatz dieser Materialien in elektronischen Bauteilen, Sensoren, Brennstoffzellen, Solarzellen sowie generell in der Katalyse.

In dieser Arbeit wird über die Lösungmittel-freie Synthese der Chemischen Gasphasenabscheidung ein Pulver hergestellt, welches aus isolierten Anatas-Nanokristallen besteht. Durch Dispergieren in Wasser und anschließende Trocknung werden aus den ursprünglich isolierten Nanopartikeln feste Monolithe erhalten. Untersuchungen mittels TEM, BET und XRD zeigen, dass die Struktur und kristallographische Phase der Primärpartikel unverändert bleibt. Dies gilt auch für Proben, welche durch hydrostatisches Pressen von Pulver isolierter Nanopartikel verdichtet werden. Sowohl über den Weg der Lösungsmittel-induzierten Aggregation sowie auch über das Verdichten mittels hydrostatischen Pressens, werden Korngrenzen zwischen den ursprünglich isolierten Nanopartikeln erzeugt.

Im Falle von TiO_2 ist es möglich durch thermisches Aktivieren im Hochvakuum Anionenfehlstellen durch Gittersauerstoffabreicherung zu erzeugen. Anhand der Elektronenspinresonanz-Spektroskopie kann gezeigt werden, dass die Defektbildungsenthalpie für die Bildung von Anionenfehlstellen auf den Nanopartikelnetzwerken kleiner ist, als auf den isolierten Nanopartikeln.

Zusätzlich wird mittels ESR ein elektronischer Defektzustand auf den Nanopartikelnetzwerken beobachtet, welcher auf isolierten Nanopartikeln nicht beobachtet wird. Dieser Defektzustand zeigt eine Wechselwirkung mit elektronenaffinen Gasen, insbesondere mit Sauerstoff. Deshalb wurde die Oberfläche der Nanopartikelnetzwerke unterschiedlichen Sauerstoffbedeckungsgraden ausgesetzt und die resultierende Veränderung der ESR-Signalcharakteristik dieses Defektzustandes zu untersuchen.

Der Einfluss der Korngrenzen wird in weiterer Folge auch auf anderen TiO_2-basierenden Materialien wie Anatas-Aerogel, $Na_2Ti_3O_7$-Nanodrähten und $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen untersucht. Dabei werden vergleichbare Resultate erzielt wie auf den Nanokristallnetzwerken.

Weiters wird über eine thermische Aktivierung im Hochvakuum unter konstanten Druckbedingungen und einem definierten Temperaturprogramm ein substöchiometrisches Nanopartikelnetzwerk $TiO_{2-\delta}$ mit einem Sauerstoffdefizit δ erzeugt. Durch die Kopplung einer FT-IR-Transmissionszelle mit einem Massenspektrometer ist es möglich, quantitativ

Sauerstoffadsorptionmessungen auf $TiO_{2-\delta}$ zu messen. Mittels dieser Daten ist es möglich, das Sauerstoffdefizit δ zu bestimmen.

1. Einleitung 1
1.1 Allgemeine Einleitung 1
1.2 Einfluss von Defekten auf die Eigenschaften von TiO_2 5
1.3 Arten von in Festkörper auftretendem Magnetismus 8

2. Experimentelles 13
2.1 Metall-organische Chemische Gasphasenabscheidung 13
2.2 Elektronenspinresonanz-Spektroskopie 14
2.2.1 Grundlagen der ESR-Spektroskopie 14
2.2.2 Einfluss des Qualitätsfaktors auf die Signalintensität 19
2.2.3 Einfluss der Temperatur auf die Signalintensität 19
2.2.4 Einfluss der Relaxationszeit auf die Signalintensität 20
2.2.5 Quantitative ESR 23
2.3 FTIR-Spektroskopie 26
2.3.1 Grundlagen der FTIR-Spektroskopie 26
2.3.2 Messaufbau des IFS 113 27
2.3.3 UHV-Messzelle zu kombinierten FTIR- und QMS-Messung 28
2.3.4 Probenapplikation für FTIR-Experimente 30

3. Materialcharakterisierung 34
3.1 CVD TiO_2 34
3.1.1 Herstellung von Monolithen 34
3.1.2 Charakterisierung der Monolithe 37
3.2 Anatas-Aerogel 43
3.3 $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen und $Na_2Ti_3O_7$-Nanodrähte 47

4. Physikalisch Chemische Experimente 51

4.1 Einfluss des Aggregationsgrades auf die Materialeigenschaften 51
4.1.1 Substöchiometrie von Wasser-aggregierten CVD-NPN 52
4.1.2 Substöchiometrie von gepressten CVD-NPN 56
4.1.3 Diskussion und Schlussfolgerung 57

4.2 Wechselwirkung von substöchiometrischen TiO_2-Nanopartikel-Ensembles mit molekularem Sauerstoff 59
4.2.1 Diskussion und Schlussfolgerung 63

4.3 Ein paramagnetisches Elektronenzentrum 65
4.3.1 Elektronenzentrum auf substöchiometrischen CVD-NPN 67
4.3.2 Elektronenzentrum auf stöchiometrischen CVD-NPN 68
4.3.3 Temperaturabhängigkeit des Elektronenzentrums 71
4.3.4 Einfluss von Argon- und Stickstoffadsorption auf das Elektronenzentrum 72
4.3.5 Einfluss von SF_6-Adsorption auf das Elektronenzentrum 73
4.3.6 Elektronenzentrum auf Anatas-Aerogelen 75
4.3.7 Diskussion 78
4.3.8 Schlussfolgerung 83

4.4 FTIR Experimente an ausgewählten TiO_2-Nanostrukturen 85
4.4.1 FTIR an gepressten und an Wasser-aggregierten CVD-NPN 86
4.4.2 Hydroxylierung von $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen und $Na_2Ti_3O_7$-Nanodrähten 89
4.4.3 Substöchiometrie von $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen und $Na_2Ti_3O_7$-Nanodrähten 92

4.4.4 Diskussion und Schlussfolgerung 93

5 Zusammenfassung 97

6 Anhang 99

7 Literaturverzeichnis 110

1.1 Einleitung

1.1 Allgemeine Einleitung

TiO_2 wird als lichtsensitives, halbleitendes Material in vielen Applikationen eingesetzt. Für die Verwendung als Sensoren und als Elektrodenmaterial für Farbstoff-sensibilisierte Solarzellen (Grätzel-Zelle) sind elektrochemische Prozesse von großer Bedeutung.[1,2] Wie viele andere Halbleiter mit hohem Bandabstand ist TiO_2 in seiner stöchiometrischen Zusammensetzung nicht leitend, da die Bandlücke zwischen dem voll besetzten Valenz- und dem unbesetzten Leitungsband im Falle der Anatas-Modifikation 3,2 eV beträgt (für die Rutil-Modifikation: ΔE = 3,0 eV). Für die Anwendung von TiO_2 in Photovoltaik und Photochemie (z.B. Abwasserreinigung) ist eine hohe Photonenausbeute von Bedeutung.[3,4,5] Um dies zu erreichen, können mittels Dotierung mit Fremdionen zusätzliche Elektronendonorzustände in die Bandlücke eingeführt werden. Ein weiterer Ansatz ist die Aufbringung von Photosensibilisatoren auf der Oberfläche von TiO_2. In diesen können ebenfalls Elektronen aus Donorzuständen angeregt werden, von wo sie ins Leitungsband des TiO_2 übergehen können.[6,7,8,9]

Ein weiterer Aspekt des Einbringens von Fremdionen ist die Erhöhung der Leitfähigkeit.[10] Dies erfolgt durch das Einbringen von Elektronenlöchern ins Valenzband oder von Elektronen ins Leitungsband. Im Falle von TiO_2 ist die Einbringung von

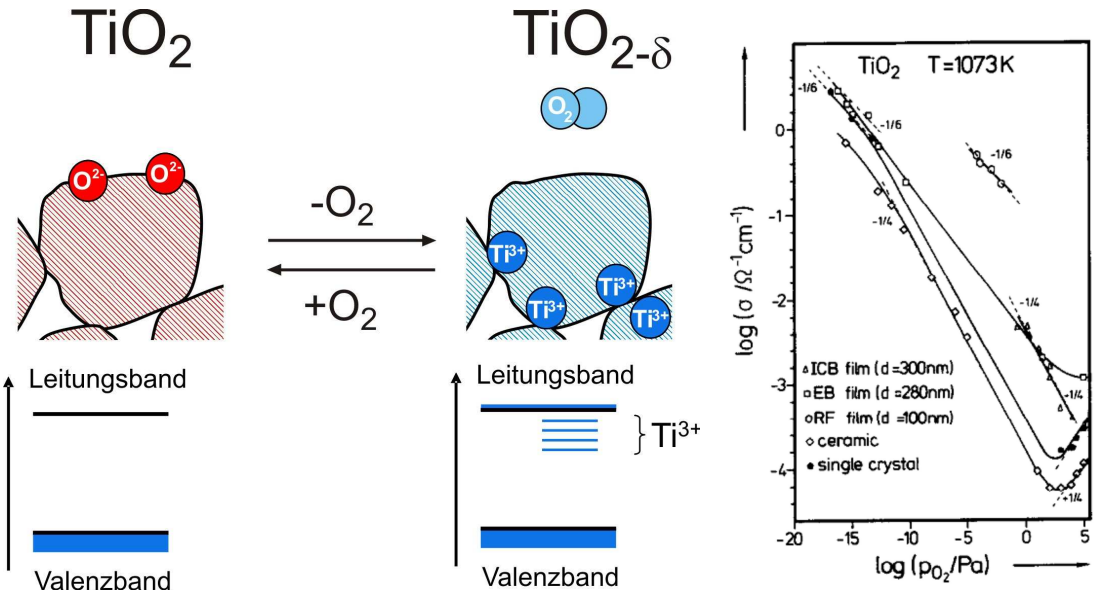

Abbildung 1.1 links: Steuerung der Stöchiometrie und der Leitfähigkeit von TiO_2 über den Sauerstoffpartialdruck. rechts: Doppellogarithmische Auftragung von elektrischer Leitfähigkeit gegen den Sauerstoffpartialdruck für TiO_2-Einkristall bei T = 1070 K (U. Kirner et. al., Sensor Actuator, 1990, B1, 103)

Leitungsbandelektronen auch durch die Veränderung der Stöchiometrie möglich. Eine Abreicherung von Gittersauerstoff hat zur Folge, dass Elektronen im Leitungsband gebildet werden (Kap. 1.2). Bei ausreichend hoher Temperatur stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Sauerstoffeinbau in das Kristallgitter und Sauerstoffausbau aus dem Kristallgitter ein (Abb. 1.1).[11] Über das Anpassen des Sauerstoffpartialdrucks bei einer bestimmten Temperatur kann ein bestimmtes Sauerstoffdefizit δ im Kristallgitter erzeugt werden. Durch ein rapides Abkühlen des Kristallnetzwerks ist es möglich, die substöchiometrische Zusammensetzung $TiO_{2-\delta}$ zu stabilisieren.[12]

Für die gezielte Anwendung von substöchiometrischen $TiO_{2-\delta}$ ist nicht nur die Kenntnis des Sauerstoffdefizits δ notwendig, sondern auch die damit assoziierten Inoischen Spezies und Punktdefekte im und auf dem Material (Ti^{3+}, O_2^-, O^-,...) (Abb. 1.2).[13] Unter Anwendung molekülspektroskopischer Methoden können diese identifiziert und quantifiziert werden. Durch die Zugabe von Sondenmolekülen, welche an der Oberfläche adsorbieren,

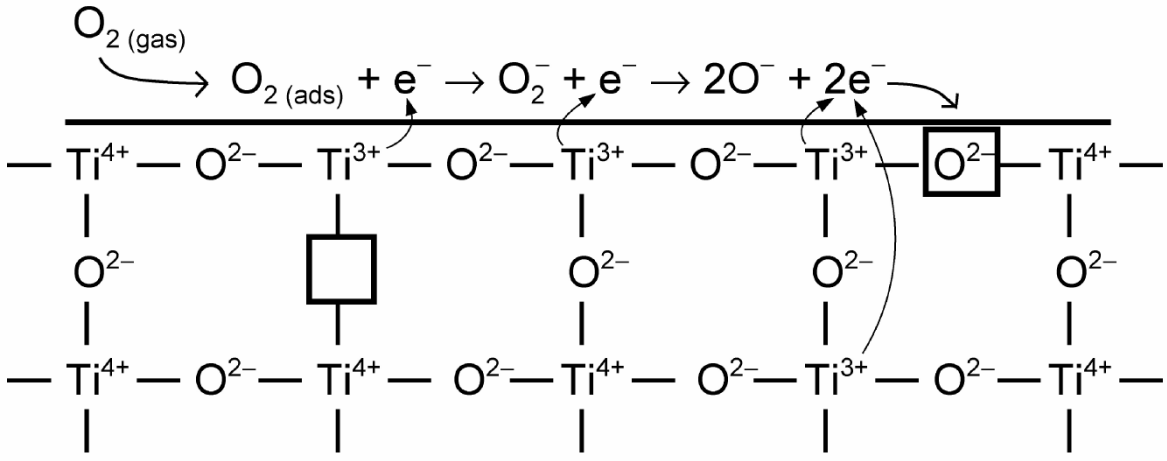

Abbildung 1.2 Schema möglicher Prozesse, welche molekularer Sauerstoff infolge der Adsorption auf substöchiometrischen $TiO_{2-\delta}$ eingehen kann (entnommen aus J. Novotny et. al., J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 9984)

lassen sich zusätzlich Informationen über die Lage (Volumen oder Oberfläche) und die Reaktivität dieser Spezies gewinnen.[14,15,16]

Um eine möglichst große Austauschfläche zwischen Molekülen aus der Gasphase und TiO_2 zu gewährleisten, werden für diesen Zweck poröse Materialien eingesetzt, welche aufgrund ihres großen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses eine hohe Anzahl an Adsorptionplätzen bieten. Besteht das Sensormaterial aus einem Nanokristallnetzwerk so besteht eine hohe Anzahl von Partikel-Partikel-Grenzflächen also Korngrenzen.[17] Diese Korngrenzen können diesem Netzwerk auch Eigenschaften hinzufügen, welche auf isolierten Partikeln nicht beobachtet werden.[18,19,20,21] Zusätzlich haben diese Korngrenzen einen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit im Netzwerk von Partikel zu Partikel.

Die Ausbildung von Korngrenzen spielt weiters eine Rolle im Bereich der druckbaren Elektronik. Dieses Verfahren wird bereits seit längerem zur Herstellung von integrierten Schaltkreisen verwendet, welche auf organischen Materialien basieren (z.B. OLEDs).[22] Aufgrund der höheren Widerstandsfähigkeit und elektrischen Leitfähigkeit von anorganischen Materialien im Vergleich zu organischen wird versucht, Drucktechniken auch für anorganische Materialien zu entwickeln.[23,24]

Beispielsweise können Suspension aus elektrisch-leitenden Nanopartikeln über Tintenstrahldruck auf ein Substrat aufgebracht werden. Durch Aggregation der Nanopartikel und Verdampfen des Lösungsmittels entstehen aus den ursprünglich isolierten Nanopartikeln Leiterbahnen. Zur Anwendung dieses Verfahrens ist eine detailierte Kenntnis des Aggregationsprozesses notwendig, um eine ausreichende effiziente Elektronenleitfähigkeit über die Korngrenzen und Bindung zum Substrat zu gewährleisten.[25] Im Vergleich zur herkömmlichen Halbleiterelektronik mit dem Bedarf an komplexen Fertigungsanlagen bietet das Drucken von elektronischen Bauteilen an der Luft eine kostengünstige und einfache Alternative.

Im Rahmen dieser Arbeit wird gezeigt, wie aus isolierten Nanopartikeln über einfache Aggregationsprozesse Monolithe hergestellt werden können, welche einem mesoporösen Netzwerk von miteinander verbundenen Nanopartikeln entsprechen. Als Ausgangsmaterial werden isolierte Anatas-Nanopartikel verwendet, welche über Metall-organische chemische Gasphasenabscheidung (MoCVD) erhalten werden.[26,27] Dieser Prozess stellt einen lösungsmittelfreien Syntheseweg dar, welcher isolierte Anatas-Nanopartikel liefert. Die auf unterschiedliche Weise aggregierten Monolithe werden in Hinblick auf strukturelle Eigenschaften hin untersucht und mit den isolierten Nanopartikeln verglichen. Mit Hilfe der Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR) werden Veränderungen der Stöchiometrie der Nanokristallnetzwerke infolge thermischer Behandlung im Hochvakuum untersucht. Dabei wird ein besonderes Augenmerk auf das Auftreten von paramagnetischen Punktdefekten gelegt, welche durch Gittersauerstoffabreicherung entstehen. Weiters wird in diesem Zusammenhang auch die Rolle der Korngrenzen in den Nanopartikelnetzwerken diskutiert. Ein paramagnetisches Elektronenzentrum, welches in früheren Publikationen Leitungsbandelektronen zugeordnet wurde, wird auf seine Wechselwirkung mit adsorbierten Gasen untersucht. Damit soll insbesondere überprüft werden, inwiefern dieses Elektronenzentrum seine spektroskopischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Sauerstoffbedeckung ändert.

Zur quantitativen Untersuchung der Sauerstoffadsorption wurde ein UHV-Aufbau zur Messung von FT-IR-Spektren nach Yates et. al. weiterentwickelt. Durch die Kopplung mit einem Quadrupolmassenspektrometer (QMS) konnten quantitative Sauerstoffadsorptionexperimente durchgeführt werden. Somit konnte auf Nanopartikelnetzwerken, welche bei T = 923 K einem reduzierten Sauerstoffpartialdruck ausgesetzt waren, das entstandene Sauerstoffdefizit δ bestimmt werden.

Zu Vergleichszwecken wird auch über Sol-Gel-Synthese hergestelltes Anatas-Aerogel mittels ESR untersucht. Dieses Material besteht ebenfalls aus Anatas-Nanopartikeln, welche bereits während des Herstellungsprozess zu einem porösen Netzwerk aggregieren. Da das Anatas-Aerogel trotz eines unterschiedlichen Herstellungsprozesses eine strukturelle Ähnlichkeit mit den CVD-Nanopartikelnetzwerken hat, bietet es sich als Vergleichsmaterial an.

Letztlich werden $Na_2Ti_3O_7$-Nanodrähte und $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen auf ihre Hydroxylierung und thermische Stabilität hin untersucht. Über das Beobachten der sogenannten Drude-Absorption im mittleren IR-Bereich kann eine qualitative Aussage über die Stöchiometrie der Proben getroffen werden.

1.2 Einfluss von Defekten auf die Eigenschaften von TiO_2

Das Ti(IV)-Ion im Titandioxidkristall hat eine hohe Tendenz, seine Oxidationsstufe unter Aufnahme eines Elektrons zum Ti(III)-Ion zu reduzieren. Aufgrund dessen neigt TiO_2 zur Anionenfehlstellenbildung und in weiterer Folge zur Substöchiometrie. Der Grad der Substöchiometrie eines $TiO_{2-\delta}$-Nanokristalls lässt sich bei erhöhter Temperatur beeinflussen, indem man durch die Anpassung des Sauerstoffpartialdrucks den Sauerstoffeinbau ins oder Sauerstoffausbau aus dem Kristallgitter begünstigt.[12] Erfolgt eine thermische Behandlung unter Hochvakuumbedingungen, so hat dies die Abreicherung von Gittersauerstoff unter Bildung von Anionenfehlstellen und die Entwicklung von gasförmigen Sauerstoffmolekülen zur Folge (Gl. 1.1). Die aus dieser Reaktion resultierenden Elektronen bilden Defektzustände (Ti^{3+}) in der Bandlücke des TiO_2 (Gl. 1.2).[28,29]

$$2O^{2-}_{Lattice} \xrightarrow[p<10^{-5}\ mbar]{T = 923\ K} O_2\uparrow + 4e^- + 2V_O^{\bullet\bullet} \qquad \text{Gl. 1.1}$$

$$Ti^{4+} + e^- \longrightarrow Ti^{3+} \qquad \text{Gl. 1.2}$$

Dabei handelt es sich um Elektronendonorzustände, welche bis zu 1.0 eV unter dem Leitungsband lokalisiert sind.[30] Elektronen in diesen Defektzuständen können durch elektromagnetische Strahlung ins Leitungsband angeregt werden, was zu breiten Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich des Lichts (Probe zeigt eine blaue Farbe) führt (Kap. 4.1 Abb. 4.1). Diese Absorption reicht dabei bis in den Infrarot-Bereich (Abb. 1.3, Typ B). Für Elektronen, welche Zustände nur knapp unterhalb des Leitungsbands besetzen, kann durch die Umgebung zugeführte thermische Energie eine Anregung ins Leitungsband induzieren. Aufgrund ihrer hohen Mobilität im Leitungsband zeigen diese Elektronen keine klassische Absorptionsbande, sondern einen von der Wellenlänge abhängigen Anstieg der Absorption im mittleren IR-Bereich, welche Drude-Absorption genannt wird (Abb. 1.3, Typ A). Der Intensitätsverlauf dieser Absorption ist proportional der Potenz der Wellenlänge und folgt der Gleichung 1.3.[31,32]

$$S(\lambda) = A \cdot \lambda^p \qquad \text{Gl. 1.3}$$

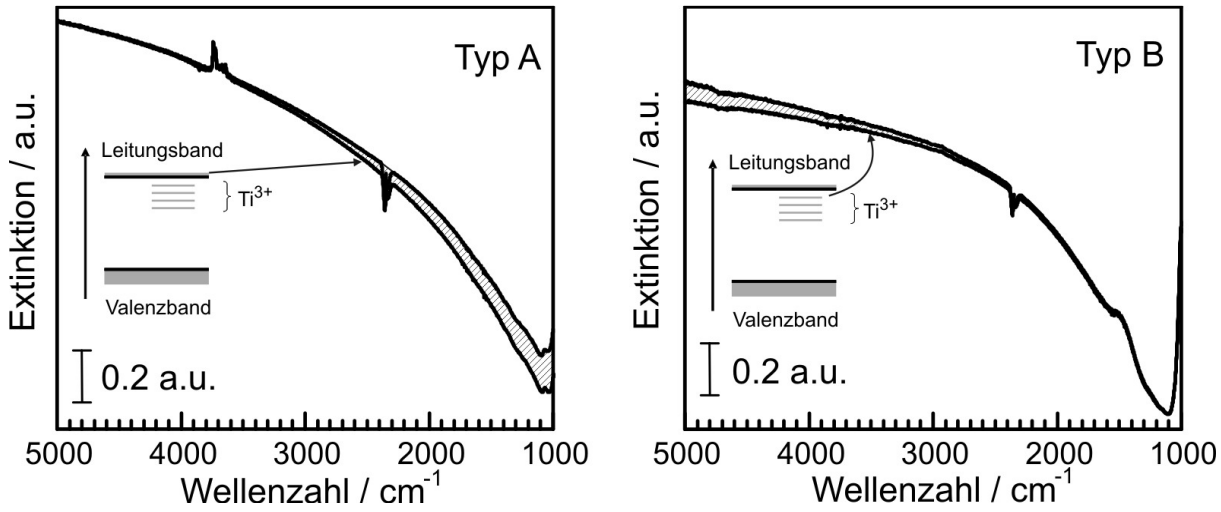

Abbildung 1.3 Unterschiedliche Arten von Absorptionen im MIR Bereich, hervorgerufen durch Elektronen im Leitungsband (links) und in Donorzuständen in der Bandlücke (rechts).

Die Adsorption von molekularem Sauerstoff bei Raumtemperatur führt zu einem Transfer von Elektronen aus Ti^{3+}-Zuständen und dem Leitungsband zu an der Oberfläche adsorbierten Sauerstoff (Gl 1.4). Dies hat zur Folge, dass die mit reduzierten Defektzuständen im Zusammenhang stehenden spektroskopischen Erscheinungen ebenfalls verschwinden (Abb. 1.3).

Da Ti^{3+}-Zentren zusätzlich zur ihren charakteristischen optischen Absorptionen auch Paramagnetismus aufweisen, können diese auch unter geeigneten experimentellen Bedingungen mittels Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR) untersucht werden. In Abbildung 1.4a ist die Signatur von Ti^{3+}-Zentren zu sehen, welche sich aus der Überlagerung von zwei unterschiedlichen Typen von Ti^{3+}-Zentren zusammensetzt.[33] Wie auch in der optischen Spektroskopie beobachtet, führt die Sauerstoffexposition zum Verschwinden der für Ti^{3+}-Zentren charakteristischen ESR-Signale. An deren Stelle tritt ein ESR-Signal, welche an der

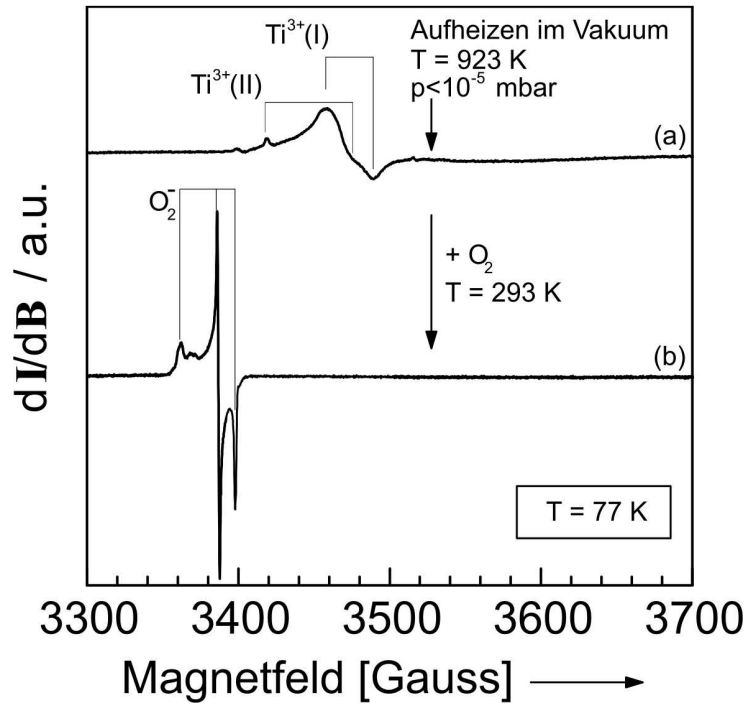

Abbildung 1.4 ESR-Spetrum nach (a) Ausheizen im Vakuum bei 923K, (b) nach Sauerstoffzugabe bei Raumtemperatur und anschließendem evakuieren ($p<10^{-5}$ mbar).

Oberfläche adsorbierten Superoxidanion (O_2^-) zugeordnet werden kann (Abb. 1.4). Gebildet wird diese Spezies aufgrund eines Elektronenübergangs von Ti^{3+}-Zentren auf adsorbierte Sauerstoffmoleküle unter Bildung des energetisch günstigeren O_2^- (Gl. 1.4).[34]

$$O_2 + e^- \rightarrow O_2^- \qquad \text{Gl. 1.4}$$

Im Rahmen der Untersuchung von Ladungstrennung an TiO_2 wurde Sauerstoff als O_2^- photoadsorbiert, deren Menge volumetrisch bestimmt wurde (Kap. 2.2.5).[35] Dies lässt in weiterer Folge eine quantitative Bestimmung von als O_2^--Spezies adsorbierten Sauerstoff auf TiO_2-Proben zu.

1.3 Arten von in Festkörper auftretendem Magnetismus

Magnetismus ist die Kraft, welche durch die Bewegung von Ladungen entsteht. Makroskopisch kann dies durch Stromfluss in elektrischen Leitern hervorgerufen werden (Spulen). Auf mikroskopischer Ebene erzeugen Elektronen durch Rotation um die eigene Achse (Elektronenspin) und um den Kern (Bahndrehimpuls) ein magnetisches Moment.[i] Da aufgrund des Pauli-Prinzips in allen abgeschlossenen Schalen die Momenten des Elektronenspins und die des Bahndrehimpulses antiparallel angeordnet sind, kompensieren sich die magnetischen Momente der Elektronen. Damit Moleküle ein magnetisches Moment erhalten, sind ungepaarte Elektronen in der Valenzschale notwendig. In Abhängigkeit von Molekülstruktur und Elektronenkonfiguration der Moleküle, zeigen diese in ihrem magnetischen Verhalten Unterschiede. Zur Klassifizierung verschiedener magnetischer Eigenschaften kann die Wechselwirkung mit einem äußeren Magnetfeld herangezogen werden.

Durch Anlegen eines äußeren Magnetfeld H_0 erfährt das betrachtete Material eine Magnetisierung M. Das Verhältnis von Magnetisierung zum äußeren Magnetfeld wird als magnetische Suszeptibilität χ_m bezeichnet (Gl. 1.5).

$$\chi_m = \frac{M}{H_0} \qquad \text{Gl. 1.5}$$

Ist die Magnetisierung M parallel zum äußeren Magnetfeld (positives Vorzeichen), spricht man von paramagnetischem Verhalten. Ist die Magnetisierung dem äußeren Feld entgegengesetzt (negatives Vorzeichen), so handelt es sich um diamagnetisches Verhalten.

Grund für das unterschiedliche Verhalten ist die Elektronenkonfiguration im betrachteten Molekül bzw. Kristallgitter. Diamagnetische Stoffe besitzen keine ungepaarten Elektronen, deren Spin durch das äußere Magnetfeld beeinflusst werden kann. Jedoch bauen Elektronen durch ihre Bahnbewegung um den Atomkern ein Magnetfeld auf, welches dem Äußeren entgegengesetzt ist (Lenz'sche Regel).[36] Daraus resultiert eine Abschwächung des äußeren Magnetfelds und die negative Suszeptibilität für diamagnetische Materialien ($0 < \chi_m < -1$).

Im Gegensatz dazu besitzen paramagnetische Materialien im Allgemeinen ungepaarte Elektronen, welche ihren Spin in dem angelegten Magnetfeld H_0 ausrichten können. Besteht zwischen den Spins in einem Material zusätzlich eine Fernordnung, so kann man neben dem

[i] Es sei angemerkt, dass auch die Rotation des Atomkerns ein Magnetfeld erzeugt, welches um ca. den Faktor 2000 kleiner ist als das der Elektronen. Für diese Arbeit ist das geringe magnetische Moment des Kerns nicht von Bedeutung und daher wird auch nicht weiter darauf eingegangen.

Paramagnetismus noch zwischen Ferro- und Antiferromagnetismus unterscheiden. Im Unterschied zu klassisch paramagnetischen Stoffen unterscheiden sich diese durch die Größe und die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität. Während die Suszeptibilität bei diamagnetischen Stoffen temperaturunabhängig ist, zeigen die anderen Arten des Magnetismus sehr unterschiedliche Verläufe (Abb. 1.5).

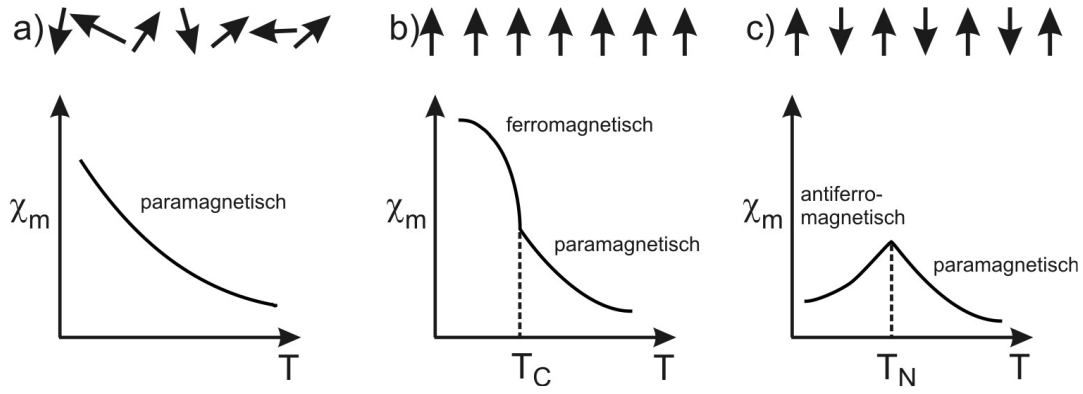

Abbildung 1.5 Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität χ_m für a) paramagnetische, b) ferromagnetische, c) antiferromagnetische Materialien. T_C entspricht der Curie-Temperatur und T_N der Néel-Temperatur

Paramagnetismus

Beim Paramagnetismus sind die ungepaarten Spins von einander isoliert zu betrachten. Diese Spins sind statistisch orientiert, wodurch das sich ihre resultierenden magnetischen Momenten nach Außen kompensieren (Abb. 1.5a). Durch das Anlegen eines äußeren Magnetfeldes H_0, wird die Ausrichtung dieser Spins parallel zu diesem Magnetfeld energetisch begünstigt. Die Aufspaltung in eine energetisch günstigere Spinorientierung und eine energetisch ungünstigere wird als Zeeman-Aufspaltung bezeichnet. Die daraus resultierende magnetische Vorzugsrichtung führt zu einer Magnetisierung des Materials. Schaltet man das äußere Magnetfeld wieder ab, so zeigen die einzelnen Spins wieder eine statistische Orientierung und die Magnetisierung geht gegen Null. Für die Suszeptibilität paramagnetischer Materialien gilt folgendes Curie'sche Gesetz:

$$\chi_m = \frac{C}{T} \qquad \text{Gl. 1.6}$$

Dieses Gesetz, welches sich aus der Bolzmannverteilung herleitet, liefert einen indirekt proportionalen Zusammenhang zwischen Temperatur und Suszeptibilität (Kap 2.2.3, Abb. 1.5a). Die Zeeman-Aufspaltung in einen energetisch günstigeren und einen ungünstigeren Spinzustand bildet in weiterer Folge die Basis für die ESR-Spektrokopie (Kap. 2.2).

Pauli-Paramagnetismus

Gemäß der Fermi-Statistik besetzen Leitungsbandelektronen bei T = 0 K alle Zustände unterhalb der Fermi-Energie E_F (Abb. 1.6a). Mit Ausnahme der Ferromagnetika erfolgt dies gemäß dem Pauli-Prinzip durch antiparallele Anordnung der Spins. In Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes führt dies zu einer Gleichverteilung der einander entgegen gesetzten Spins. Dies hat eine Kompensation der magnetischen Momente zur Folge. Legt man jedoch ein magnetisches Feld an, so werden auch hier alle zu H_0 parallel ausgerichteten Spinmomente energetisch begünstigt (Abb. 1.6b). Dadurch wechseln Elektronen ihren Spin in das energetisch günstigere Spinniveau, bis das Fermi-Niveau wieder erreicht ist (Abb. 1.6c). Durch die ungleiche Besetzungsdichte der Spinzustände resultiert für das Material auch eine Magnetisierung, wobei folgender Zusammenhang zwischen Suszeptibilität und der Zustandsdichte am Fermi-Niveau gilt:[37]

$$\chi_m = \frac{M}{H} = \frac{\mu_0 \cdot M}{B} = \mu_0 \cdot \mu_B^2 \cdot g(E_F) \qquad \text{Gl. 1.7}$$

μ_0 ... magnetische Feldkonstante

μ_B ... Bohr'sches Magneton

$g(E_F)$ ... Zustandsdichte des Fermi-Niveaus

Da $g(E_F)$ nur sehr schwach von der Temperatur abhängig ist, führt dies zu einer defacto Temperaturunabhängigkeit des Pauli-Paramagnetismus. Die Verschiebung im Energieniveau der beiden Spin-Zustände durch das Anlegen eines äußeren Magnetfeldes ist um mehrere Größenordnungen geringer als E_F. Daher führt der Pauli-Paramagnetismus auch nur zu einer schwachen Magnetisierung des Materials.[38]

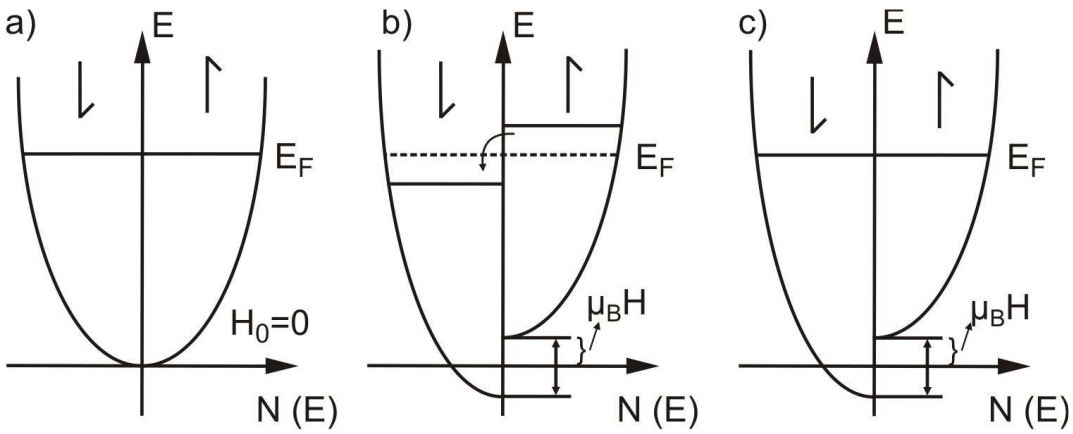

Abbildung 1.6 Termschema eines besetzten Leitungsbands a) in Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes H_0=0, in Gegenwart eines magnetischen Feldes b) vor Gleichgewichtseinstellung und c) nach Gleichgewichtseinstellung zwischen den Spins unterschiedlicher Orientierung.

Ferromagnetismus

Der Ferromagnetismus beruht auf einer hohen Anzahl an ungepaarten Spins im Leitungsband. Der Paramagnetismus kommt aufgrund seiner geringen Suszeptibilität als Ursache für den in Abbildung 1.5b gezeigten Verlauf nicht in Frage. Weiters findet beim Ferromagnetismus im Gegensatz zum Paramagnetismus, bei welchen die ungepaarten Spins isoliert sind, eine Kopplung zwischen den Elektronenspins im Valenzband statt. Die daraus resultierende Fernordnung der Spins führt in den jeweiligen Materialien zur spontanen Ausbildung von Bereichen mit gleicher Spin-Orientierung (Weiss'sche Bezirke). Durch das Anlegen eines äußeren Magnetfeld H_0 können diese Bereiche parallel zu H_0 ausgerichtet werden, was eine starke Magnetisierung nach sich zieht. Diese Ausrichtung kann auch nach Abschalten des externen Magnetfelds erhalten bleiben (Permanentmagnet).

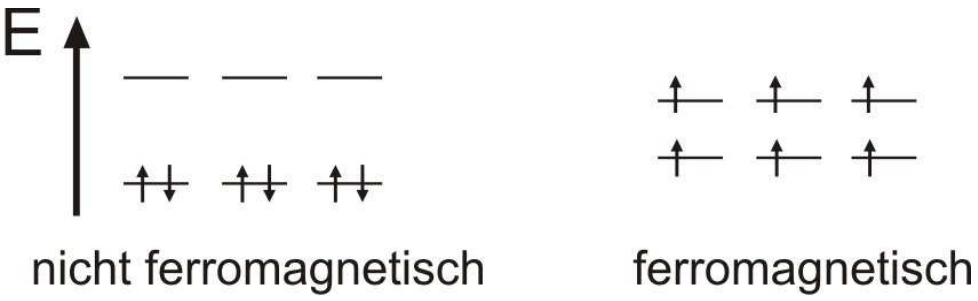

Abbildung 1.7 Vergleich der Valenzbänder in einem nicht-ferromagnetischen (links) und einem ferromagnetischen Material (rechts).

Generell ist es für Elektronen im Valenzband von Vorteil, immer das energetisch niedrigste Niveau zu besetzen. Dies führt dazu, dass Elektronen die Orbitale im Valenzband gemäß dem Pauli-Prinzip mit antiparallelem Spin besetzen (Abb. 1.7b). Elektronen im selben Orbital sind einander auch räumlich nahe, was eine hohe Coulomb-Abstoßung zur Folge hat. In einigen wenigen Materialen (Cr,Fe, ... -Verbindungen) ist diese Coulomb-Abstoßung im Valenzband so groß, dass Elektronen in das nächste unbesetzte Energieniveau angehoben werden. Dort ordnen die Elektronen ihren Spin gemäß der Hund'schen Regel parallel zu den Spins der anderen ungepaarten Elektronen an (Abb. 1.7b). Die parallele Anordnung der Spins über große Bereiche hinweg führt zu einer spontanen Magnetisierung in Form der Weiss'schen Bezirke. Durch Ausrichtung der Weiss'schen Bezirke mittels eines äußeren Magnetfeldes H_0 können diese Materialien Suszeptibilitäten von $\chi_m = 10^5$ aufweisen. Durch Temperaturerhöhung über eine kritische Temperatur (= Curie-Temperatur T_C) wird die Kopplung zwischen den Spin durch thermische Bewegung zerstört (Abb. 1.5). Als Resultat verhalten sich diese dann wie isolierte Spins und zeigen demnach auch ein paramagnetisches Verhalten.

Antiferromagnetismus

Beim Antiferromagnetismus handelt es sich ebenfalls um eine Kopplung zwischen Spins. Im Gegensatz zu ferromagnetischen Materialien ist es im Falle von antiferromagnetischen für ungepaarte Spins energisch von Vorteil, sich antiparallel auszurichten. Da dies zu über einen größeren Bereich parallel und antiparallel ausgerichteten Spins führt, spricht man in diesem Zusammenhang auch von einander überlagerten Untergittern.

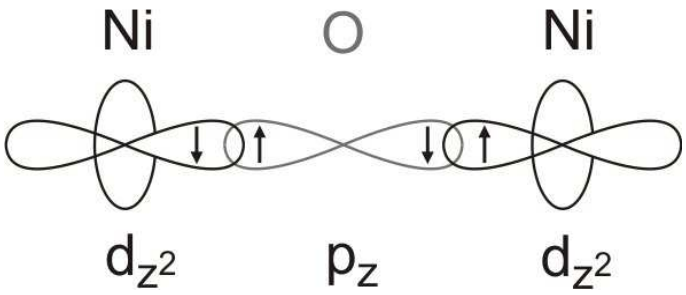

Abbildung 1.8 Schema der Orbitalüberlappung der Nickel-d_{z2}-Orbitale mit den Sauerstoff-p_z-Orbitalen im NiO-Gitter

Das Auftreten von Antiferromagnetismus kann unterschiedliche Gründe haben. Einer der häufigsten ist der sogenannte Superaustausch, welcher am Beispiel des NiO erläutert werden soll: Im NiO-Kristall besitzt das Nickel formal die Oxidationsstufe +2 und besitzt d-Orbitale mit ungepaarten Elektronen während im Sauerstoff mit der Oxidationsstufe -2 alle p-Orbitale voll besetzt sind. Aus Gründen der Coulomb-Abstoßung ist es vorteilhaft, dass die Elektronen des Sauerstoff-p_z-Orbitals auch in den d_{Z2}-Orbitalen des Nickels eine gewisse Aufenthaltswahrscheinlichkeit haben (partieller Ladungstransfer).[39] Hierfür ist es aber notwendig, dass das Elektron im Akzeptor-Orbital einen antiparallelen Spin zum Donor-Elektron besitzt (Abb. 1.8). Da nun die beiden Elektronen im Sauerstoff-p_z-Orbital (Donororbital) unveränderbar antiparallel zu einander stehen, müssen auch die Elektronen in den beiden angrenzenden Nickel-d_{z2}-Orbitalen (Akzeptororbital) einen zueinander entgegengesetzten Spin aufweisen. Somit hat nur jedes zweite Ni-Atom einen parallel orientierten Elektronenspin, was zur Ausbildung zweier Untergitter führt. Das gegenseitige kompensieren der Untergitter hat eine geringe Suszeptibilität zur Folge ($0 < \chi_m < 1$). Durch Temperaturerhöhung werden, wie auch beim Ferromagnetismus, diese Kopplungen sukzessive zerstört, was eine Erhöhung der Suszeptibilität nach sich zieht (Abb. 1.6c). Bei der so genannten Néel-Temperatur Verschwinden die Untergitter völlig und die einzelnen Spins verhalten sich wieder isoliert. Daher ist oberhalb der Néel-Temperatur T_N paramagnetisches Verhalten zu beobachten.

2. Einführung in die Untersuchungsmethoden

2.1 Metallorganische Chemische Gasphasenabscheidung

Die verwendeten nanokristallinen TiO_2-Proben wurden über Metallorganische Chemische Gasphasenabscheidung (MoCVD) hergestellt (Abb. 2.1).[27] Dabei wird ein flüssiger, organischer Precursor (Titantetraisopropoxylat) bei Drücken von 6 bis 12 mbar und einer Temperatur von ca. 145°C verdampft. Mit Hilfe eines Argonstroms von 0,82 Liter pro Minute wird der Precursordampf durch einen Rohrofen transportiert, wo sich die Metallorganische Verbindung bei 800°C zersetzt (Aufenthaltsdauer < 0,1 Sekunden). Dabei bilden sich TiO_2-Nanopartikel (CVD-NP), welche nach dem Verlassen der Ofenzone abgekühlt und anschließend in einem Stahlnetz aufgefangen werden.

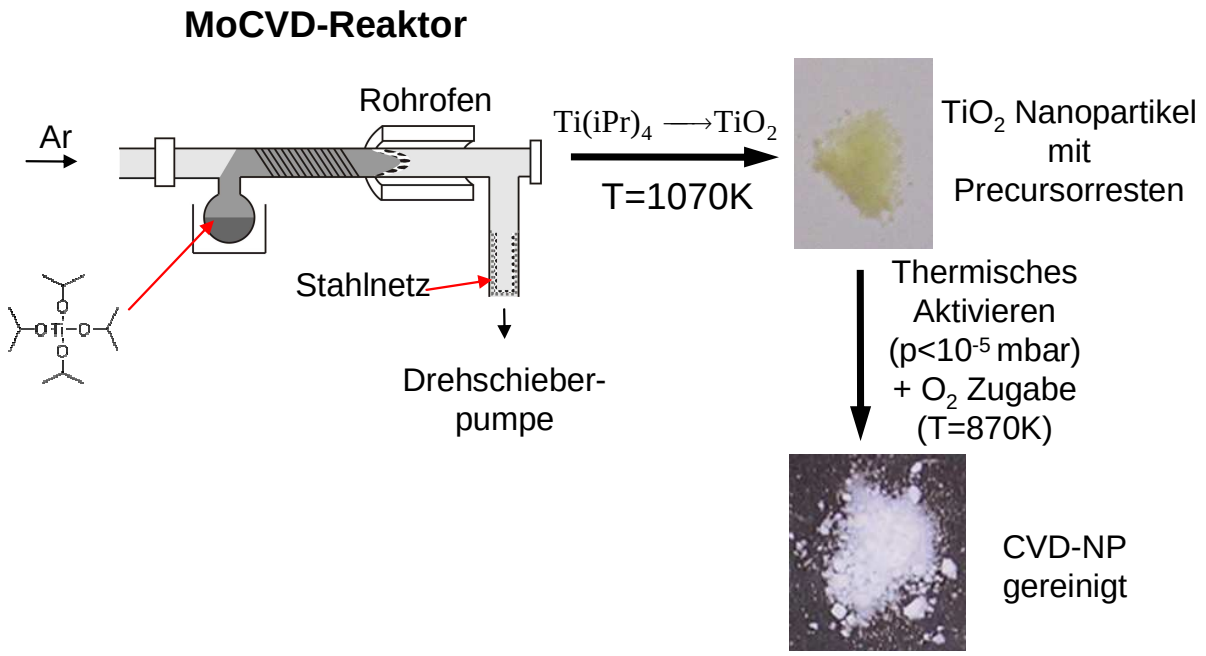

Abbildung 2.1 Schema zur Herstellung von CVD-NP durch MoCVD und nachfolgende Behandlung im Hochvakuum

Das somit erhaltene Produkt war noch mit Precursorresten verunreinigt. Deshalb wurden die CVD-NP im Hochvakuum ($p < 10^{-4}$ mbar) schrittweise auf 873 K gebracht und bei dieser Temperatur mehrmals mit Sauerstoff behandelt. Dies hatte zum Ziel, bei der Herstellung entstandene organische Nebenprodukte zu oxidieren und als CO_2 zu entfernen. Weiters wurde durch die Sauerstoffbehandlung eine stöchiometrische Zusammensetzung der TiO_2-Nanopartikel gewährleistet. Dieses wasserfrei hergestellte und trocken weiterverarbeitete

CVD-TiO_2-Nanopartikel-Pulver (CVD-NP) diente als das Ausgangsmaterial für Aggregationsversuche und weiterführende Untersuchungen (Kap. 3.1).

2.2 Elektronenspinresonanz-Spektroskopie

2.2.1 Grundlagen der Elektronensoinresonanz-Spektroskopie

Die Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie (ESR) beruht auf der Wechselwirkung magnetischer Dipole, die aus ungepaarten Elektronen und deren Spins resultieren, mit der magnetischen Feldkomponente elektromagnetischer Strahlung. Da das Netto-Spinmoment paarweise auftretender Elektronen null ist, sind ESR-spektroskopische Untersuchungen auf Systeme mit ungepaarten Elektronen, sogenannte paramagnetische Spezies, beschränkt. Die Voraussetzung für die Anwendung dieser Methode ist das Auftreten des Zeeman-Effektes (vgl. Kap. 1.5). Darunter versteht man die Aufspaltung ursprünglich entarteter Energieniveaus der Elektronenspins in einem externen Magnetfeld. Elektronen können bezüglich einer durch ein Magnetfeld gegebenen Vorzugsrichtung nur zwei Orientierungen einnehmen. Daraus resultiert für Elektronen mit antiparallel zum angelegten Magnetfeld ausgerichtetem Spin eine Erniedrigung, für Elektronen mit paralleler Ausrichtung eine Erhöhung des Energieniveaus. Die Aufspaltung zwischen den Energiezuständen

$$E_{Ms} = g_e \cdot \mu_B \cdot M_S \cdot B \qquad \text{Gl. 2.1}$$

beträgt für ein freies Elektron in Gegenwart eines externen Magnetfeldes B:

$$\Delta E = E_{\uparrow} - E_{\downarrow} = g_e \cdot \mu_B \cdot B \qquad \text{Gl. 2.2}$$

g_e.....g-Wert des freien Elektrons (= 2.0023)
μ_B....Bohr´sches Magneton
M_s....Spineigenwerte, $M_s = \pm ½$
B.....externes homogenes magnetisches Feld [T]

Wie aus Gleichung 2.2 ersichtlich ist, wächst die Energieaufspaltung linear dem angelegten magnetischen Feld (Abb. 2.2).

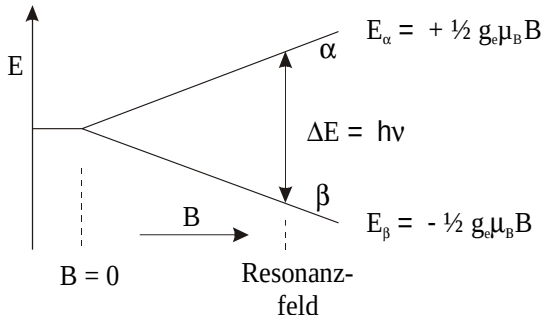

Abbildung: 2.2: Darstellung des linearen Zusammenhanges zwischen externem Magnetfeld und der Aufspaltung der Energieniveaus.

Für das ESR-Experiment wird eine paramagnetische Zentren enthaltende Probe elektromagnetischer Strahlung konstanter Energie hν ausgesetzt. Sobald das äußere magnetische Feld eine Energieaufspaltung verursacht, welche der Energie der Anregungsstrahlung entspricht, tritt Resonanz auf. Dieser Zusammenhang lässt sich in Form

der sogenannten Resonanzbedingung formulieren:

$$\Delta E = h \cdot \nu = g_e \cdot \mu_B \cdot B \qquad \text{Gl. 2.3}$$

Bei sogenannten CW[i]-ESR-Experimenten wird mit Magnetfeldstärken von ~3500 Gauss gemessen. Daraus folgen aus der in Gl. 2.3 angegebenen Resonanzbedingung Frequenzen zwischen 9,2 und 9,8 GHz (Mikrowellenbereich, λ~3.2cm, X-Band[ii]).

Die Auswahlregel für diesen Resonanzvorgang lautet:

$$\Delta M_S = \pm 1 \qquad \text{Gl. 2.4}$$

Da es sich bei den untersuchten Spinzentren um Elektronen in einem Molekül bzw. in einem Festkörper handelt, muss auch der Einfluss des umgebenden Kristallfeldes auf die Elektronen in Form von Bahnmomenten berücksichtigt werden. In der allgemeinen Fassung der Resonanzbedingung (Gl. 2.3) bedeutet der g-Faktor eine für das Spinzentrum und dessen Umgebung charakteristische Größe. Bei anisotropen Spinzentren tritt an die Stelle des skalaren g-Faktors eine g-Matrix, da die Größe des g-Faktors von der Orientierung des paramagnetischen Zentrums bezüglich des externen Magnetfeldes abhängt.[40]

Neben den Elektronen können auch Atomkerne einen Spin auf weisen, welcher ebenfalls ein magnetisches Moment zur Folge hat. Dieser Kernspin I kann die Werte 0, ½, 1, 3/2, 2,... annehmen und ist abhängig von der Kernmasse (sprich Art des Isotops). Befindet sich nun ein Kern mit $I \neq 0$ in der Nähe des ungepaarten Elektrons, so überlagern sich die magnetischen Felder des Kerns und des Elektrons. Je nachdem, ob das magnetische Feld des Kerns zu dem des Elektrons parallel oder antiparallel ist, führt dies zu einer Erhöhung oder Erniedrigung der Resonanzenergie (Abb. 2.3). Dieser Effekt wird Hyperfeinwechselwirkung genannt. Die Zahl der hyperfein-aufgespalteten Linien (Multiplizität) beträgt 2I+1. Für den einfachen Fall der Hyperfeinwechselwirkung zwischen einem ungepaarten Elektron (S = ½) und einem Proton (I = ½) ergeben sich durch die Kombination von $M_s = \pm ½$ und $M_I = \pm ½$ vier Zustände. Die Auswahlregeln der zwischen diesen Zuständen erlaubten Übergänge sind gegeben durch:

$$\Delta M_S = \pm 1,\ \Delta M_I = 0 \qquad \text{Gl. 2.5}$$

Das Aufsuchen der Resonanzenergie kann durch Variation der Mikrowellenenergie bei konstantem Magnetfeld, beziehungsweise durch Änderung des Magnetfeldes bei konstanter Mikrowellenenergie erfolgen. Beide Möglichkeiten sind in Abbildung 2.3 dargestellt und können zur Ermittlung des g-Faktors herangezogen werden. Bei Konstanthalten der

[i] CW: continuous wave

[ii] Die Bezeichnung X-Band stammt aus der Radartechnik und beschreibt den Frequenzbereich der eingesetzten Strahlung (9.2-9.8 GHz)

Mikrowellenergie findet ohne Hyperfeinwechselwirkung Absorption statt, sobald $B = h\nu/g_e\mu_B$ wie im mittleren Signal der Abbildung 2.3b ersichtlich. Im Fall von Hyperfeinwechselwirkung beobachtet man zwei Resonanzmagnetfeldwerte bei $B = h\nu/g_e\mu_B \pm A_0/2g_e\mu_B$. Die Größe der Aufspaltung $A_0/g_e\mu_B = a_0$ wird Hyperfein-

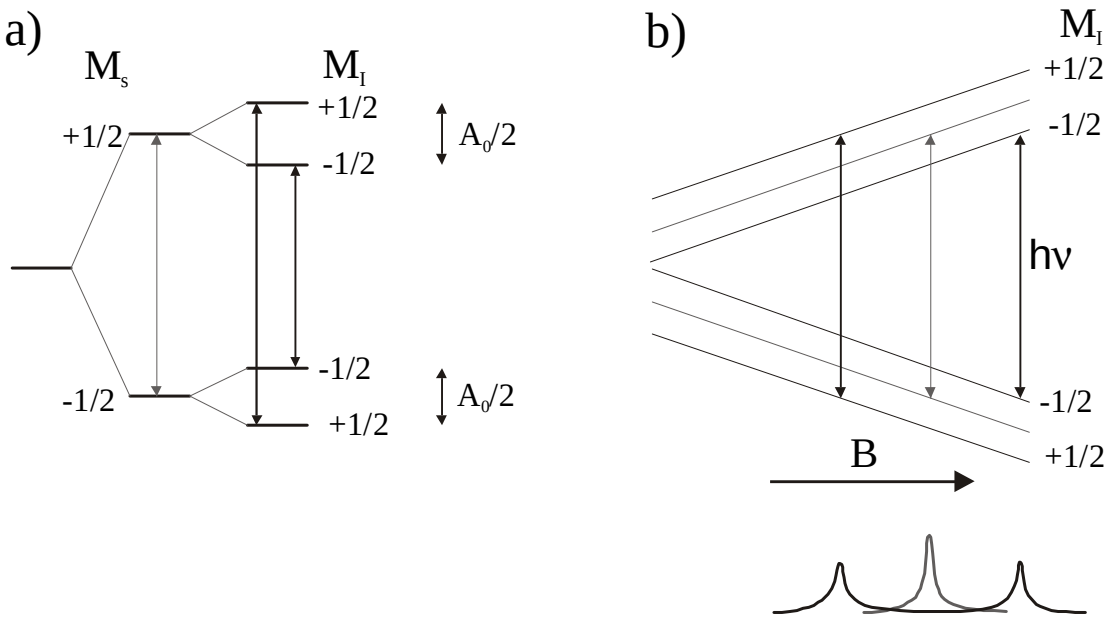

Abbildung 2.3: Einfluss der Hyperfeinwechselwirkung auf die untersuchten Übergänge a) bei konstantem Magnetfeld b) bei konstanter Mikrowellenenergie. grau: Absorptionssignal ohne Hyperfeinwechselwirkung schwarz: Absorptionssignal mit Hyperfeinwechselwirkung.

aufspaltungskonstante genannt und in Gauss angegeben. A_0 ist die Hyperfeinaufspaltung und wird in Frequenzeinheiten angegeben.

Im Fall der ESR-Spektroskopie an polykristallinen Proben unterliegt die Orientierung der untersuchten Spinzentren bezüglich des externen Magnetfeldes einer statistischen Verteilung. Man erhält in diesem Fall sogenannte Pulverspektren, die als Überlagerung einer großen Zahl von Einzelspektren aufgefasst werden können. Die Form dieser Spektren hängt von der lokalen Symmetrie der Spinzentren bezüglich des umgebenden Kristallfeldes ab. Für ein Spinzentrum, dessen lokales elektrisches Feld kubische Symmetrie aufweist, sind die drei Hauptachsen des lokalen Koordinatensystems beziehungsweise deren Resonanzstellen des Magnetfeldes B gleich $B_x = B_y = B_z$; man beobachtet ein isotropes Signal. Wird die Symmetrie des Zentrums reduziert, sodass $B_x = B_y \neq B_z$, erhält man ein Pulverspektrum mit zwei ausgezeichneten Resonanzstellen entsprechend der Werte von $g_\perp$ und $g_\parallel$ (Abb. 2.4a,b). Diese entsprechen der senkrechten beziehungsweise parallelen Ausrichtung der Symmetrieachse zum Magnetfeld. Man spricht in diesem Fall von einer axialen Symmetrie der Spinzentrums. In Fällen völliger Anisotropie, bei Vorliegen einer orthorhombischen Symmetrie des Spinzentrums ($B_x \neq B_y \neq B_z$), erhält man ein Spektrum, welches durch drei

Resonanzstellen, entsprechend den drei ausgezeichneten Orientierungen des Magnetfeldes zu den Kristallachsen, ausgezeichnet ist (Abb. 2.4c,d). Die dazugehörigen g-Werte werden üblicherweise als g_{xx}, g_{yy} und g_{zz}, angegeben.

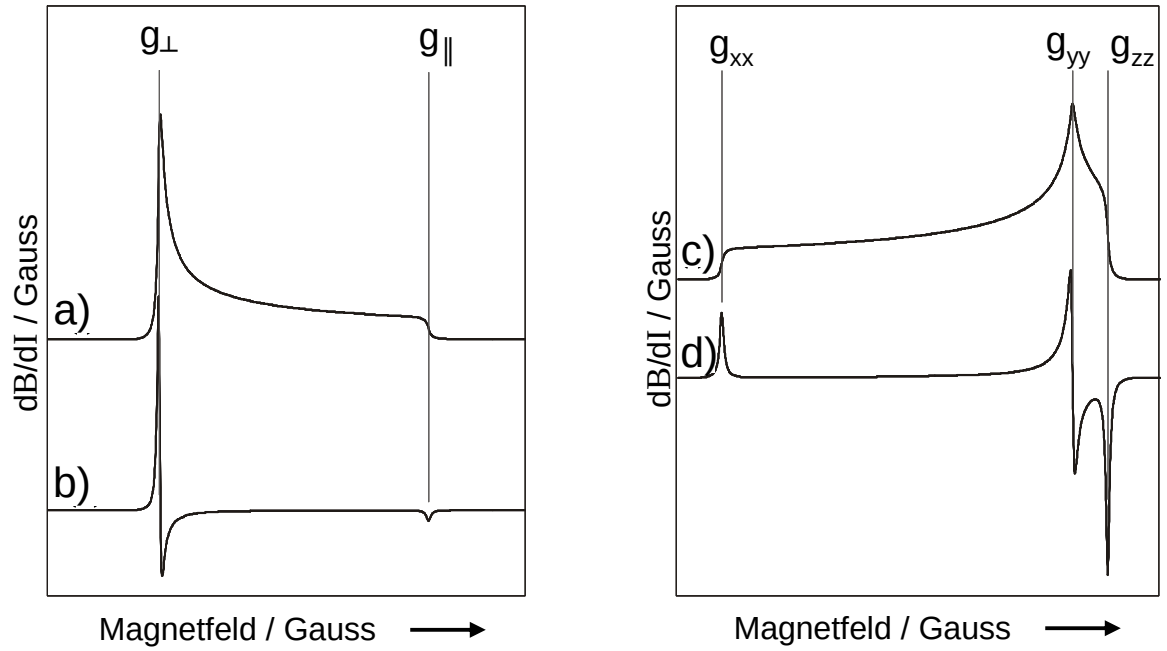

Abbildung 2.4: links: typische Form eines Pulverspektrums bei axialer Symmetrie des Spinzentrums a) Absorptionsspektrum und b) Derivativspektrum. rechts: typische Form eines Pulverspektrums bei orthorhombischer Symmetrie des Spinzentrums c) Absorptionsspektrum und d) Derivativspektrum.

In der ESR-Spektroskopie wird die sogenannte field sweep-Methode eingesetzt, d.h. die Messung erfolgt bei konstanter Mikrowellenfrequenz und das Magnetfeld wird graduell variiert. Dabei wird gemäß Gleichung 2.4 die Aufspaltung der Energieniveaus solange vergrößert, bis sie genau der Energie der Strahlung entspricht und die Resonanzbedingung erfüllt ist (Gl. 2.3). In Abbildung 2.5 ist das Schema eines ESR-Spektrometers dargestellt. Die Hauptkomponenten sind eine frequenzstabile Strahlungsquelle, ein Klystron oder eine Gunn-Diode, und ein Magnet, der in der Lage ist das homogene Feld kontinuierlich über den betrachteten Bereich zu variieren. Die Mikrowellenstrahlung gelangt über einen Hohlleiter in einen Resonator, der so ausgelegt ist, dass sich in ihm stehende Wellen ausbilden können. In den Resonator wird über eine Öffnung von oben ein Quarzglasröhrchen mit der Probe eingebracht. Zu Beginn der Messung werden die Phase und die Leistung der Mikrowellenstrahlung so optimiert, dass die gesamte eingekoppelte Leistung im Resonator gespeichert und nichts reflektiert wird. Wird der Resonanzmagnetfeldwert erreicht, so absorbiert die Probe Mikrowellenstrahlung, die Speicherbedingung fällt, Strahlung wird reflektiert und gelangt zum Detektor.

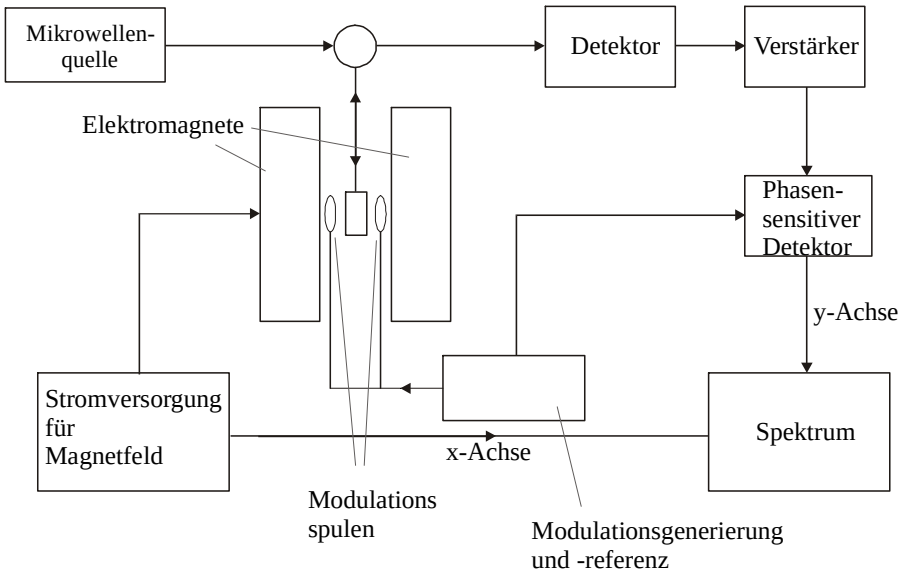

Abbildung 2.5 Schematischer Aufbau eines ESR-Spektrometers

In der ESR-Spektroskopie wird das Prinzip der sogenannten phasensensitiven Detektion angewandt. Dabei wird dem angelegten Magnetfeld ein oszillierendes Zusatzfeld überlagert (typische Modulationsfrequenz: ~100kHz). Die als Folge der Absorption reflektierte Strahlung wird im Detektor in ein Wechselstromsignal umgewandelt und nur jene Komponenten werden detektiert, die in einem schmalen Bereich (~ 1Hz) um 100 kHz moduliert sind. Dieses Signal wird verstärkt und mit den Modulationseigenschaften des 100 kHz-Oszillators verglichen, wobei zur Erzielung einer maximalen Amplitude ein Phasenangleich dieser beiden Signale vorgenommen wird. Das Detektorausgangssignal ist auf Grund der Modulation proportional zur Steigung an der jeweiligen Stelle des Absorptionssignals, wodurch das detektierte Signal der 1. Ableitung des Absorptionssignals entspricht. Der Vorteil der phasensensitiven Detektion liegt in der Steigerung der Empfindlichkeit. Zudem kann eine verbesserte Auflösung unterschiedlicher Signaltypen erreicht werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten ESR-Messungen wurden mit einem Spektrometer des Typs EMX 10/12 der Firma BRUKER im X-Band-Wellenlängenbereich durchgeführt. Für die Aufnahmen wurde die Probe zur Erhöhung des Signal-zu-Rauschverhältnisses auf 77K abgekühlt. Um Sättigung der beobachteten Signale zu vermeiden, wurde typischerweise bei einer Strahlungsleistung von 0,2 mW gemessen. Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses wurden für ein Spektrum mehrere Scans akkumuliert.

2.2.2 Einfluss des Qualitätsfaktors auf die Signalintensität

Die Intensität I eines Signals im ESR-Spektrum ist gemäß Gleichung 2.6 der in den Resonator eingestrahlten Mikrowellenleistung P und dem Qualitätsfaktor Q proportional.

$$I \sim P \cdot Q \qquad \text{Gl. 2.6}$$

Dieser Qualitätsfaktor ist das Verhältnis von im Resonator gespeicherter Mikrowellenenergie E_{res} zu dissipierter Energie E_{dis}

$$Q = \frac{E_{res}}{E_{dis}} \qquad \text{Gl. 2.7}$$

Die Gründe für die Dissipation von Mikrowellenenergie im Resonator sind unvollständige Reflexion der Welle an der Resonatorwand (Ohm'sche Verluste) und Veränderung der Resonatorgeometrie durch Einbringen der Probe. Somit ist der Qualitätsfaktor gerätespezifisch und hängt vom verwendeten Aufbau ab.[i] Darüber hinaus können aber auch dielektrische Verluste durch die Probe den Qualitätsfaktor herabsetzen. Diese dielektrischen Verluste treten besonders stark in Gegenwart einer hohen Anzahl an Leitungsbandelektronen in der zu untersuchenden Probe auf. [41]

2.2.3 Einfluss der Temperatur auf die Signalintensität

Für elektronische Übergänge ist nicht nur die Erfüllung der Resonanzbedingung wichtig, sondern auch das Besetzungsverhältnis zwischen dem Grundzustand und dem angeregten Zustand. Dieses wird mit Hilfe der Boltzmann-Verteilung beschrieben (Gl. 2.8).[42]

$$\frac{N_+}{N_-} = e^{-\frac{\Delta E}{k \cdot T}} \qquad \text{Gl. 2.8}$$

N_+ … Anzahl der besetzten Zustände im angeregten Zustand

N_- … Anzahl der besetzten Zustände im Grundzustand

Setzt man in Gleichung 2.8 die Resonanzbedingung (Gl. 2.3) ein, so erhält man

$$\frac{N_+}{N_-} = e^{-\frac{h \cdot \nu}{k \cdot T}} \qquad \text{Gl. 2.9}$$

Die Signalintensität I im Spektrum ist proportional der Populationsdifferenz zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand ($N_- - N_+$) und der Gesamtzahl an Zuständen ($N_- + N_+$) (Gl. 2.10).

[i] Im verwendeten Spektrometeraufbau betrug der Qualitätsfaktor für einen Resonator mit Probe typischerweise Q = 3200.

$$I \sim \frac{N_- - N_+}{N_- + N_+} \qquad \text{Gl. 2.10}$$

Setzt man nun Gleichung 2.9 in Gleichung 2.10 ein, so erhält man schließlich

$$I \sim \frac{1 - e^{-\frac{h \cdot \nu}{k \cdot T}}}{1 + e^{-\frac{h \cdot \nu}{k \cdot T}}} \qquad \text{Gl. 2.11}$$

Für die Gleichung 2.11. kann man nun 2 Fälle unterscheiden:

Für $h \cdot \nu >> k \cdot T$ sind die Exponentialausdrücke in Gleichung 2.11 vernachlässigbar klein, wodurch man Gleichung 2.12 erhält:

$$I \sim \frac{1 - e^{-\frac{h \cdot \nu}{k \cdot T}}}{1 + e^{-\frac{h \cdot \nu}{k \cdot T}}} = \frac{1 - 0}{1 + 0} = 1 \qquad \text{Gl. 2.12}$$

Das bedeutet, dass bei ausreichend hoher Energie der eingestrahlten elektromagnetischen Welle (z.B. Infrarot, sichtbares Licht, ultraviolettes Licht) die Signalintensität unabhängig von der Temperatur ist.

Für $h \cdot \nu << k \cdot T$ kann man die Exponentialterme in Gleichung 2.11 in Potenzreihen entwickeln und nach dem ersten Glied abbrechen. Dabei kann man aufgrund der Bedingung $h \cdot \nu << k \cdot T$ die Zahl 1 im Nenner vernachlässigen und man erhält

$$I \sim \frac{1 - e^{-\frac{h \cdot \nu}{k \cdot T}}}{1 + e^{-\frac{h \cdot \nu}{k \cdot T}}} \approx \frac{1}{\frac{2 \cdot k \cdot T}{h \cdot \nu} + 1} \approx \frac{h \cdot \nu}{2 \cdot k \cdot T} \qquad \text{Gl. 2.13}$$

Diese Gleichung liefert eine Abhängigkeit der Signalintensität von der Temperatur. Für die Mikrowellenenergie im X-Band-Bereich und eine Messtemperatur von 77 K gilt $h \cdot \nu << k \cdot T$, was zu einer Abhängigkeit der Signalintensität von der Temperatur führt (Gl. 2.13).

2.2.4 Einfluss der Relaxationszeit auf die Signalintensität

Wie bereits im vorhergehenden Kapitel beschrieben, hat das Besetzungsverhältnis zwischen N_- und N_+ einen Einfluss auf die Signalintensität. Gemäß der Bolzmann-Verteilung können nicht mehr Elektronen im angeregten Zustand N_- als im Grundzustand N_+ sein. Daher kann bei spektroskopischen Methoden, welche wie ESR auf der Anregung mit elektromagnetischen Wellen in einem niedrigen Energiebereich ($h \cdot \nu << k \cdot T$, Kap. 2.2.3) basieren, das Problem der Sättigung auftreten. Ein Abbau der angeregten Zustände durch spontane Emission spielt bei der ESR-Spektroskopie keine Rolle, da das Verhältnis der Einsteinschen Koeffizienten der spontanen (A_{mn}) und der stimulierten Emission (B_{mn}) durch Gleichung 2.14 gegeben ist.

$$\frac{A_{mn}}{B_{mn}} = \frac{8 \cdot \pi \cdot h \cdot \upsilon^3}{c^3} \qquad \text{Gl. 2.14}$$

Jedoch können Elektronen in angeregten Zuständen über nicht radiative Deaktivierung, der sogenannten Relaxation, wieder in den Grundzustand zurückkehren. Die Relaxation lässt sich in Spin-Gitter- und Spin-Spin-Relaxation unterteilen. Bei der Spin-Gitter-Relaxation erzeugen die das paramagnetische Zentrum umgebenden Spin- oder Kernspinmomente aufgrund der regellosen Wärmebewegung magnetische Feldfluktuationen. Diese Fluktuationen führen zur Abgabe der Anregungsenergie in Form von Phononen (=Gitterschwingungen). Da es dabei zu einem Energietransfer vom magnetisch angeregten Zustand zu Gitterschwingungen kommt, wird dieser Vorgang auch als Energierelaxation bezeichnet. Bei der Spin-Spin-Relaxation findet über eine magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung eine Übertragung des angeregten Zustandes auf ein benachbartes, ungepaartes Elektron statt. Bei dieser Übertragung kommt es zu einem Phasensprung, weshalb dieser Vorgang auch als Phasenrelaxation bezeichnet wird. Da bei diesem Prozess die Anregungsenergie erhalten bleibt, muss diese durch eine nachfolgende Spin-Gitter-Relaxation an das Kristallgitter abgegeben werden. Die Geschwindigkeit der Relaxation wird über die sogenannte Relaxationszeit angegeben.

Fänden keine Relaxationsprozesse statt, würde die Absorption von Strahlung zu einem Angleichen der Besetzungszahlen führen, bis schließlich bei $N_+ = N_-$ Sättigung vorliegt. In diesem Zustand würden durch das elektromagnetische Wechselfeld gleich viele Übergänge von $E\uparrow$ nach $E\downarrow$ wie von $E\downarrow$ nach $E\uparrow$ induziert. In der Praxis bedeutet dies folgendes: Nimmt die Sättigung zu, so nimmt die im Spektrum beobachtete Absorption ab. Bei einem Besetzungsverhältnis von $N_+/N_- = 1$ wäre keine Absorption mehr zu beobachten. Das Auftreten von Sättigung führt dazu, dass kein linearer Zusammenhang zwischen absorbierter Strahlung und Anzahl der Spinzentren mehr besteht. Somit können unter dem Einfluss von Sättigung keine quantitativen Aussagen über die beobachteten Spinzentren getroffen werden. Experimentell kann das Besetzungsverhältnis durch Veränderung der eingestrahlten Mikrowellenleistung oder durch Veränderung der Temperatur beeinflussen (Kap. 2.2.3).

Die Leistungsabhängigkeit der Sättigung kann in weiterer Folge auch herangezogen werden, um 2 Spinzentren mit gleicher Resonanzenergie aber unterschiedlichen Relaxationseigenschaften unabhängig von einander zu untersuchen. Dabei kann durch das Verwenden einer hohen Mikrowellenleistung das Spinzentrum mit der längeren Relaxationszeit in Sättigung gebracht und das dazugehörige Signal im Spektrum ausgelöscht werden. Das Signal des Spinzentrums mit der kürzeren Relaxationszeit bleibt erhalten und

kann ohne Störung untersucht werden.[43]

Jedoch hat nicht nur eine sehr lange Lebensdauer (= lange Relaxationszeit) einen Einfluss auf das ESR-Signal, sondern auch eine sehr kurze. Grund hierfür ist die Heisenberg'sche Unschärferelation, welche für eine Lebensdauer τ eine Energieunschärfe ΔE vorgibt:

$$\Delta E \cdot \tau \geq \hbar \qquad \text{Gl. 2.15}$$

Eine sehr kurze Lebensdauer eines Spinzentrums hat eine hohe Energieunschärfe zur Folge, was sich in einem sehr breiten ESR-Signal manifestiert. Die Signalverbreitung kann ein Ausmaß annehmen, so dass im Spektrum keine Unterscheidung zwischen Signal und Grundlinie mehr möglich ist.

Was den Einfluss auf die Relaxationszeit betrifft, so nimmt Sauerstoff eine Sonderstellung in der ESR-Spektroskopie ein. Molekularer Sauerstoff ist ein Biradikal und somit paramagnetisch. Im Vergleich zu Festkörpern besitzt das gasförmige Sauerstoffmolekül über Rotationsfreiheitsgrade. Die Rotation des Sauerstoffmoleküls erzeugt ein zusätzliches magnetisches Moment welches mit jenem des Elektronenspins wechselwirken kann. Diese Wechselwirkung führt zu einer großen Anzahl an Übergängen, was sich in einem komplexen ESR-Spektrum manifestiert (Abb. 2.6).[44] Zusätzlich führt die Wechselwirkung des Elektronenspins mit der Molekülrotation dazu, dass angeregte Spinzustände im Sauerstoffmolekül über eine effiziente Spin-Gitter-Relaxation deaktiviert werden können.

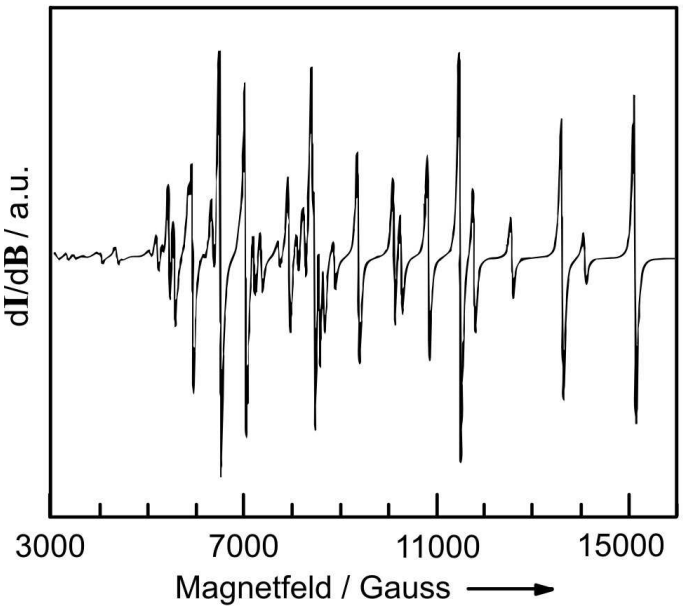

Abbildung 2.6 ESR-Spektrum von gasförmigen Sauerstoff bei T = 100 K und $p_{O2} \approx 0{,}1$ mbar (aus Bolton, „Electron Spin Resonance")

Ein weiterer Aspekt des Sauerstoffmoleküls ist folgende Eigenschaft: Durch Stöße der Sauerstoffmoleküle mit Spinzentren kann es zu einer teilweisen Überlappung der halbbesetzten Orbitale kommen, welche dadurch ihren Spin austauschen können (= Spin-Austauschwechselwirkung).[i]

Das Ausmaß der Spin-

[i] Die Spin-Austauschwechselwirkung ist, obwohl auch wie bei der Spin-Spin-Relaxation eine Übertragung des angeregten Zustandes stattfindet, nicht mit dieser zu verwechseln. Während bei der Spin-Spin-Relaxation die Übertragung des angeregten Zustandes auf eine magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung zurückzuführen ist, findet dies bei der Austauschwechselwirkung durch die Überlappung von Orbitalen statt.

Austauschwechselwirkung ist abhängig von der Anzahl der Stöße von Gasmolekülen und somit vom Sauerstoffdruck. Befindet sich das betrachtete Spinzentrum auf der Oberfläche eines Festkörpers, so kann man durch Absenken der Temperatur Sauerstoff auf der Oberfläche adsorbieren und somit die Wechselwirkungswahrscheinlichkeit erhöhen.[42]

Die Spin-Austauschwechselwirkung und der effiziente Relaxationsmechanismus des Sauerstoffmoleküls können dafür genutzt werden, andere Spinzentren durch starke Signalverbreiterung aus dem Spektrum zu entfernen. Im Falle von Pulverproben ist es dadurch möglich, Oberflächenzentren von Bulkzentren zu unterscheiden.

2.2.5 Quantitative ESR

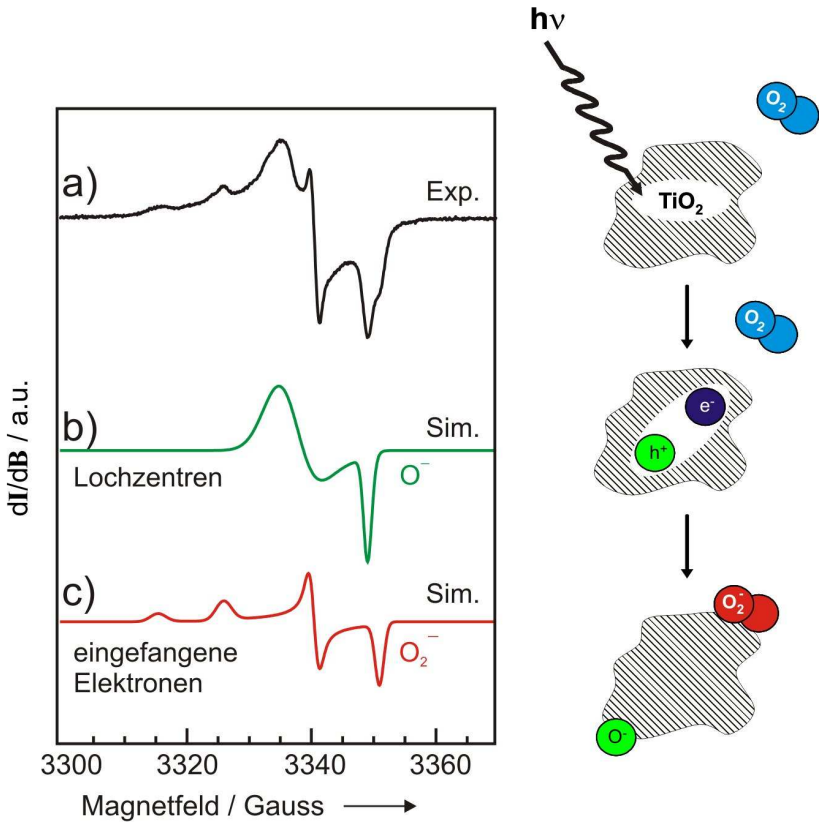

Abbildung 2.7 links: ESR-Spektrum a) nach Bestrahlung unter Sauerstoff, b) Simulation der O^-, c) Simulation der O_2^-. Rechts: Schema zur Ladungstrennung auf CVD-NP in der Gegenwart von Sauerstoff.

Molekularer Sauerstoff dient nicht nur als Quencher von Spins, sondern kann auch zum Einfangen von Elektronen im Leitungsband von TiO_2 (e^-_{LB}) und in Ti^{3+}-Zuständen herangezogen werden. Dabei spielt es keine Rolle, ob diese Zustände aus der Abspaltung von Gittersauerstoff stammen (Kap. 1.3) oder durch die Anregung mit UV-Strahlung geeigneter Photonenenergie generiert werden (Abb. 2.7 rechts). Bei der Ladungstrennung mittels UV-Strahlung entstehen O_2^- und O^-, welche paramagnetisch und somit ESR-aktiv sind. Diese beiden Spezies überlagern sich im ESR-Spektrum zu einem Signal (Abb. 2.7a). Über Simulation lässt sich dieses Signal in O^- (Abb. 2.7b) und O_2^- (Abb. 2.7c) zerlegen. Ein Vergleich der Signalintensitäten lieferte ein Verhältnis von O_2^- : O^- = 1:1.[27] Aufgrund dieses Ergebnisses kann ausgeschlossen werden, dass auf CVD-NP durch UV-Bestrahlung

diamagnetische und somit ESR-inaktive Spezies gebildet werden. Weiters ist dieses Verhältnis ein Indiz dafür, dass der Elektronentransfer von angeregten Elektronen auf molekuleren Sauerstoff vollständig verläuft.

Um die Zahl an getrennten Ladungen quantitativ zu bestimmen, wurde die Zahl der photogenerierten Elektronen mit molekularem Sauerstoff über ein Titrationsverfahren bestimmt. Dies erfolgte, wie in Abbildung 2.7 dargestellt, über eine Elektronentransferreaktion vom Nanopartikel zum Sauerstoffmolekül.

$$Ti^{3+} + O_2 \rightarrow Ti^{4+} \cdots O_2^- \qquad \text{Gl. 2.16}$$

$$Ti^{4+} + e_{LB}^- + O_2 \rightarrow Ti^{4+} \cdots O_2^- \qquad \text{Gl. 2.17}$$

Wie in Abbildung 2.8 gezeigt, wird die Änderung des Sauerstoffdrucks in der ESR-Messzelle bei einer Temperatur von T = 298 K als Funktion der fortschreitenden Photoadsorption mit den gemessenen Signalintensitäten des O_2^--Radikals gegenübergestellt.

Die Messung des Drucks erfolgte über eine MKS Baratron 390HA-00100 Druckmessdose im Bereich von 10^{-4} mbar bis 1 mbar mit einer Genauigkeit von 0,08%. Das Volumen der

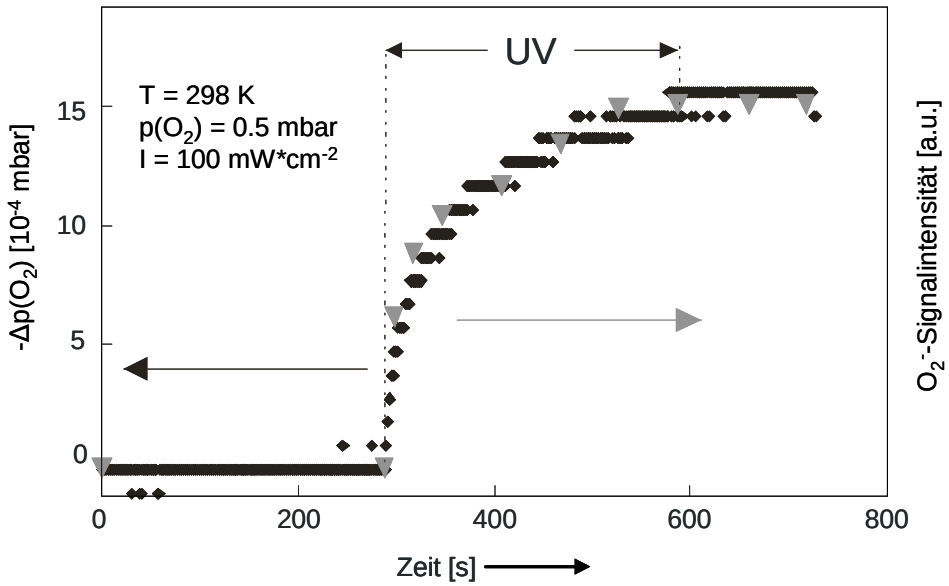

Abbildung 2.8 Photoadsorption von Sauerstoff auf CVD-NP. Zusammenhang von Druckänderung in der ESR-Küvette und Signalintensität des O_2^--Radikals als Funktion der Bestrahlungsdauer bei einer Temperatur von 298 K und 0,5 mbar Sauerstoff

Apparatur wurde über die ideale Gasgleichung in Bezug auf ein bekanntes Volumen bestimmt. Die Bestrahlung erfolgte unter einem Sauerstoffdruck von 0,5 mbar und nahm während 300 sekündiger Bestrahlungsdauer um Δp = 0,0016 mbar ab. Daraus wurde die

Menge an adsorbierten Sauerstoffmolekülen über die ideale Gasgleichung bestimmt (vgl. Anhang C).[i]

Die Signalintensität der O_2^--Spezies konnte zur zuvor bestimmten Anzahl an adsorbierten Sauerstoffmolekülen in Beziehung gesetzt und somit die Anzahl an gebildeten O_2^--Radikalen bestimmt werden. Die erhaltene Anzahl an O_2^--Radikalen konnte nun auf ein einzelnes Partikel umgerechnet werden, indem die Anzahl an O_2^--Radikalen durch die Anzahl an Partikeln in der Pulverprobe dividiert wurde. Somit ergab sich eine Anzahl an Superoxidanionen pro Partikel. Auf dieser Basis wurden CVD-NP im Hochvakuum ($p < 10^{-6}$ mbar) und in Gegenwart von 7 mbar Sauerstoffzugabe mit einer UV-Lampe bestrahlt.

[i] Die Verwendung der idealen Gasgleichung ist insofern legitim, da es bei T = 293 K zu keiner Kondensation von molekularem Sauerstoff an Zellwänden oder Partikeloberflächen kommt. Weiters kann die durch die UV-Strahlung eingebrachte thermische Energie in Gegenwart von Sauerstoff effizient an die Umgebung abgegeben werden (vgl. Kap. 4.3.3).

2.3 FTIR-Spektroskopie

2.3.1 Grundlagen der FTIR-Spektroskopie

Die Infrarotspektroskopie dient zur Untersuchung von Schwingungen und Rotationen von Molekülen oder Molekülgruppen. Ein typisches Infrarotspektrum (mittleres Infrarot) wird in Transmission aufgenommen und erstreckt sich über den Bereich von 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1}. Während zwischen 4000 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} vor allem funktionelle Gruppen wie z.B. OH- oder COOH-Gruppen absorbieren, ist der Bereich zwischen 1500 cm^{-1} und 400 cm^{-1} typisch für ein Molekül und wird deshalb auch als Fingerprint-Bereich bezeichnet. Bei ionischen Festkörpern wird unterhalb von ca. 1000 cm^{-1} meist eine breite Bande beobachtet, die durch Gitterschwingungen des Kristalls verursacht wird. Der harmonische Oszillator ist das einfachste Modell zur Beschreibung von Molekülschwingungen. Dabei wird die Bindung zwischen zwei Atomen durch eine elastische Feder mit einer charakteristischen Kraftkonstante dargestellt. Die Frequenz von zwei gegeneinander schwingenden Atomen ergibt sich zu:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad \text{Gl. 2.18}$$

$\tilde{\nu}$ Schwingungsfrequenz s^{-1}

k Kraftkonstante $N \cdot m^{-1}$

μ Reduzierte Masse kg

Die meisten Moleküle bestehen aus mehr als zwei Atomen und besitzen deshalb mehr als einen Schwingungsfreiheitsgrad. Die Gesamtzahl der Schwingungen bei einem linearen Molekül beträgt 3n-5 und bei einem gewinkelten 3n-6, wobei n die Anzahl der Atome ist. Dies folgt aus der Tatsache, dass ein Molekül welches aus n Atomen besteht, 3n Freiheitsgrade besitzt. Die Translation des gesamten Moleküls in alle drei Raumrichtungen reduziert die Anzahl um 3. Weiters wird die Anzahl der Freiheitsgrade durch dessen Rotation im Fall eines gewinkelten Moleküls um 3 und bei einem linearen Molekül um 2 reduziert. Die verbleibenden Freiheitsgrade gehen mit einer Änderung von Bindungswinkeln und/oder Bindungsabständen einher und stellen intramolekulare Schwingungen dar. Real stimmt die Zahl der beobachteten Absorptionsbanden meist nicht, mit den theoretisch berechneten überein, da einerseits die IR-Aktivität einer Schwingung mit einer von null verschiedenen Dipolmomentsveränderung verbunden sein muss und bei symmetrischen Molekülen

Entartung auftreten kann, anderseits aber auch Kombinations- und Differenzbanden im IR-Spektrum erscheinen können.

Durch die Einführung von Fourier-Transformations-Infrarotspektrometern (FTIR-Spektrometern) ist die Sensitivität der Methode soweit gesteigert worden, sodass selbst Sub-Monolagenbedeckungen auf Festkörpern detektiert werden können.[45] Durch den Einsatz von molekularen Sonden, welche einen hohen Extinktionskoeffizienten aufweisen, kann somit die Reaktivität von Festkörperoberflächen untersucht werden. In den hier durchgeführten Experimenten wird dabei besonderes Augenmerk auf die Bedeckung mit Hydroxylgruppen gelegt, deren Lage im Absorptionsspektrum Rückschlüsse auf die Oberflächenstruktur zulässt. Weiters kann durch das Auftreten der sogenannten Drude-Absorption auf die Gegenwart von Elektronen im Leitungsband geschlossen werden (Kap. 1.2).

Die FTIR-Messungen erfolgten bei einer Auflösung von $3cm^{-1}$. Zur Verbesserung des S/N-Verhältnisses wurden normalerweise 300 Interferogramme akkumuliert. Die zur Aufnahme eines IR-Spektrums erforderliche Infrarotstrahlung wird von einem SiC-Globar erzeugt und mit Hilfe eines MCT-Detektors (HgCdTe Halbleiter) gemessen.

2.3.2 Messaufbau des IFS 113

Der in Abbildung 2.9 gezeigte Zellentyp entspricht einem in der Literatur beschriebenen Aufbau (H. Knözinger) und ermöglicht eine Bewegung der Probe zwischen Ofen und Messzelle durch eine Magnetwinde, ohne das Hochvakuum dabei zu beeinträchtigen.[46] In diesem Aufbau können Infrarotspektren hochdisperser Pulverproben gemessen werden, wobei die Möglichkeit zur Zugabe von Gasen bis zu einem Druck von 1000 mbar besteht.[47] Aus dem Pulver werden unter geringem Druck (manuell) Presslinge hergestellt, die anschließend in den Probenträger eingesetzt werden. Der Ofen erlaubt ein thermisches Aktivieren der Proben im Bereich 293 K < T

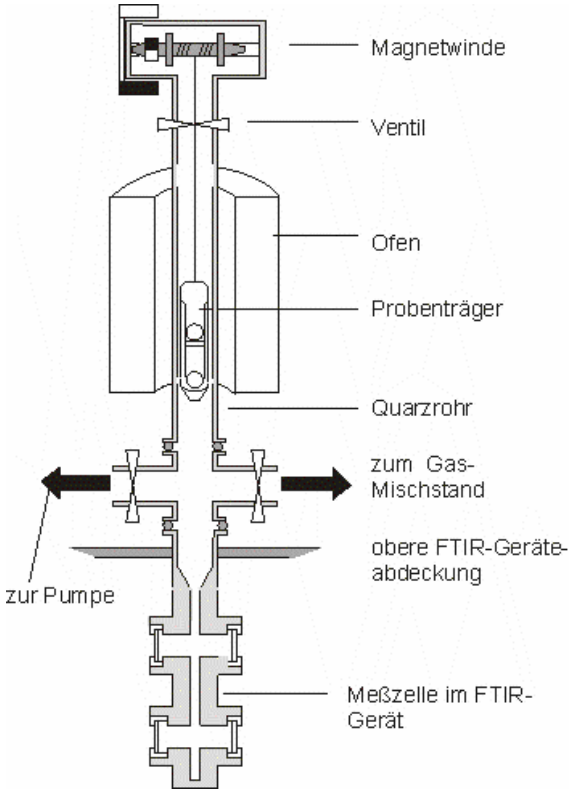

Abbildung 2.9: Schematischer Aufbau der IR-Transmissionszelle.

< 1173 K bei einem Druck von p < $2 \cdot 10^{-6}$ mbar. Im Anschluss wird die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt und in die Messzelle abgesenkt. Die Verwendung von KBr-Fenster und eines wide-Band MCT-Detektor erlauben Messungen bis Wellenzahlen von 400 cm^{-1}. Die Spektren wurden mittels eines IFS113v-Spekrometers der Fa. Bruker Analytics aufgenommen.

2.3.3 UHV-Messzelle zu kombinierten FTIR- und QMS-Messung

Für FTIR Untersuchungen wurde ein Aufbau adaptiert, welcher das Messen von

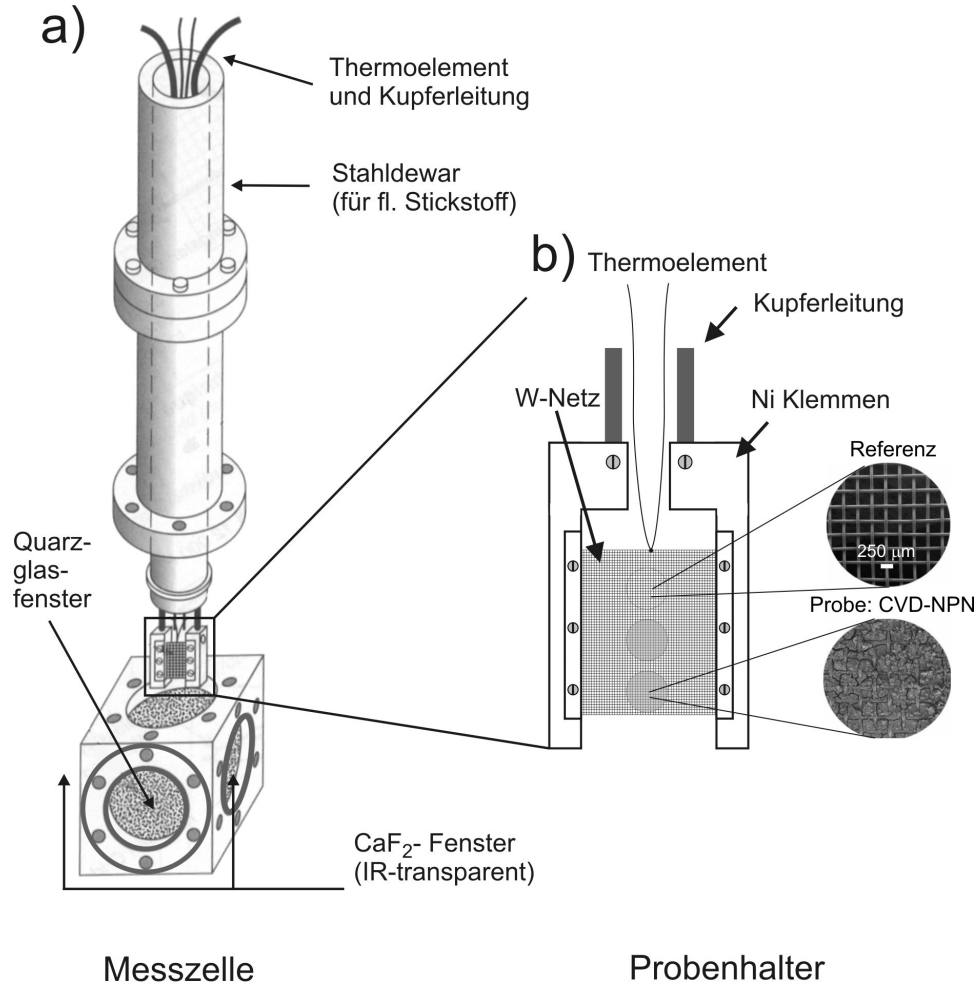

Abbildung 2.10 a) Messzelle für das Aufnehmen von IR-Spektren und die Bestimmung von Sauerstoffadsorption, b) Probenhalter für W-Netz mit aufgebrachten Pulverproben

nanokristallinen Pulverproben unter Hochvakuumbedingungen und in einem weiten Temperaturbereich erlaubt.[48] Hierfür werden die Pulverproben auf ein Wolframnetz mit angeschweißten Thermoelementdrähten durch Einpressen oder Aufbringen als Suspension appliziert (Abb. 2.10b; Kap. 2.3.4). Typische Probenmengen sind 2-6 mg, welche konzentrisch in der Mitte des Netzes aufgetragen werden und deren laterale Ausbreitung auf dem Netz 7 mm nicht überschreitet.[49] Diese Auftragung gewährleistet eine gleichmäßige,

thermische und chemische Behandlung der Probe.[50] Nach der Probenauftragung wird das Netz anschließend in den Probenhalter montiert, welcher über einen Manipulator mit der Messzelle verbunden wird. Diese befindet sich im Probenkompartiment eines FTIR-Spektrometers und wird so ausgerichtet, dass der IR-Strahl durch die beiden gegenüberliegenden CaF_2-Fenster führt (Abb 2.10a). Durch die Verwendung des Manipulators kann die vertikale Position des Netzes im Spektrometer-Strahlengang präzise eingestellt werden, was Transmissionsmessungen mit hoher Reproduzierbarkeit erlaubt. Über die Kupferdrähte des Probenhalters kann die Probe durch Variation des Stromflusses resistiv geheizt bzw. durch Einfüllen von flüssigem Stickstoff in den Stahldewar gekühlt werden. Somit lassen sich Systemtemperaturen von 100 K bis 1073 K mit einer Genauigkeit von ± 3 K realisieren.

Ein differenziell-gepumptes Quadrupolmassenspektrometer (QMS), welches über ein fein verstellbares Ventil mit der Messzelle verbunden ist, ermöglicht zusätzlich die Durchführung von Adsorptionsexperimenten (Abb. 2.11a). Hierbei werden die Ventile V1

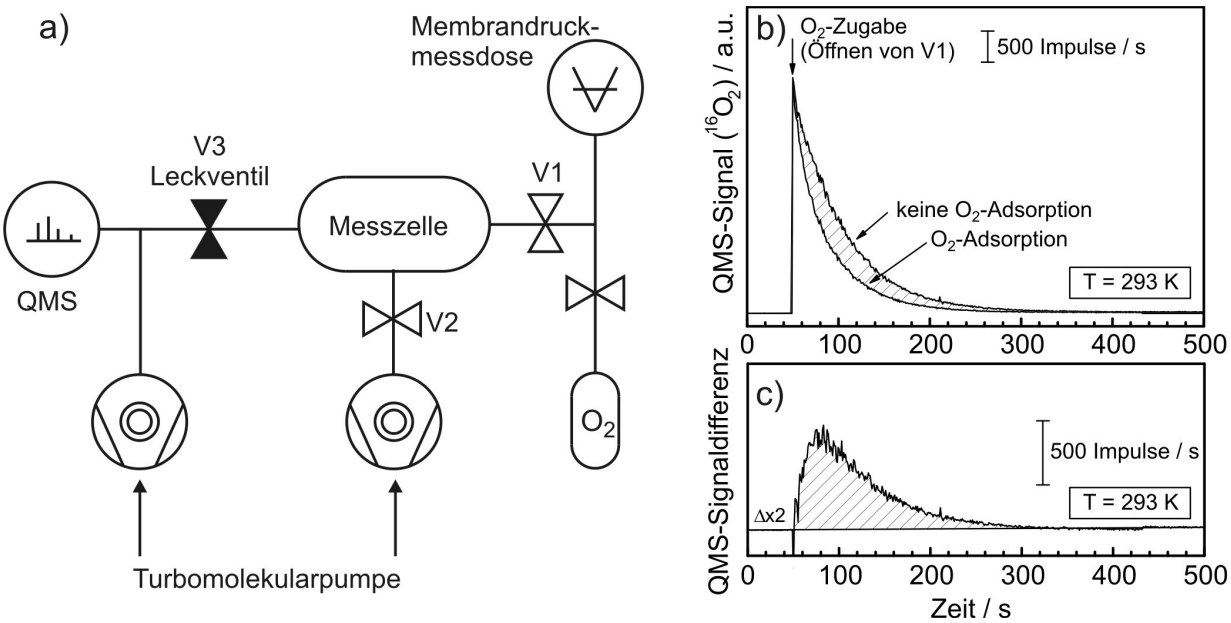

Abbildung 2.11 Bestimmung der Sauerstoffadsorption mittels Massenspektrometrie a) Schema des Messaufbaus für Sauerstoff-Adsorptionsmessungen, b) Sauerstoffkonzentration in der Messzelle nach Sauerstoffzugabe, c) differenzielle Sauerstoffkonzentration zwischen Sauerstoff-adsorbierender und nicht adsorbierender Probe.

und V2 ganz geschlossen, während V3 auf ein Leck reduziert wird. Im Gasreservoir, dessen Rauminhalt volumetrisch bestimmt wurde, wird ein Sauerstoffdruck eingestellt. Mit Hilfe der idealen Gasgleichung lässt sich die im Gasreservoir befindliche Sauerstoffmenge errechnen. Durch rasches Öffnen des Ventils V1 gelangt der vorgelegte Sauerstoff in die Messzelle. Über das Leck V3 wird Sauerstoff kontinuierlich ins QMS abgepumpt, wo das Massensignal bei 32 amu (entspricht dem $^{16}O_2$-Molekül) in Abhängigkeit von der Zeit gemessen wird (Abb.

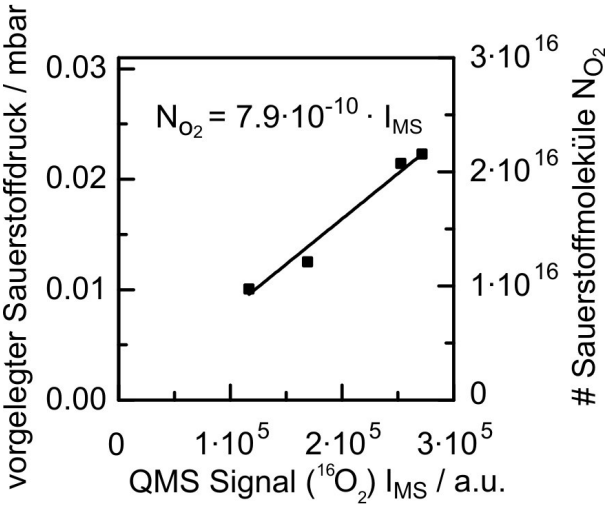

Abbildung 2.12 Kalibration des integralen QMS-Signals mittels Vorlage einer bekannten Menge an Sauerstoff.

2.11b). Liegt Sauerstoff ausschließlich in der Gasphase vor, findet also keine Absorption statt, ist das integrale Massensignal der vorgelegten Sauerstoffmenge proportional. Das Vorlegen unterschiedlicher Sauerstoffmengen und Messen des korrespondierenden Massensignals bei 32 amu in Abwesenheit einer Probe erlaubte das Erstellen einer Kalibrationskurve (Abb. 2.12).

Führt man dieses Adsorptionsexperiment in Gegenwart einer sauerstoffadsorbierenden Probe durch, so führt die Sauerstoffabsorption zu einer Verringerung der Signalintensität (Abb. 2.11b, schraffierter Bereich). Aus der integralen Differenz der Massensignale (Abb. 2.11c, schraffierter Bereich) kann über die erstellte Kalibrationskurve (Abb. 2.12) die Anzahl an adsorbierten Sauerstoffmolekülen errechnet werden.

Für die FTIR-Messungen wurde ein Bruker Tensor 27 FTIR-Spektrometer verwendet. Für die QMS-Messung wurden ein differenziell gepumptes Vacuum Generators SXP 400 QMS verwendet.

2.3.4 Probenapplikation für FTIR-Experimente

Für die Untersuchung mittels FTIR (Kap. 2.3.3) mussten gepresste und Wasser-aggregierte CVD-Nanopartikelnetzwerke (CVD-NPN) auf das W-Netz aufgetragen werden. Eine Möglichkeit der Applikation war CVD-Nanopartikel (CVD-NP) durch hydrostatisches Pressen in das W-Netz zu pressen. Dabei wurden die isolierten CVD-NP gleichzeitig zu gepressten CVD-NPN aggregiert. Die Aufbringung von Wasser-aggregierten CVD-NPN stellt sich als vergleichsweise schwieriger heraus. Aufgrund ihrer spröden Natur hielten die Wasser-aggregierten CVD-NPN selbst nach Pressen bei erhöhtem Druck nicht im W-Netz. Weiters bestand die Gefahr, dass die Eigenschaften der Wasser-aggregierten CVD-NPN durch das hydrostatische Pressen verändert werden (vgl. Kap 3.1.2, Porengrößenverteilung). Aber auch das Aufbringen als Paste stellte sich als undurchführbar heraus, da die Kontraktion infolge des Trocknungsprozesses zum selbstständigen herauslösen der Probe aus dem W-Netz

führte. Um dieses Problem zu umgehen wurde ein Monolith bestehend aus bereits getrockneten Wasser-aggregierten CVD-NPN vorsichtig in einer Reibschale zerstoßen. Das erhaltene Pulver bestehend aus Wasser-aggregierten CVD-NPN wurde darauf hin mit Reinstwasser befeuchtet und mittels Streichmesser auf das W-Netz aufgebracht. In dieser Form verlor die Probe kein Volumen und blieb somit im Netz haften. Durch eine anschließende Kontrolle mittels Lichtmikroskop wurde die Lückenlosigkeit der Auftragung gewährleistet, um Falschlicht in den IR-Messungen ausschließen zu können.

Um die Auswirkung von wiederholtem Aufheizen auf die applizierten Proben und das W-Netz zu untersuchen, wurde ein W-Netz mit Probe nach mehrmaligem Aktivieren bei T = 873 K im HV mit Sekundärelektronenmikroskopie (SEM) charakterisiert (Abb. 2.13). Für die gepressten CVD-NPN (Abb. 2.13a-c) ist eine fast homogene Ausfüllung des Netzes mit Probe zu sehen. Im Vergleich dazu bestehen die Wasser-aggregierten CVD-NPN aus kleinen Monolithen, welche durch die Auftragungsart bedingt zusammengeklumpt sind. Da diese kleinen Monolithe durchwegs einen Durchmesser $d > 1\mu m$ aufweisen, kann davon ausgegangen werden, dass die Auftragungsart keinen Einfluss auf gebildeten Korngrenzen hat.

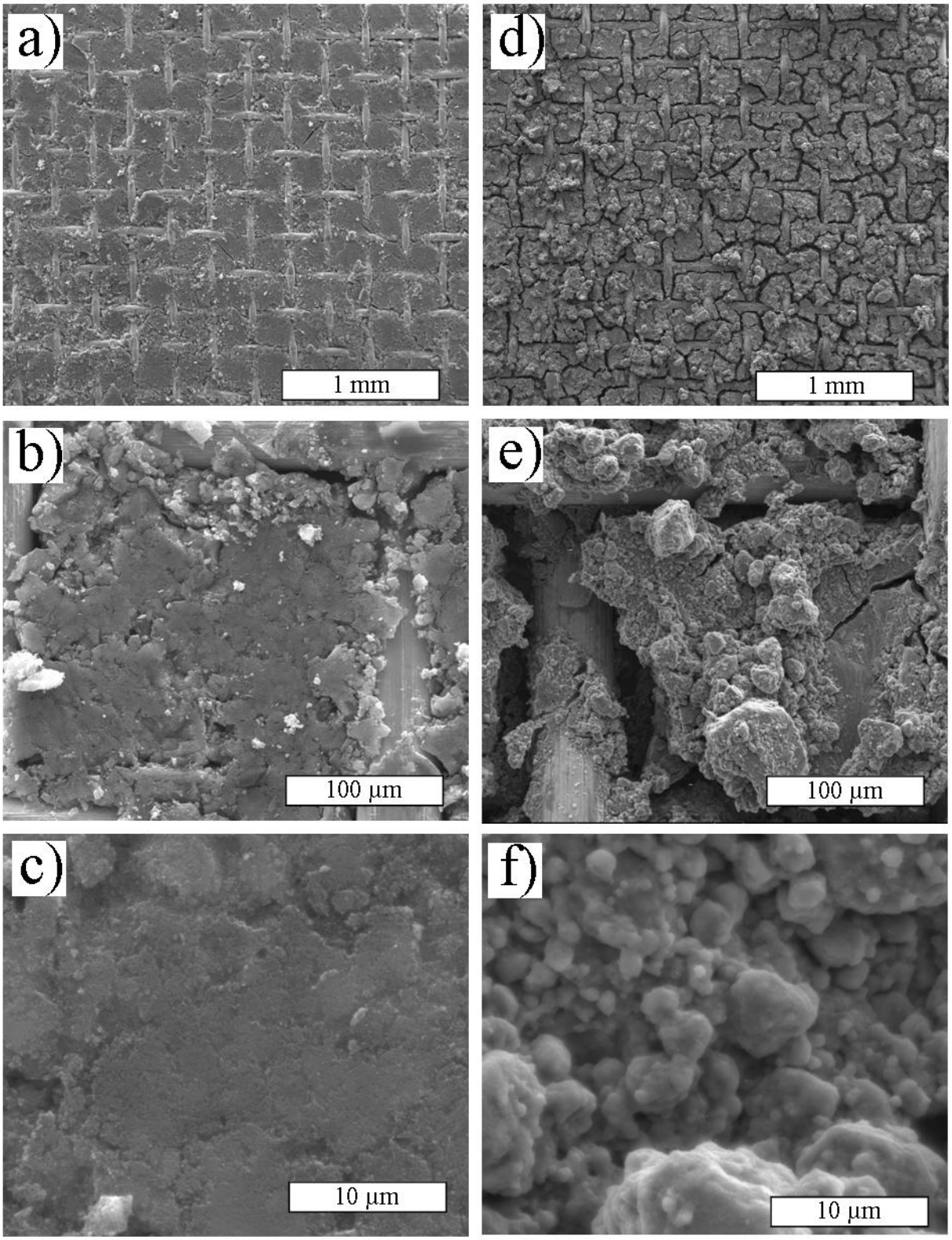

Abbildung 2.13 SEM-Bilder von in ein W-Netz eingepressten CVD-NPN bei einer Vergrößerung von a) 100, b) 1000, c) 10000 und auf das W-Netz aufgetragene, Wasser-aggregierte CVD-NPN bei einer Vergrößerung von a) 100, b) 1000, c) 10000.

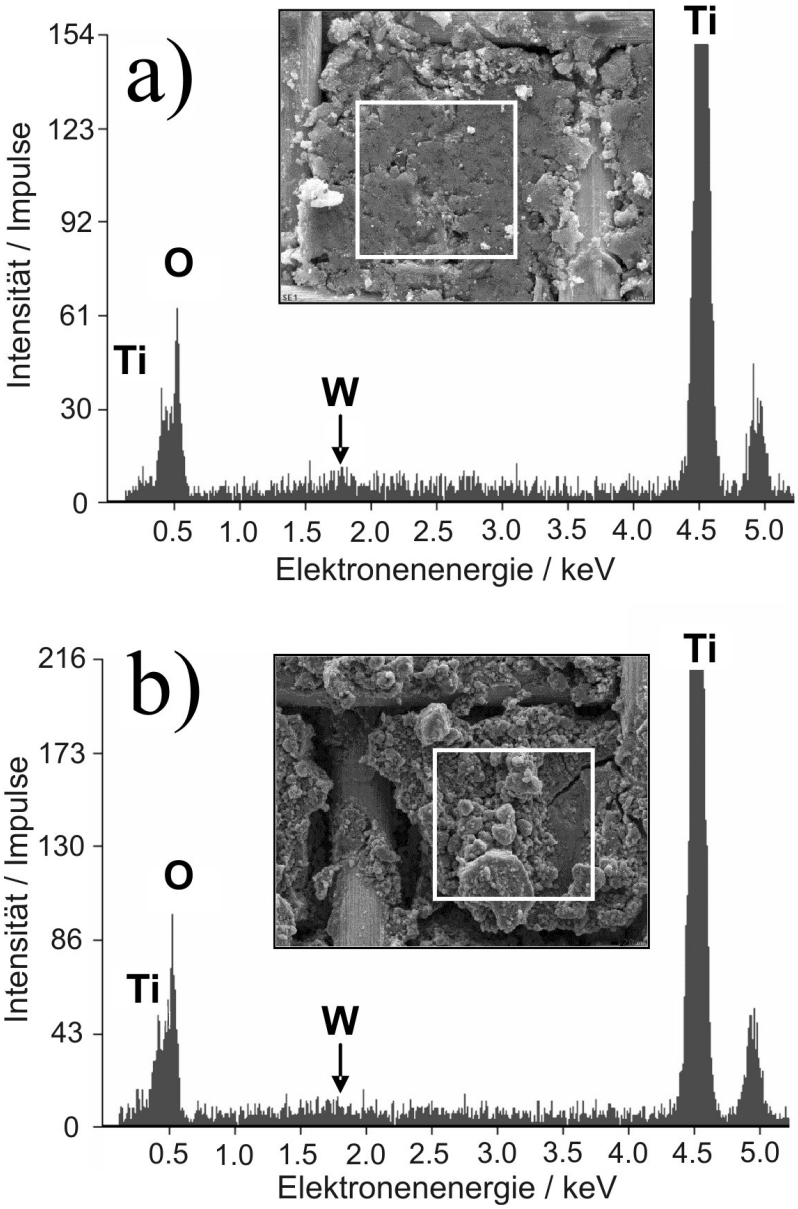

Abbildung 2.14 EDX-Spektren von a) in W-Netz eingepressten CVD-NPN, b) auf das W-Netz aufgetragene Wasser-aggregierten CVD-NPN. In den zusätzlichen SEM-Bildern ist der jeweils untersuchte Probenbereich abgebildet.

Betrachtet man das W-Netz (Abb. 2.13a,b,e,f) so erkennt man keine strukturellen Veränderungen oder gar Schäden. Trotz der Erhaltung der strukturellen Integrität des W-Netzes konnte nicht ausgeschlossen werden, dass wiederholtes Ausheizen des W-Netzes zu einer Migration von Wolframatomen in die CVD-NPN-Probe führt. Deshalb wurden ausgewählte Probenbereiche auf ihre Elementzusammensetzung hin untersucht. Als Analysenmethode wurde dazu die Elektronenstrahlmikroanalyse (EDX) angewandt (Abb. 2.14). Sowohl auf den eingepressten (Abb. 2.14a) sowie auch auf den Wasser-aggregierten CVD-NPN (Abb. 2.14b) konnte keine signifikante Menge an Wolfram im EDX-Spektrum festgestellt werden.

3. Materialcharakterisierung

3.1 CVD-Nanopartikelnetzwerke

3.1.1 Herstellung von Monolithen

Die in Kapitel 2.1 beschriebene Methode der Metallorganischen Chemischen Gasphasenabscheidung (MoCVD) mit einer anschließenden thermischen Reinigung im

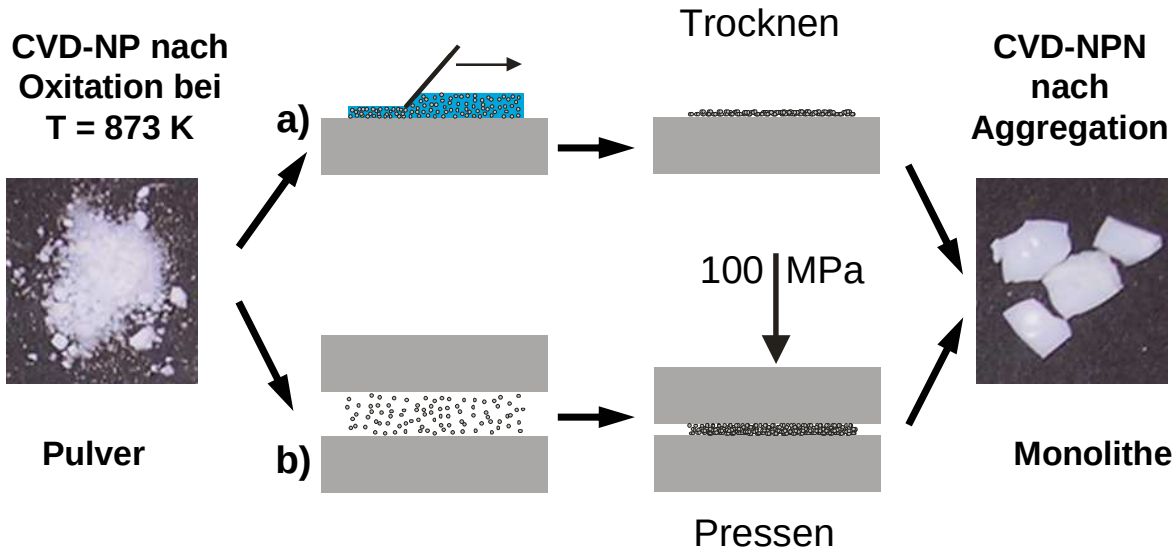

Abbildung 3.1 Schema zur Aggregation von CVD-NP zu CVD-NPN durch a) einen Hydrations-Dehydrationszyklus und b) hydrostatisches Pressen

Hochvakuum liefert ein Pulver isolierter Anatas-Nanopartikel (CVD-NP). Um dieses Pulver in weiterer Folge zu aggregieren, wurden zwei unterschiedliche Methoden angewandt:

1. Aggregation durch die Verwendung eines Hydrations-Dehydrations-Zyklus

   Hierbei wurde die Menge von 0,5 g CVD-NP mit 50 ml Reinstwasser versetzt und für 1 Stunde im Ultraschallbad suspendiert. Im Anschluss daran wurde die Suspension zentrifugiert. Der Rückstand bestand aus einer CVD-NP-Paste, welche mittels Streichmesser auf einer Unterlage aufgetragen wurde (Abb. 3.1a). Durch Trocknen an der Luft bei T = 298 K verlor diese Paste an Volumen und bildete feste Monolithe, welche aus CVD-Nanopartikelnetzwerken bestanden (CVD-NPN).

2. Aggregation durch hydrostatisches Pressen

   Hierfür wurden ca. 20 mg CVD-NP in eine Matrize gegeben und mittels einer hydraulischen Presse zu einem Plättchen gepresst. Dabei wurde ein Druck von 100 MPa aufgewendet (Abb. 3.1b).

Mit freiem Auge konnte kein Unterschied zwischen den auf unterschiedliche Weise hergestellten Monolithen beobachtet werden. Die mechanische Festigkeit, welche beide Monolithe aufwiesen, deutete auf eine starke Wechselwirkung zwischen den einzelnen Nanopartikeln in Form einer chemischen Bindung hin.

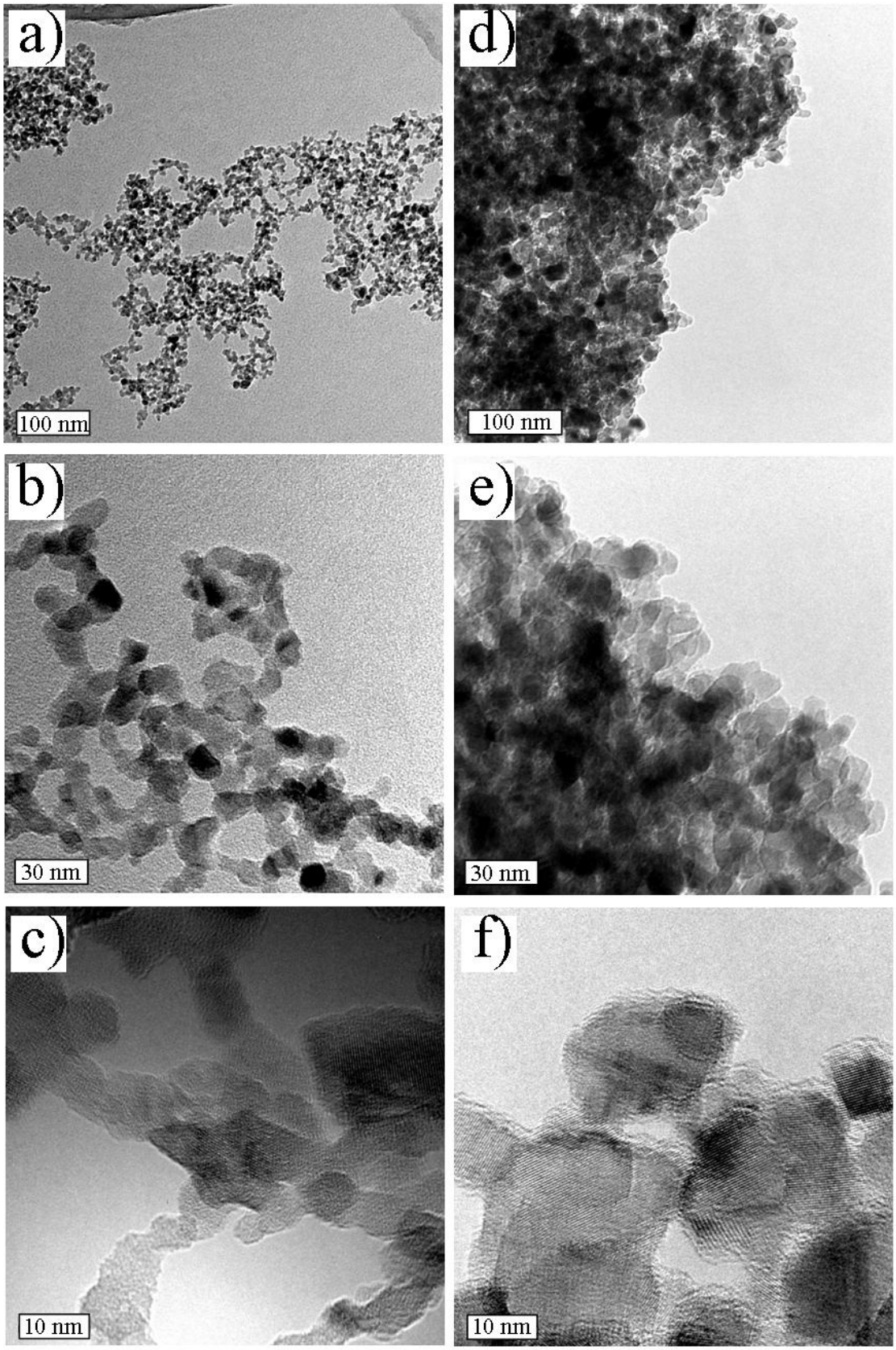

Abbildung 3.2 TEM-Bilder von isolierten CVD-NP-Proben (a-c) und Wasser-aggregierten CVD-NPN-Proben (d-f)

3.1.2 Charakterisierung der Monolithe

Um einen Einfluss der Aggregation auf die Primärpartikel zu untersuchen, wurden isolierte CVD-NP und Wasser-aggregierte CVD-NPN mittels Transmissionselektronenmikroskopie abgebildet. Dabei wurden beide Proben trocken auf den Probenträger aufgetragen, um eine Lösungsmittel-induzierte Aggregation ausschließen zu können. Sowohl die Aufnahmen von CVD-NP wie auch von CVD-NPN zeigten sphärische Partikel ohne eine Vorzugsrichtung oder einen Oberflächenabschluss, welcher einer kristallographischen Ebene zugeordnet werden konnte (Abb. 3.2c,f). Beim Vergleich der Bilder war in Bezug auf die Partikelgröße und -form kein signifikanter Unterschied zwischen CVD-NP und CVD-NPN feststellbar. Es war lediglich auffällig, dass die im Falle der CVD-NPN keine isolierten Partikel sichtbar waren (Abb. 3.2a,b), sondern ausschließlich größere Aggregate (Abb. 3.2d,e). Anhand der TEM-Bilder konnte durch Vermessen der Partikel ein mittlerer Partikeldruchmesser d_{TEM} bestimmt werden, welcher für CVD-NP und Wasser-aggregierte CVD-NPN in Tabelle 3.1 (Seite 41) angeführt ist. Als Messkriterium wurde dabei die größte Abmessung eines Partikels herangezogen.

Um eine etwaige Veränderung der Phasenzusammensetzung durch den Aggregationsprozesses ausschließen zu können, wurde die Röntgendiffraktion (XRD) eingesetzt. Das Diffraktogramm isolierter CVD-NP zeigte fast ausschließlich Anatas als kristalline Phase mit einen geringen Anteil an Rutil (<5%) (Abb. 3.3a).[i] Zum Vergleich wurde eine gepresste und eine Wasser-aggregierte CVD-NPN-Probe, welche auf ein W-Netz aufgetragen wurden, untersucht (Kap. 2.3.4; Abb. 3.3b,c). Diese wurde im Kapitel 4.6 beschriebenen Experiment mehrmals im Hochvakuum aufgeheizt und mit FT-IR spektroskopiert. Im Anschluss daran wurden diese Proben mit XRD analysiert, wobei keine Veränderung der Phasenzusammensetzung festgestellt wurde. Auch eine Berechnung der

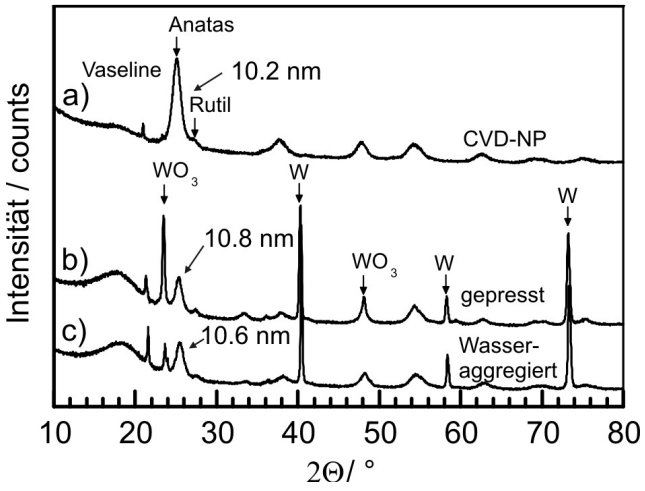

Abbildung 3.3 Röntgendiffraktogramme von a) CVD-NP, b) in ein W-Netz eingepresste CVD-NPN und c) nass auf ein W-Netz aufgetragene, Wasser-aggregierte CVD-NPN.

[i] Der scharfe Reflex bei 2Θ = 21° und der breite Reflex bei 2Θ < 20° ist auf Vaseline zurückzuführen welche für die Auftragung der Probe notwendig war. Die W- und WO_3-Reflexe sind darauf zurückzuführen, dass die Proben mit dem tragenden W-Netz untersucht wurden.

mittleren Domänengröße d_{XRD} gemäß der Scherrer-Formel (Gl. 3.1)lieferte für alle drei Fälle $10 < d_{XRD} < 11$ nm.[51]

$$d_{XRD} = \frac{K \cdot \lambda}{w \cdot \cos\theta} \qquad \text{Gl. 3.1}$$

K ... konstante, welche die Vorzugsrichtung der betrachteten Kristalle berücksichtigt

λ ... Wellenlänge der benutzten Röntgenstrahlung (für CuKα ist $\lambda = 1{,}541 \cdot 10^{-10}$ m)

w ... Halbwertsbreite des betrachteten Peaks

θ ... Beugungswinkel des betrachteten Peaks

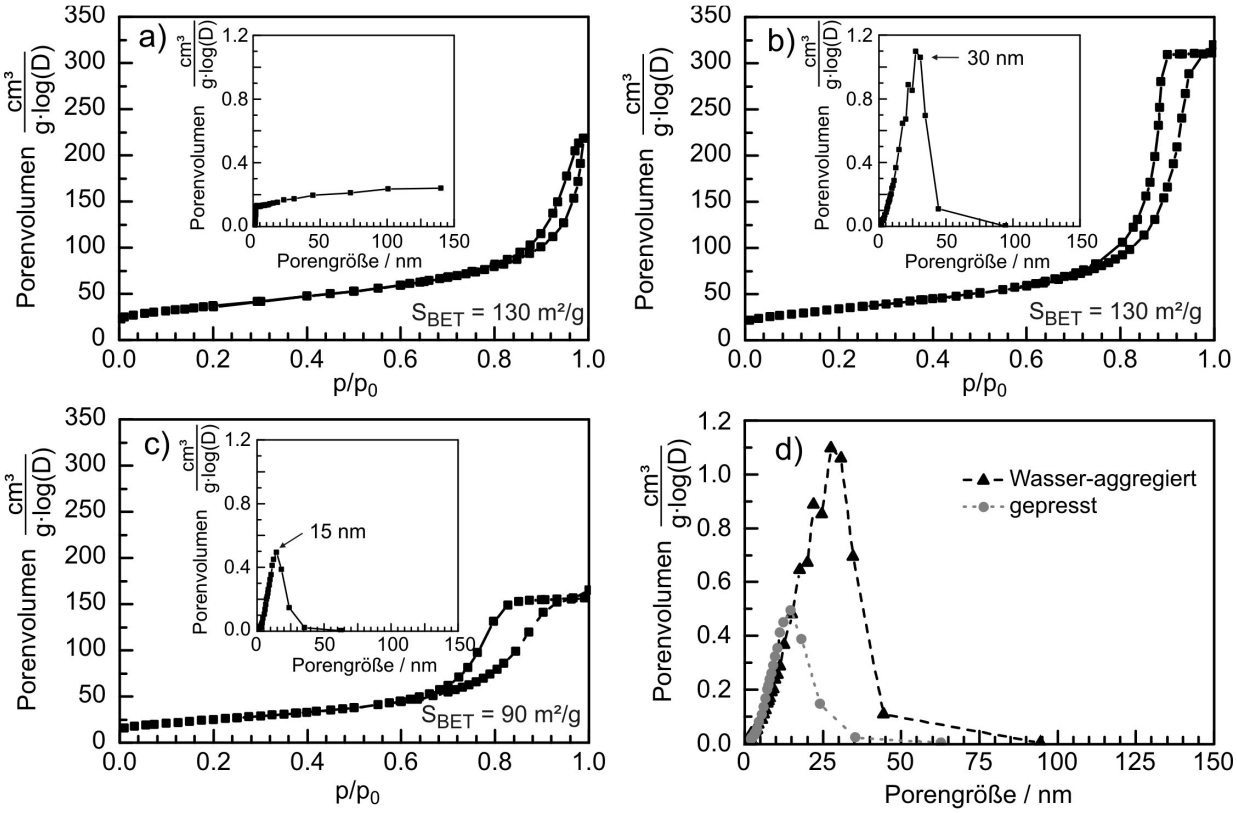

Abbildung 3.4 Stickstoffsorptionsisothermen mit der dazugehörigen Porengrößenverteilung für a) CVD-NP, b) Wasser-aggregierte CVD-NPN und c) gepresste CVD-NPN. Weiters sind die Porengrößenverteilungen für Wasser-aggregierte und gepresste CVD-NPN einander gegenübergestellt d).

Da mit dem Aggregationsprozess ein makroskopisch beobachtbarer Volumenverlust einherging, konnte ein Sintern der Partikel nicht ausgeschlossen werden. Aus diesem Grund wurde mittels Stickstoffsorption die spezifische Oberfläche S_{BET} der Materialien vor und nach der Aggregation bestimmt (Abb. 3.4). Hierbei zeigte sich, dass eine Aggregation unter Verwendung eines Hydrations-Dehydrations-Zyklus (Abb. 3.4a,b) die spezifische Oberfläche unverändert ließ, während eine Aggregation durch hydrostatisches Pressen zu einer Abnahme von S_{BET} um ca. ein Drittel führte (Abb. 3.4c). Die Hysterese zwischen dem Adsorptions- und dem Desorptionsast deutete auf eine Porenstruktur in den CVD-NPN-Proben hin. Im Falle der

CVD-NPN-Proben entsprachen die Isothermen gemäß der BET-Klassifikation einem Typ IV.[52] Zusätzlich zeigten die Adsorptionsisothermen auf den CVD-NPN-Proben ein Plateau bei relativen Drücken von $p/p_0 \approx 1$, was auf das Vorhandensein von Mesoporen mit einem einheitlichen Durchmesser hindeutete (Abb. 3.4b,c). Auf den CVD-NP fehlte ein derartiges Plateau, was auf Makroporen, deren Durchmesser größer als mit Stickstoffsorption bestimmbar war, schließen ließ.

Zur genaueren Charakterisierung der Poren wurde aus der Adsorptionsisotherme anhand des BJH-Modells die Porengrößenverteilung bestimmt. Im Falle der CVD-NP wurde eine gleichförmige Verteilung der Porendurchmesser d_P über den gesamten Messbereich ($1< d_P <150$ nm) gefunden.[53] Hingegen wurden bei den Wasser-aggregierten CVD-NPN Porendurchmesser $d_P < 50$ nm gemessen, weswegen dieses Material einem so genannten mesoporösen Netzwerk zuordnet werden konnte (Abb. 3.4d). Auch die gepressten CVD-NPN stellten ein solches mesoporöses Netzwerk dar, jedoch mit einem geringeren Porenvolumen und einem kleineren mittleren Porendurchmesser.

Da die Partikelform in guter Näherung einer Kugel entspricht (s. Abb. 3.2), konnte auf dieser Basis für die untersuchten Proben mittels Gleichung 3.2 aus der spezifischen Oberfläche S_{BET} ein mittlerer Partikeldurchmesser d_{BET} bestimmt werden.[54]

$$d_{BET} = \frac{6}{\rho \cdot S_{BET}} \qquad \text{Gl. 3.2}$$

ρ … Dichte von Anatas ($3{,}8 \cdot 10^6$ g/m³)

Die erhaltenen Durchmesser d_{BET} sind für die untersuchten Materialien in Tabelle 3.1 zusammengestellt.

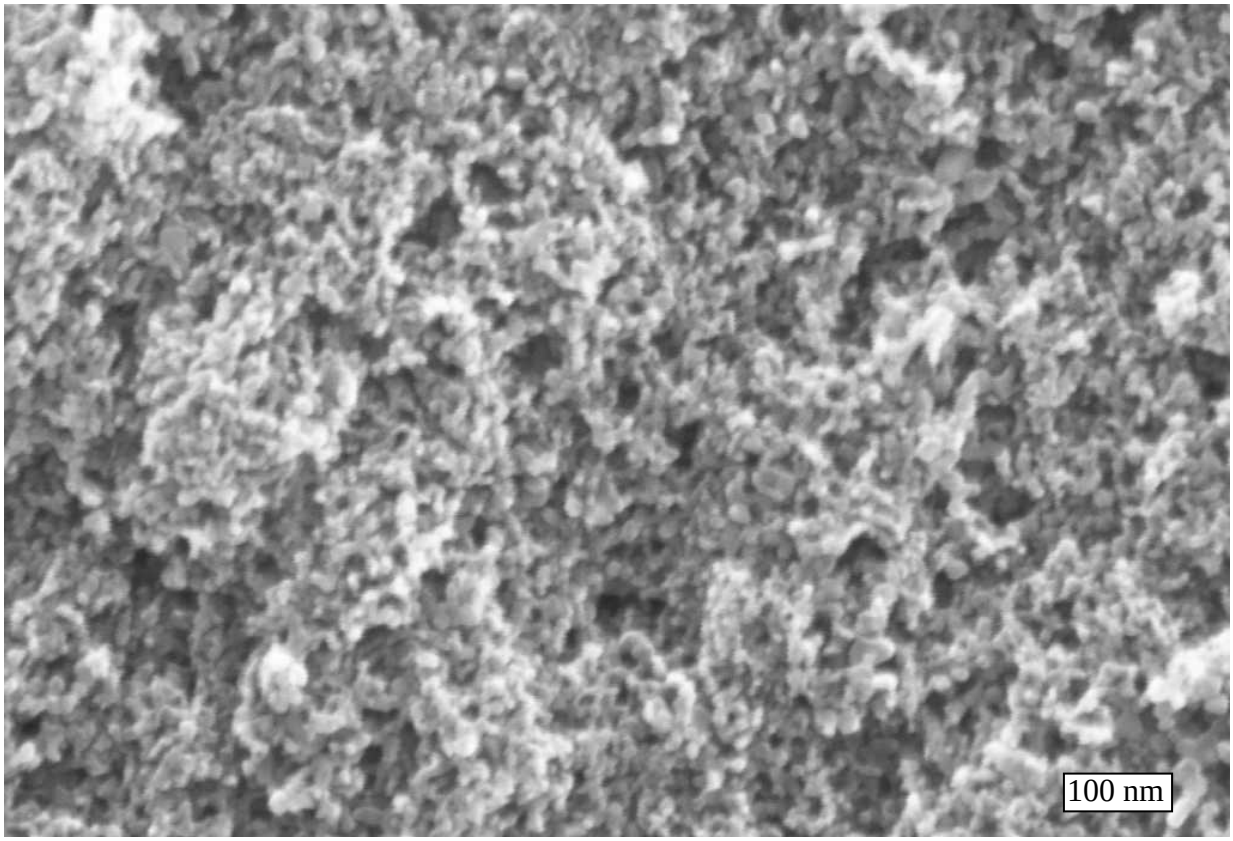

Abbildung 3.5 SEM-Bild einer Wasser-aggergierten CVD-NPN-Probe

Die poröse Struktur der CVD-NPN lässt sich auch mittels Sekundärelektronenmikroskopie (SEM) abbilden (Abb. 3.5). Auf dem betrachteten Wasser-aggregierten Monolithen ist zu sehen, wie die einzelnen Nanopartikel das mesoporöses Netzwerk aufbauen.

Vergleicht man die Partikelgrößen d_{TEM}, d_{BET} und d_{XRD} für die untersuchten Proben, so findet man eine gute Übereinstimmung (Tab. 3.1). Mit $d_{TEM} \approx 13$ nm stellt TEM aufgrund der Messmethode die obere Grenze für den wahren mittleren Partikeldurchmesser dar. Mit Hilfe von XRD ließ sich nur der kristalline Anteil der Nanopartikel messen, weshalb $d_{XRD} \approx 10{,}5$ eine untere Grenze für den wahren Partikeldurchmesser darstellt. Im Falle von BET mit $d_{BET} \approx 11{,}5$ nm erwies sich die Annahme einer kugelförmigen Partikelform als gutes Modell zur Berechnung des Partikeldurchmessers. Daher entspricht d_{BET} mit hoher Wahrscheinlichkeit dem wahren mittleren Partikeldurchmesser. Einzig für die gepressten CVD-NPN war eine starke Abweichung zwischen $d_{BET} \approx 17{,}5$ nm und $d_{XRD} \approx 10{,}5$ nm bemerkbar. Grund hierfür ist der relativ hohe Verlust an freier Oberfläche durch eine höhere Anzahl an Korngrenzen

und den Verschluss von Poren. Aus Gründen der Vergleichbarkeit zu früheren Messung wird im Kapitel 4 der mittlere Partikeldurchmesser mit d = 13 nm angenommen.35

Tabelle 3.1: Durchschnittliche Partikelgröße [in nm]

	CVD-NP isoliert			CVD-NPN Wasser-aggregiert			CVD-NPN gepresst
TEM	12,8	+/-	2,5	13,1	+/-	2,8	nicht bestimmt
BET	11,6	+/-	1,3	11,4	+/-	1,3	17,5
XRD	10,0	+/-	1,6	10,2	+/-	1,6	10,6

Aufgrund der Materialcharakterisierung kann für Wasser-aggregierte CVD-NPN folgendes Modell aufgestellt werden: Der MoCVD-Prozess ist eine Methode, mit welcher Festkörper unter Nicht-Gleichgewichts-Bedingungen synthetisiert werden. Die aus diesem Prozess resultierenden CVD-NP werden anschließend durch thermische Aktivierung im Hochvakuum ($p < 10^{-4}$ mbar) und einer Sauerstoffbehandlung bei T = 873 K gereinigt (Kap. 2.1). Durch das Suspendieren in Reinstwasser (Abb. 3.6b) und anschließendes Trocknen kann das vormals lose CVD-NP-Pulver zu CVD-NPN-Monolithe aggregiert werden (Abb. 3.6c). Dabei werden zwischen den einzelnen Partikeln Korngrenzen ausgebildet, welche durch Aktivierung im Hochvakuum verstärkt werden (Abb. 3.6d). Nach der thermischen Aktivierung ist es selbst mittels Ultraschallbad nicht mehr möglich diese Monolithe zu deaggregieren. Aufgrund der mechanischen Festigkeit der somit erhaltenen Monolithe schließen wir auf einen Kondensationsprozess an den Partikel-Partikel-Kontaktflächen, wo unter der Abspaltung von Wasser an der Oberfläche Ti-O-Ti-Bindungen gebildet werden. Diese führen zu Korngrenzen zwischen diesen Partikeln, welche diese zusammenhalten.

Wird die Nanopartikelverdichtung anstatt eines Hydrations-Dehydrations-Zyklus mittels hydrostatischen Pressens erreicht, so hat dies ebenfalls keinen Effekt auf die Kristallstruktur der Primärpartikel. Jedoch ist aufgrund der Ergebnisse aus den Sticktoffsorptionsmessungen ein höherer Aggregationsgrad und eine erhöhte Anzahl an Korngrenzen zu erwarten.

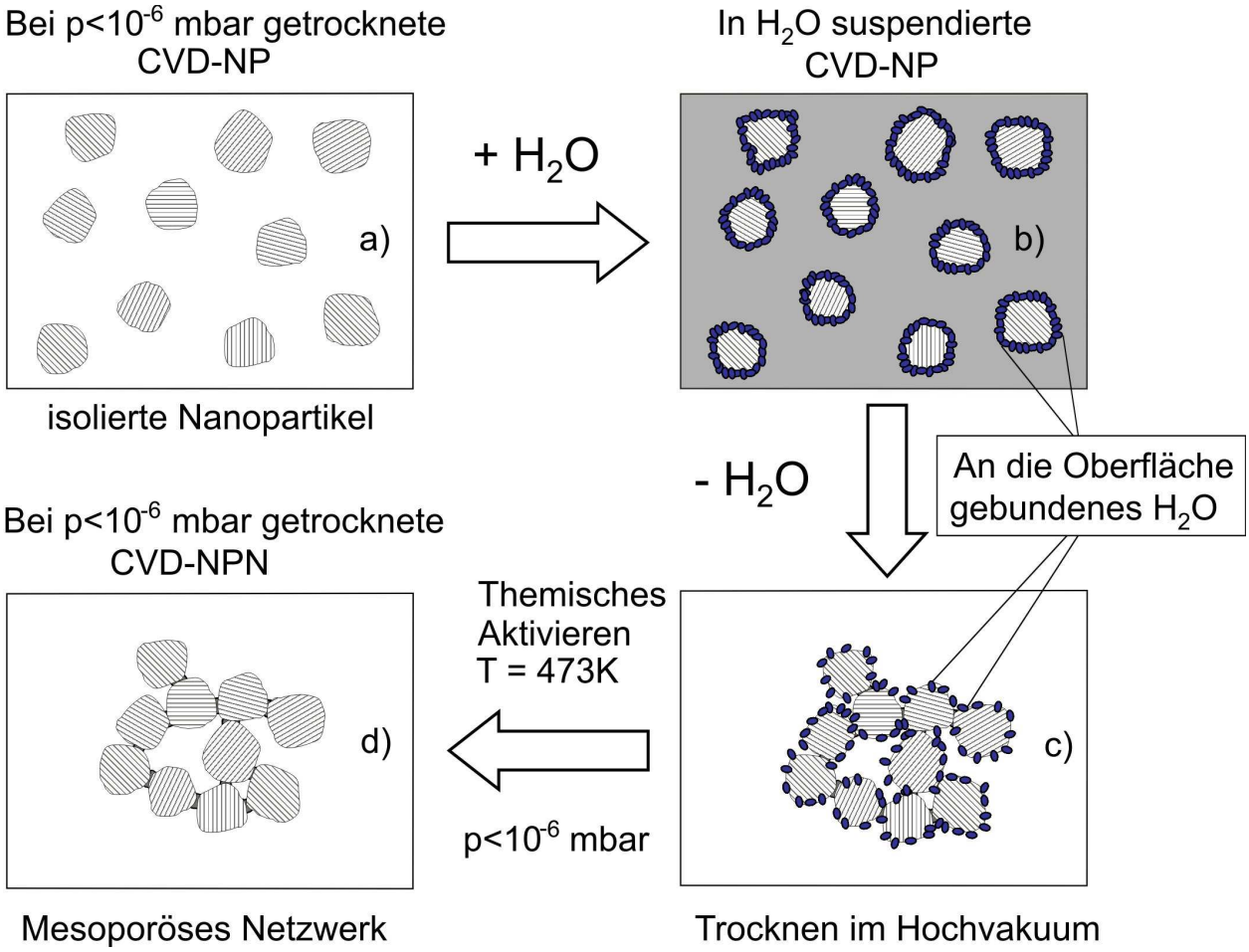

Abbildung 3.6 Schema zur Aggregation durch die Verwendung eines Hydrations-Dehydrations-Zyklus

3.2 Anatas-Aerogel

Neben den über MoCVD hergestellten CVD-NP-Proben war auch ein Anatas-Aerogel, welches über Solgel-Synthese hergestellt wurde, Gegenstand der Untersuchung. Unter Verwendung eines mit Ethylenglykol modifizierten TiO_2-Precursors (EGMT) wurde in einem Sol-Gel-Prozess poröses TiO_2-Gel hergestellt. Das erhaltene Gel wurde im Anschluss mit CO_2 überkritisch getrocknet, um in den Poren verbliebenes Lösungsmittel zu entfernen.[55]

Ein Teil des nativen Aerogels wurde im Hochvakuum ($p < 10^{-6}$ mbar) auf T = 873 K gebracht und bei dieser Temperatur mit Sauerstoff behandelt. Im Anschluss wurden diese Proben mittels TEM untersucht (Abb. 3.6).

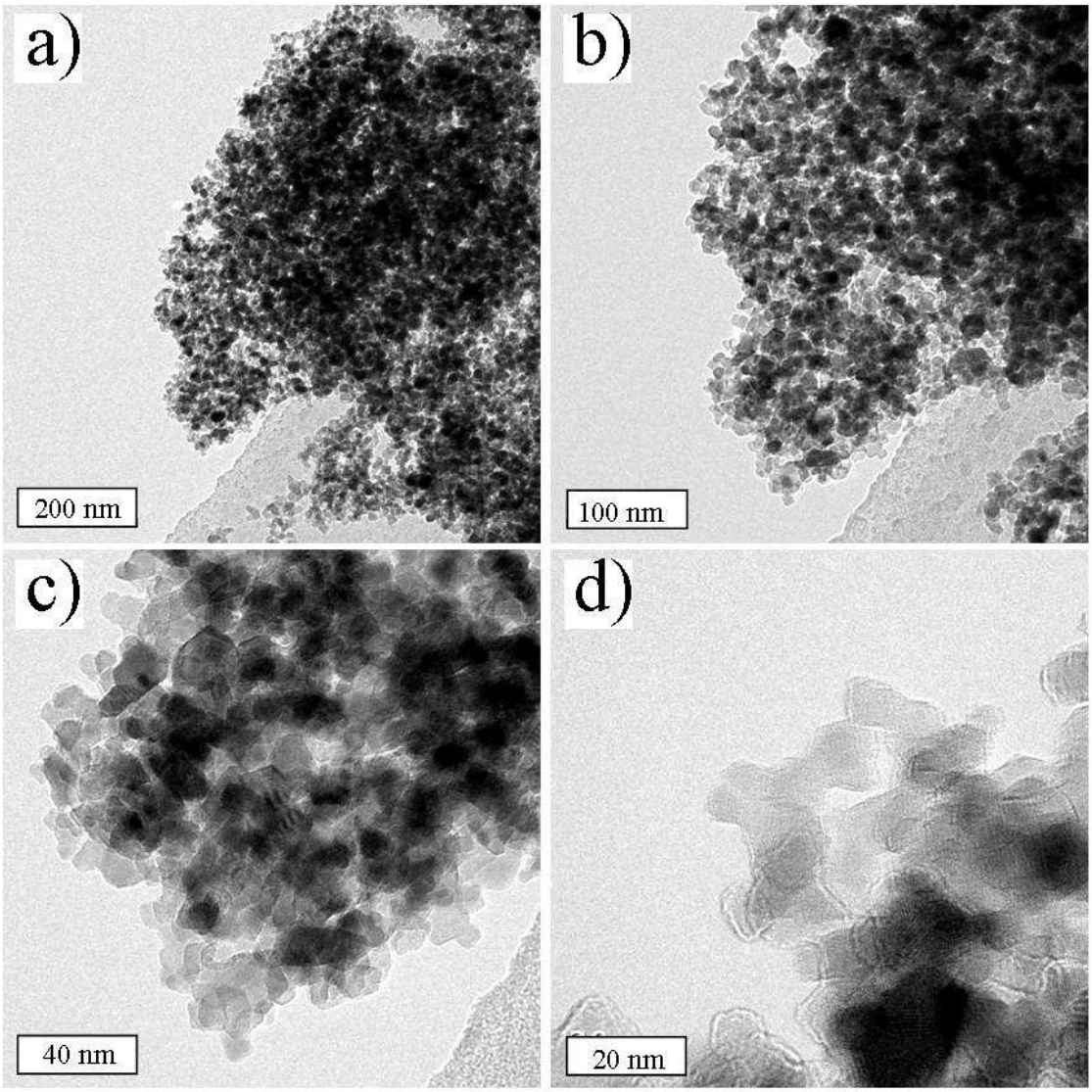

Abbildung 3.6 TEM-Bilder des Aerogels bei unterschiedlichen Vergrößerungen a)-d)

Die dabei erhaltenen Bilder zeigten bei geringen Vergrößerungen Nanopartikelaggregate (Abb. 3.6a,b). Bei höheren Vergrößerungen sind sphärische Partikel erkennbar, welche keine Vorzugsrichtung aufwiesen (Abb. 3.6c,d). Diese morphologische Feststellung ist insofern wichtig, da die Berechnung einer mittleren Partikelgröße aus BET- und XRD-Daten die Kenntnis der Partikelgeometrie voraussetzt. Da die betrachteten Nanopartikel nun in guter Näherung durch Kugel beschrieben werden können, sind die in Kapitel 2.2.4 angeführten Gleichungen für diese Problemstellung anwendbar. Obwohl man bei hohen Vergrößerungen Netzebenen in den TEM-Bildern erkennen kann (Abb. 3.6d), sind keine Oberflächenabschlüsse erkennbar, welche einer kristallographischen Ebene zuzuordnen sind.

Zwei weitere Proben des erhaltenen Monolithen wurden bei T = 623 K und T = 773 K in Gegenwart von synthetischer Luft kalziniert (Heizrate 1 K/min). Durch das Kalzinieren bei T = 623 K verlor das Aerogel 23,4 % seiner Masse. Aufgrund von Voruntersuchungen des EGMT mittels Thermogravimetrie und Differenzial-Thermoanalyse, konnte dieser Massenverlust auf den Abbau der organischen Bestandteile im Aerogel zurückgeführt werden. Ein Erhöhen der Kalzinierungstemperatur auf T = 773 K hat nur noch einen geringen Massenverlust von 1,5 % zur Folge, welcher hauptsächlich auf die Abspaltung von Hydroxylgruppen zurückgeführt werden kann.

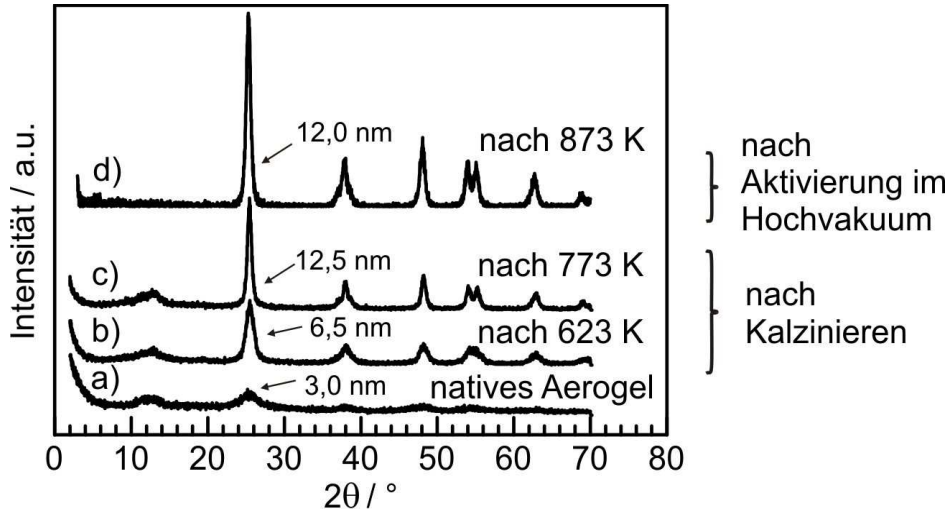

Abbildung 3.7 Zu sehen sind die Röngtendiffraktogramme nach a)-c) unterschiedlichen Kalzinierungsschritten und d) nach thermischer Aktivierung bei T = 873 K und p < 10^{-6} mbar. Die Zahlenwerte in nm geben die mittlere Partikelgröße an.

Die thermisch unterschiedlich behandelten Proben wurden mittels Röntgendiffraktion in Bezug auf ihre Phasenzusammensetzung untersucht (Abb. 3.7). Die erhaltenen Diffraktogramme zeigten Anatas als einzige im Aerogel vorkommende TiO_2-Phase. Auch eine thermische Behandlung bei T = 873 K (Abb. 3.7d) führte zu keiner Umwandlung in die

Rutilphase. Die Behandlung mit erhöhter Temperatur hatte nur Einfluss auf die Intensität und die Breite der Peaks. Mittels der Debye-Scherrer-Formel (Gl. 3.1) ließ sich die Kristallitgröße (d_{XRD}) im Aerogel bestimmen, welche von ursprünglich 3,0 (Abb. 3.7a) auf 12,5 (Abb. 3.7c) anstieg. Die im Hochvakuum auf T = 873 K gebrachte Probe zeigte eine Kristallitgröße von 12,0 nm, welche somit vergleichbar mit den bei T = 773 K kalzinierten Proben ist (Abb. 3.7d).

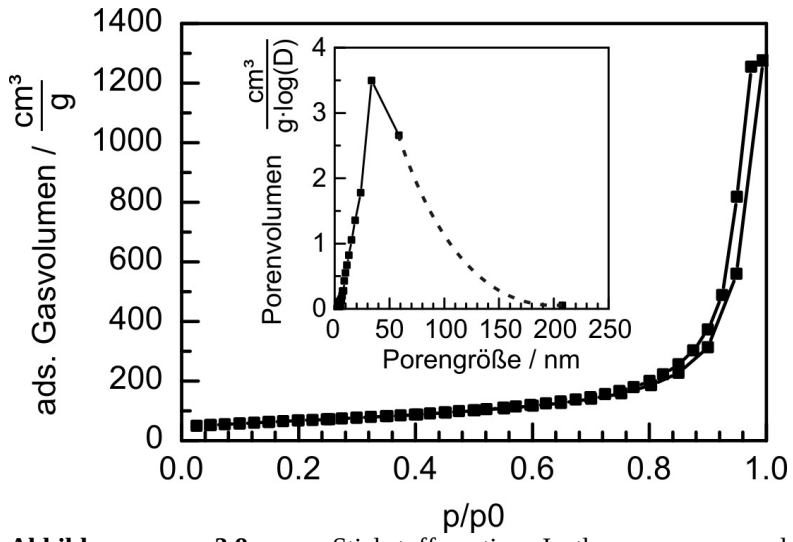

Abbildung 3.8 Stickstoffsorptions-Isothermen und Porengrößenverteilung nach BJH von einer bei T = 623 K kalzinierten Aerogel-Probe. Mangels Datenpunkte ist der erwartete Verlauf der Porengrößenverteilung über 50 nm in strichlierter Form angedeutet.

Als weitere Materialcharakterisierung wurden an den Aerogelproben nach den unterschiedlichen Kalzinierungstemperaturen Stickstoffsorption-Isothermen aufgenommen, um die spezifische Oberfläche und die Porengrößenverteilung zu bestimmen (Abb. 3.8). Unter der Verwendung der Gl. 3.2 ließ sich aus der spezifischen Oberfläche eine mittlere Partikelgröße (d_{BET}) bestimmen. Nach dem Kalzinieren bei T = 773 K zeigt die Probe eine mittlere Porengröße von 28 nm.

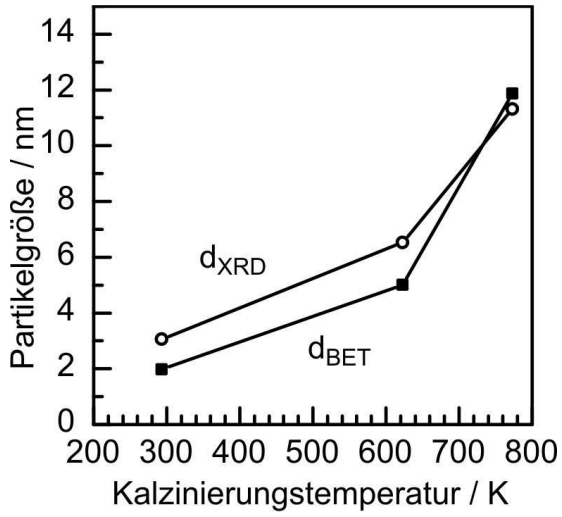

Abbildung 3.9 Zeigt den Verlauf der aus BET und XRD ermittelten Partikelgröße in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur.

Trägt man die mittlere Partikelgröße des Aerogels gegen die Kalzinierungstemperatur auf, so zeigt sich, dass unter T = 773 K d_{BET} kleiner als d_{XRD} ist (Abb. 3.9). Dies kann nur dadurch erklärt werden, dass das Aerogel Festkörperbereiche enthält, welche nicht kohärent streuen und damit nicht kristallin sind, d.h. keinen Beitrag zum Diffraktogramm liefern. Der diesen Bereichen entsprechende amorphe Festkörperanteil wird jedoch über BET

gemessen, was zu einem kleineren d_{BET} führt.[i]

Erst nach einer Kalzinierung bei T = 773 K entspricht d_{BET} schließlich d_{XRD}. Dies deutet darauf hin, dass die amorphen Bestandteile Kristallite gebildet haben bzw. in bereits existierende Kristalle eingebaut worden sind. Diese Umwandlung ist auch in der Intensitätszunahme der Peaks im Diffraktogramm infolge der thermischen Behandlung zu

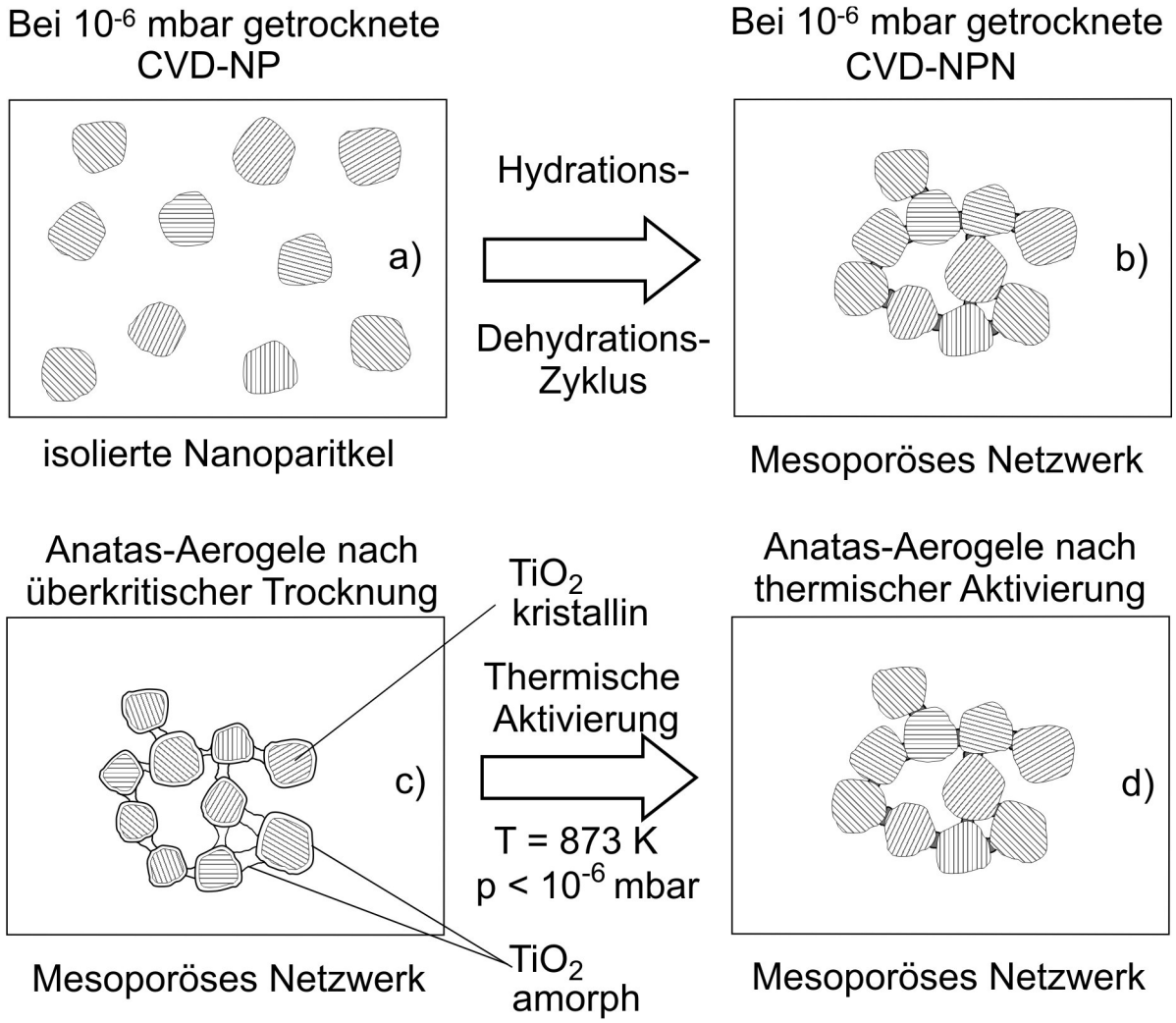

Abbildung 3.10 Schema, wie a) CVD-NP durch einen Hydrations-Dehydrations-Zyklus zu b) CVD-NPN aggregiert werden und wie bei c) überkritisch getrockneten Anatas-Aerogel durch thermische Aktivierung im Hochvakuum amorphe Anteile in d) kristalline Bereiche umgewandelt werden.

beobachten. Da aufgrund der thermischen Analyse herausgefunden wurde, dass während des Kalzinierens primär organische Bestandteile entfernt werden, handelt es sich beim amorphen Anteil vermutlich um nicht umgesetztes EGMT. Diese liegen somit entweder in Form langgezogener Ketten oder als Brücken zwischen den TiO_2-Partikeln im Aerogel vor (Abb. 3.10c).

Aufgrund des nasschemischen Ansatzes bildet das Aerogel schon während der Synthese Nanokristallnetzwerke und somit eine hohe Anzahl an vorgebildeten

[i] Während bei der Bestimmung mittels XRD nur die kristallinen Bestandteile zugänglich sind, misst man mit Stickstoffsorption die Oberfläche aller Strukturen in der Probe.

Verbindungsstellen. Daher bietet sich dieses als Vergleichsmaterial für die CVD-NPN an, welche nach der Herstellung als isoliertes Pulver vorliegen und erst in einem weiteren Prozessschritt zu Nanokristallnetzwerken aggregiert werden (Abb. 3.10a,b). Wie dieses Kapitel zeigt, sind die Primärpartikel des Aerogels und der CVD-NPN in ihren Materialeigenschaften vergleichbar. Nach thermischer Aktivierung im Hochvakuum bei T = 873 K weisen diese Kristallite eine gute Übereinstimmung in Bezug auf die kristallographische Phase, Morphologie und Partikeldurchmesser auf (Abb. 3.10d; vgl. Kap. 3.1). Trotz der doppelt so großen mittleren Porengröße des Aerogels kann auch auf diesem Material eine hohe Anzahl an Korngrenzen angenommen werden. Der Einfluss der Korngrenzen auf dem Aerogel und den CVD-NPN ist in Kapitel 4.3 Gegenstand einer eingehenden Untersuchung.

3.3 $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen und $Na_2Ti_3O_7$-Nanodrähte

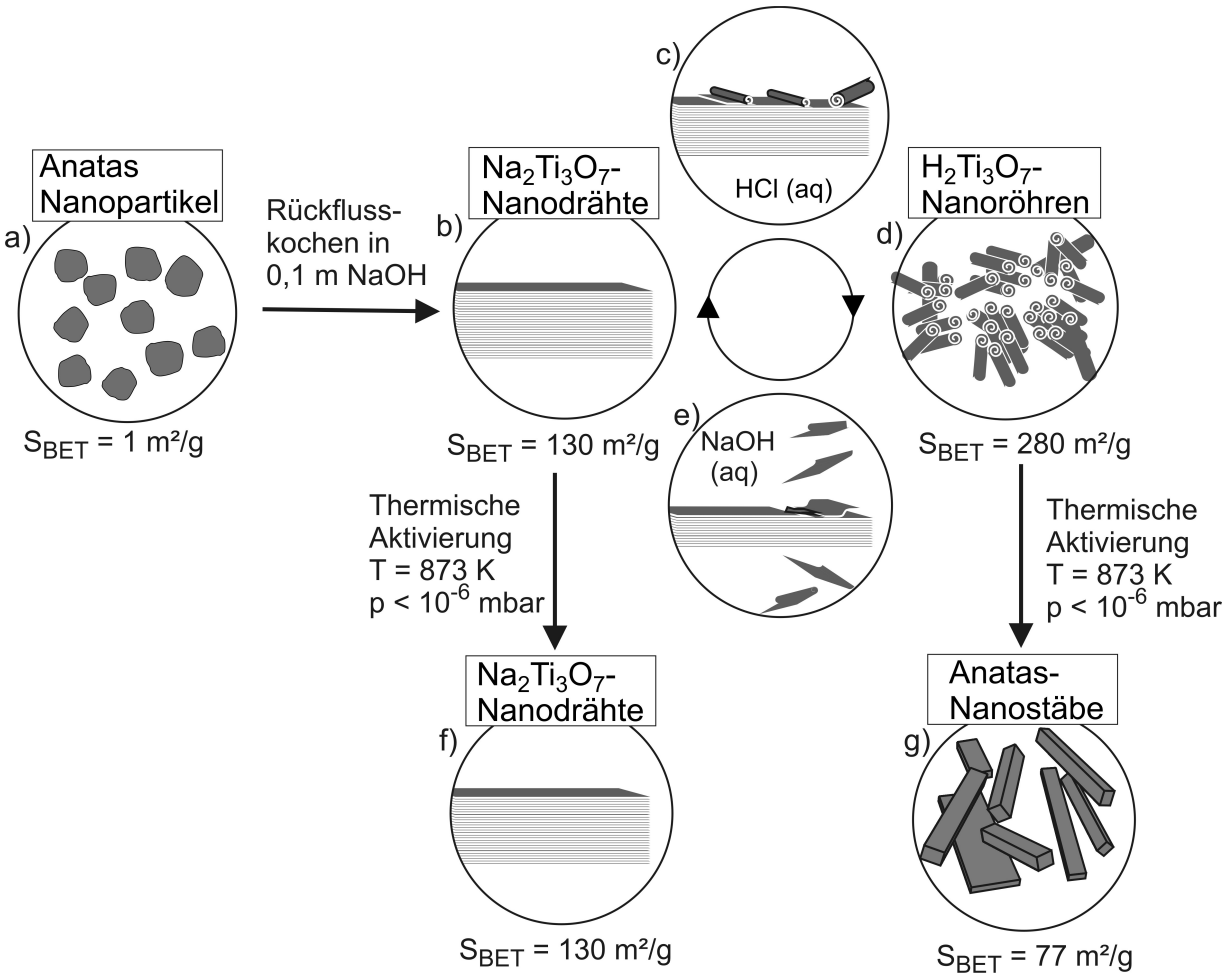

Abbildung 3.11 Schema des Synthesewegs von a) Anatas-Nanopartikel zu b) $Na_2Ti_3O_7$-Nanodrähte, welche sich durch c) Behandlung mit 0,1 m HCl d) $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen formen. Diese c) $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen können durch thermische Behandlung in g) Anatas-Nanostäbe überführt oder e) Behandlung mit 0,1 m NaOH in d) $Na_2Ti_3O_7$-Nanodrähte zurücktransformiert werden. Thermische Behandlung der $Na_2Ti_3O_7$-Nanodrähte hat keinen Einfluss auf deren Struktur f).

TiO_2 gilt im Allgemeinen als unlösliche Substanz. Dies gilt jedoch nicht für die Behandlung mit stark alkalischen Lösungen.[56,57,58] Das Rückfluss-Kochen von TiO_2 über 48 Stunden in 0,1 m NaOH führt zur Auflöung der Anatas-Kristalle und zur Neubildung einer $Na_2Ti_3O_7$-Titanatstruktur (Abb. 3.11a). Durch wiederholtes Waschen mit destilliertem Wasser, anschließendem Zentrifugieren und Trocknen erhält man ein weißes Pulver aus $Na_2Ti_3O_7$-Titanate. Sowohl Anatas wie auch $Na_2Ti_3O_7$-Titanate besitzen [TiO6]-Oktaeder als Bauelemente, welche jedoch für beide Verbindungen unterschiedlich miteinander verknüpft sind. Während die Verknüpfung im Anatas-Gitter 3-dimensional erfolgt, bilden diese $[TiO_6]$-Oktaeder im Falle der $Na_2Ti_3O_7$-Titanate 2-dimensionale Schichten, welche übereinander gestapelt sind (Abb. 3.11b).[59] Zwischen diesen Schichten befinden sich die Na^+-Ionen, welche an Sauerstoffatome der [TiO6]-Oktaeder gebunden sind. Morphologisch bilden diese $Na_2Ti_3O_7$-Schichten Nanodrähte mit einem Durchmesser von ca. 50 nm und einer Länge von mehreren µm (Abb. 3.12e,f). Mittels Raman- und TEM-Untersuchungen wurde festgestellt, dass diese $Na_2Ti_3O_7$-Nanodrähte eine hohe thermische Stabilität besitzen und bis Aktivierungstemperaturen von T = 873K chemisch und morphologisch unverändert bleiben.

Eine Behandlung der $Na_2Ti_3O_7$-Nanodrähte mit 1 m HCl und nachfolgendem Waschen mit destilliertem Wasser führt zu einem Austausch von Na^+- durch H^+-Ionen. Dieser Austausch destabilisiert die jeweils oberste Schicht der $Na_2Ti_3O_7$-Nanodrähte, so dass sich diese einrollen (Abb. 3.11c) und $H_2Ti_3O_7$-Nanoröhren bilden (Abb. 3.11d). Diese $H_2Ti_3O_7$-Nanoröhren haben einen inneren und einen äußeren Durchmesser von 4 und 12 nm und eine Länge von 50 -100 nm. Die kleineren Abmessungen im Vergleich zu den $Na_2Ti_3O_7$-Nanodrähten haben auch eine Zunahme der spezifischen Oberfläche des Materials auf S_{BET} = 280m²/g zur Folge (Abb. 3.12a,b). Die Transformation von $Na_2Ti_3O_7$-Nanodrähten zu $H_2Ti_3O_7$-Nanoröhren kann durch eine erneute Behandlung mit 0,1 m NaOH wieder rückgängig gemacht werden (Abb. 3.11e). Was die thermische Stabilität der $H_2Ti_3O_7$-Nanoröhren betrifft, so findet infolge einer thermischen Aktivierung bei T = 873 K unter Wasserabspaltung eine Phasenumwandlung von $H_2Ti_3O_7$ zu TiO_2 in der Anatas-Modifikation statt (Abb. 3.11.g). Diese Phasenumwandlung ist durch eine Veränderung der Morphologie von Nanoröhren zu Nanostäben begleitet (Abb. 3.12 c,d). [60]

Beide Titanat-Verbindungen weisen wie das Ausgangsmaterial Anatas in der optischen Spektroskopie eine Bande bei E = 3,2 eV auf, welcher der Anregungsenergie von Elektronen aus dem Valenz- ins Leitungsband entspricht. Jedoch verhalten sich die $Na_2Ti_3O_7$-Nanodrähte sowie auch die $H_2Ti_3O_7$-Nanoröhren unterschiedlich in Bezug auf die Abgabe der Anregungsenergie bzw. der Rekombination des dabei entstandenen Elektronen-Lochpaares

(Kap. 1.2). So findet auf den $Na_2Ti_3O_7$-Nanodrähten die Deaktivierung des angeregten Zustandes bevorzugt über einen radiativen Weg (= Photolumineszenz) statt, während dies auf den $H_2Ti_3O_7$-Nanoröhren über einen nicht radiativen Weg erfolgt. Zusätzlich lässt sich auf den $H_2Ti_3O_7$ in Folge einer UV-Bestrahlung eine signifikant höhere Zahl an Ladungsträgern stabilisieren, was eine Relevanz für eine Anwendung in der Photochemie hat. Die aus den $H_2Ti_3O_7$-Nanoröhren gebildeten Anatas-Nanostäbe verhalten bei der Bestrahlung mit UV-Licht ähnlich wie andere Anatas-Nanostrukturen.[61,62]

Wie bereits erwähnt, ist die chemische Zusammensetzung und Morphologie der beiden Titanat-Verbindungen sehr sensibel in Bezug auf die chemische Beschaffenheit des umgebenden wässrigen Mediums (Abb. 3.11). Weiters ist erwiesen, dass ein Ionenaustausch von Na^+ und H^+ die photochemischen Eigenschaften der Titanatverbindungen verändert. Da diese Einflüsse in einem engen Zusammenhang mit OH-Gruppen an der Oberfläche stehen, waren $Na_2Ti_3O_7$-Nanodrähte und $H_2Ti_3O_7$-Nanoröhren Gegenstand von FT-IR-Messungen.

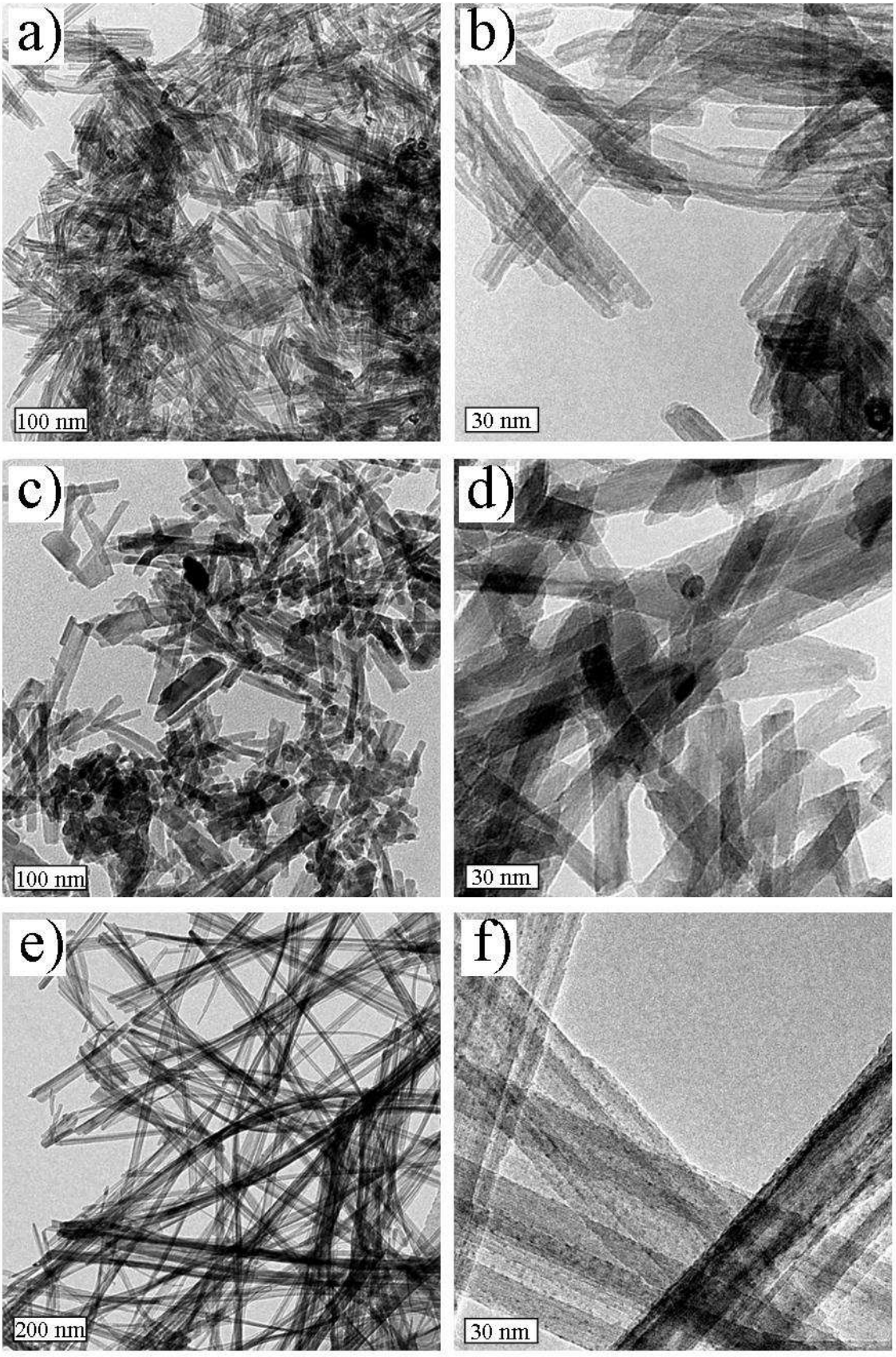

Abbildung 3.12 TEM-Bilder von $H_2Ti_3O_7$-Nanoröhren nach Aktivierung bei T = 473 K (a,b) und T = 873 K (c,d) und

4. Physikalisch Chemische Experimente

4.1 Einfluss des Aggregationsgrades auf die Materialeigenschaften

Es wurde gezeigt, dass die Aggregation von Nanopartikel einen Einfluss auf die Dichte und das Erscheinungsbild der CVD-Nanopartikel (CVD-NP) hat (Kap. 3.1). In diesem Kapitel wird untersucht, welche Auswirkungen dies auf die elektronischen Eigenschaften der CVD-Nanopartikelnetzwerke (CVD-NPN) hat. Besonderes Augenmerk wird dabei auf die Substöchiometrie gelegt, welche sich durch das Auftreten von Absorptionen vom MIR- bis in den UV-Bereich und von paramagnetischen Defekten bemerkbar macht. Zur Untersuchung dieser Absorptionen wurden UV/Vis/NIR- und FTIR-Spektroskopie verwendet. Da diese Absorptionsbanden von unterschiedlichen Signalen stammen und sich einander überlagern, war es nicht möglich, eine quantitative Aussage über die Anzahl der dafür verantwortlichen Zustände zu machen.

Zur Untersuchung und Quantifizierung von paramagnetischen Defekten wurde die ESR-Spektroskopie herangezogen. Da sich die ESR-Spektroskopie durch eine hohe Empfindlichkeit auszeichnet, war es mit ihrer Hilfe möglich auch sehr geringe Mengen an paramagnetischen Zuständen zu untersuchen. Zusätzlich wurde diese Methode auch herangezogen, um paramagnetische Zentren auf den Wasser-aggregierten und den hydrostatisch-gepressten CVD-NPN in Bezug auf Signalform und Signalintensität zu vergleichen. Dadurch sollte überprüft werden, ob die Art des Aggregationsprozesses einen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der dabei entstandenen Monolithe hat.

4.1.1 Substöchiometrie auf wasser-aggregierten CVD-NPN

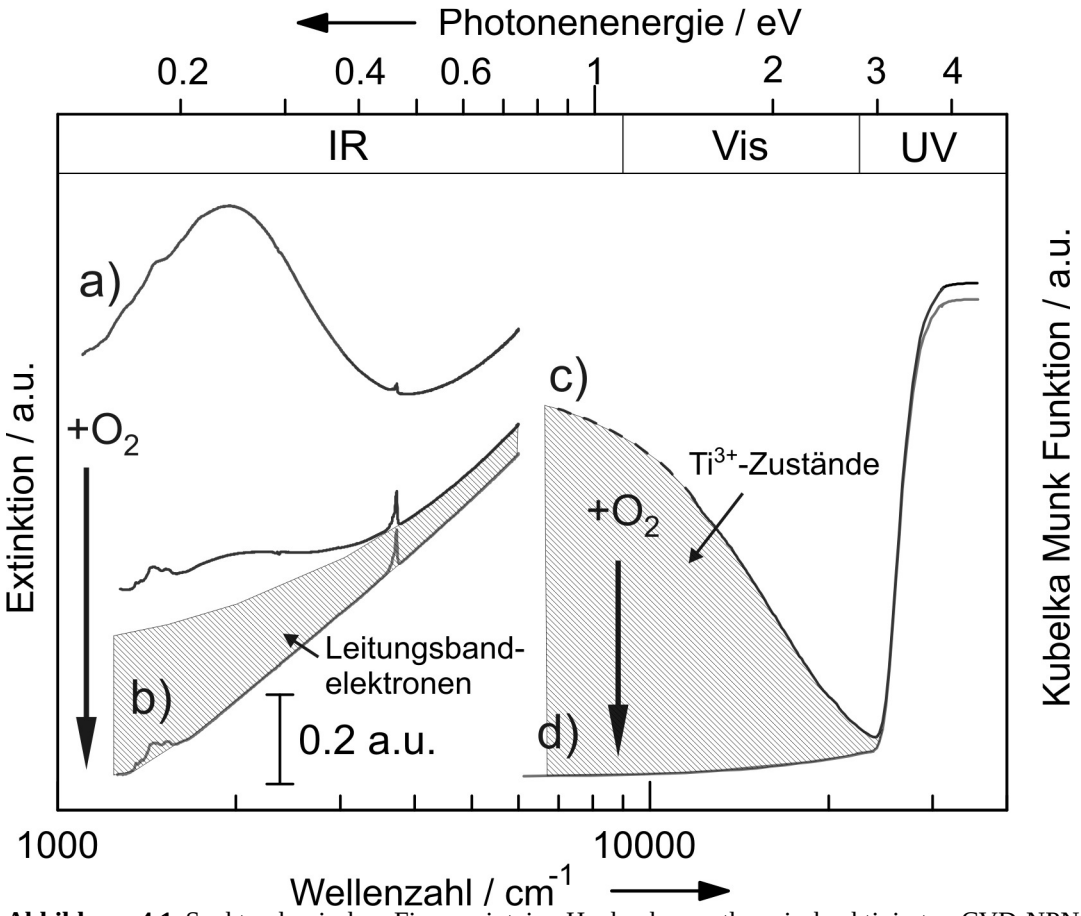

Abbildung 4.1 Spektroskopischer Fingerprint im Hochvakuum thermisch aktivierter CVD-NPN von der UV- bis zur MIR-Region (schwarze Linien). Die graue Linie entspricht dem Verlauf vor thermischer Aktivierung bzw. nach Sauerstoffzugabe.

Aktiviert man isolierte CVD-NP im Hochvakuum bei T = 873 K, so zeigten diese keine optischen Veränderungen. Aggregierte CVD-NPN nahmen nach der gleichen thermischen Behandlung eine blaue Farbe an. Die dafür verantwortlichen elektronischen Zustände konnten mittels optischer Spektroskopie mitverfolgt werden. Hierbei ist eine Absorption erkennbar, welche sich vom UV-Bereich bis in den NIR-Bereich erstreckte (Abb. 4.1c) und mit steigender Wellenlänge an Intensität zunahm. Auch im MIR-Bereich trat eine breite Absorption auf, welche ebenfalls zu geringeren Anregungsenergien hin anstieg (Abb. 4.1a).

Nach der Zugabe von Sauerstoff verschwinden die Absorptionen sowohl im UV/Vis/NIR-Bereich (Abb. 4.1d) sowie auch im MIR-Bereich (Abb. 4.1b). Dies ist auch mit freiem Auge anhand des Verschwindens der blauen Farbe der Probe zu erkennen.

Um die in der optischen Spektroskopie beobachteten Defektzustände weiter zu charakterisieren, wurde die ESR-Spektroskopie eingesetzt. Hierfür wurde jeweils eine Probe

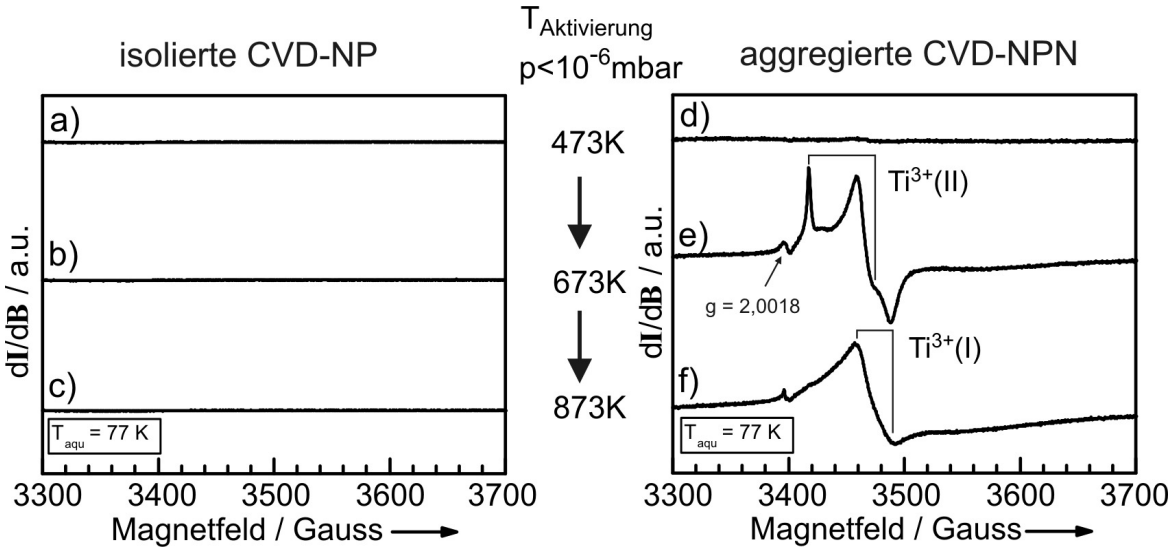

Abbildung 4.2 ESR-Spektren nach thermischer Aktivierung im Hochvakuum ($p < 10^{-6}$ mbar) für isolierte CVD-NP (links) und aggregierte CVD-NPN (rechts)

isolierter CVD-NP und eine Probe aggregierter CVD-NPN im Hochvakuum schrittweise auf T= 873 K gebracht. Nach jedem 200K-Schritt wurde die Probe bei T = 77 K mittels ESR untersucht, wobei jeweils ein Spektrum im Vakuum, in Gegenwart von Sauerstoff und nach anschließendem Evakuieren aufgenommen wurde.

Im Falle der isolierten CVD-NP wurde bei keiner der untersuchten Aktivierungstemperaturen ein ESR-Signal gemessen (Abb. 4.2a-c). Dieser Befund gilt auch für die Spektren, welche in Gegenwart von Sauerstoff und nach dem Evakuieren gemessen wurden.

Im Falle der CVD-NPN wurden nach einer thermischen Aktivierung bei T = 473 K ebenfalls keine paramagnetischen Zentren beobachtet (Abb. 4.2d). Nach einer weiteren Aktivierung bei T = 673 K traten Ti^{3+}-Signale im ESR-Spektrum auf (Abb. 4.2e). Die Ti^{3+}(I) und Ti^{3+}(II) bezeichnen dabei unterschiedliche Ti^{3+}-Spezies, deren exakte elektronische Struktur bis jetzt noch ungeklärt ist (Tab. 4.1).[63] Bei einem g-Wert von g = 2,0018 wurde zusätzlich ein isotropes Signal beobachtet. Dieses Signal blieb auch erhalten, nachdem die Aktivierungstemperatur auf T = 873 K erhöht wurde. Von den Ti^{3+}-Signalen blieb nach dieser Temperaturerhöhung fast ausschließlich die Ti^{3+}(I)-Spezies übrig (Abb. 4.2f).[i]

[i]Der Q-Wert setzt sich aus Cavity-Geometrie und den elektronischen Eigenschaften der Probe zusammen. Für die Experimente mit TiO_2 -Nanopartikel ist ein Wert von Q = 3200 üblich. Eine Veringerung dieses Wertes ist ein Hinweis auf elektronische Veränderungen in der Probe, welche in diesem Fall auf dielektrische Verluste durch Leitungsbandelektronen zurückzuführen ist. Es sei angemerkt, dass der Q-Wert bei der Messung nach T_{akt} = 873 K mit Q = 2600 einen signifikant geringeren Wert aufwies als für diese Messung üblich (Kap. 2.2.2). Daher entsprechen die gemessenen Signalintensitäten nicht der wahren Zahl an paramagnetischen Zentren und der Vergleich der Spektren in Abbildung 4.2e und Abbildung 4.2f ist nur somit nur qualitativ möglich.

Nach Aufnahme der Spektren im Vakuum wurde zur Probe molekularer Sauerstoff zugesetzt, um Elektronen in Ti^{3+}-Zuständen und im Leitungsband durch O_2^--Bildung einzufangen (Kap. 1.3). Durch Messen unter Sauerstoff bei T = 77 K wurde erreicht, dass an der Oberfläche lokalisierte Spinzentren gequencht wurden. Diese Vorgangsweise erlaubt eine Unterscheidung zwischen Oberflächen- und Volumenzentren (Kap. 2.2.4). Weiters konnten die Signale in den nach Sauerstoffzugabe gemessenen ESR-Spektren über die in Kapitel 2.2.5 beschriebene Methode quantifiziert und verglichen werden.[i]

Nach einer Aktivierung bei T = 473 K sind auch unter Sauerstoff keine Signale sichtbar, welche auf Spinzentren in der Probe deuten (Abb. 4.3a). Die zwei im betrachteten Magnetfeld sichtbaren Signale sind auf physisorbierten, molekularen Sauerstoff zurückzuführen. Nach einer weiteren Erhöhung der Aktivierungstemperatur auf T = 673 K ist zusätzlich ein isotropes Signal bei g = 2,0028 sichtbar (Abb. 4.3b). Die Intensität dieses Signals nahm nach einem weiteren Aktivierungsschritt auf T = 873 K zu (Abb. 4.3c).

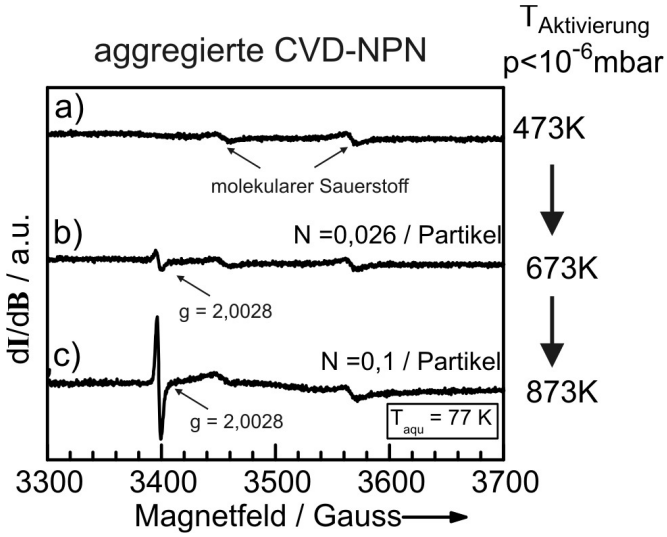

Abbildung 4.3 ESR-Spektren nach thermischer Aktivierung bei unterschiedlichen Temperaturen und in Gegenwart von bei T = 298 K zugegebenen Sauerstoff (10 mbar).

Nach dem Evakuieren des molekularen Sauerstoffs ($p < 10^{-6}$ mbar) wurden erneut ESR-Spektren aufgenommen. Wie in den zuvor beschriebenen Experimenten wurde auf CVD-NPN Proben, welche bei T = 473 K aktiviert wurden, keine paramagnetischen Zentren gemessen (Abb. 4.4a). Nach einer Erhöhung der Aktivierungstemperatur auf T = 673 K war nach der Sauerstoffzugabe ein Signal zu sehen, welches der O_2^--Spezies zugeordnet werden konnte (Abb. 4.4b). Das Vorhandensein von zwei unterschiedlichen g_{zz}-Komponenten in der Signalstruktur weist auf unterschiedliche Adsorptionsplätze der adsorbierten O_2^--Moleküle auf der Partikeloberfläche hin (Kap. 2.2.1).[64] Zusätzlich war ein Signal bei g = 2,0028 zu sehen, welches durch das O_2^--Signal überlagert wird. Nach einer thermischen Aktivierung bei T = 873 K und anschließender Sauerstoffzugabe bei Raumtemperatur blieb die Struktur der

[i] Da die Sauerstoffexposition zu einem Transfer von Leitungsbandelektronen auf adsorbierten Sauerstoff an der Oberfläche führt, erreicht der Q-Wert in der ESR-Cavity wieder den üblichen Wert von Q = 3200. Dies ermöglicht in weiterer Folge quantitative Aussagen über die beobachteten ESR-Signale.

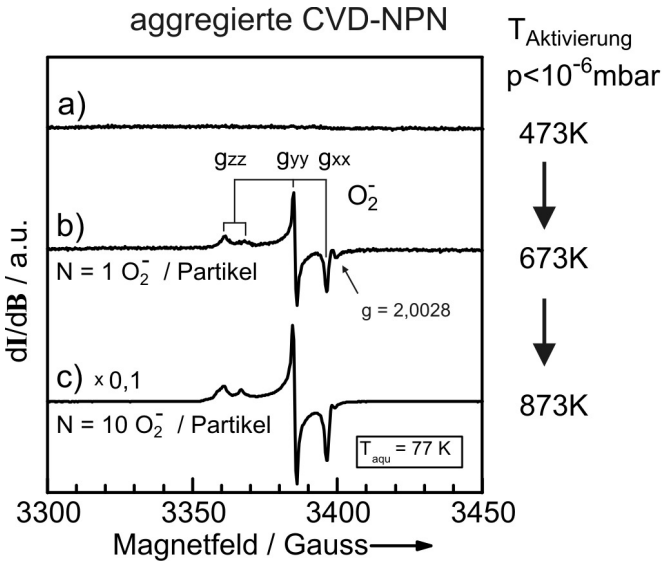

Abbildung 4.4 ESR-Spektren von CVD-NPN nach thermischer Aktivierung im Hochvakuum ($p < 10^{-6}$ mbar), Zugabe von Sauerstoff bei T = 293 K und anschließendem Evakuieren auf $p < 10^{-6}$ mbar.

O_2^--Signale in Bezug auf die g-Werte erhalten (Abb. 4.4c). Es wurde lediglich eine Zunahme der integralen Intensität des O_2^--Signal um einen Faktor 10 beobachtet.

Tabelle 4.1: Auflistung der g-Werte für die beobachteten ESR-Signale

Elektronenzentrensignal nach thermischer Aktivierung	g = 2,0018			
Elektronenzentrensignal unter Sauerstoff	g= 2,0028			
paramagnetische Titan-Zentren				
Ti^{3+} (I)	g = 1,9640	g = 1,9500		
Ti^{3+} (II)	g = 1,9900	g = 1,9600		
Superoxidanionen				
O_2^- (I)	g_{zz} = 2,0248	g_{yy} = 2,0096	g_{xx} = 2,0033	
O_2^- (II)	g_{zz} = 2,0200	g_{yy} = 2,0096	g_{xx} = 2,0033	

4.1.2 Substöchiometrie auf gepressten CVD-NPN

Die Aggregation von CVD-NP kann nicht nur über einen Hydrations-Dehydrations-Zyklus erreicht werden, sondern auch durch hydrostatisches Pressen (Kap. 3.1.1). Zum Vergleich der paramagnetischen Defekte wurden auch gepresste CVD-NPN im Hochvakuum bei T = 873 K aktiviert ($p < 10^{-6}$ mbar) und mittels ESR untersucht (Abb. 4.5). Im Vakuumspektrum sind dabei Signale der Ti^{3+}(I)-Spezies und ein Signal bei g = 2,0018 erkennbar (Abb. 4.5a).[i] Jedoch ist das Ti^{3+}-Signal im Vergleich zu den Literaturwerten verbreitert. In Gegenwart von molekularem Sauerstoff war ein Signal bei g = 2,0028 zu beobachten (Abb. 4.5b). Nach anschließendem Evakuieren des Sauerstoff wurden O_2^--Signale beobachtet, welche neben den zwei bereits bekannten g_{zz}-Komponenten auch eine dritte bei g = 2,0280 aufwies (Abb. 4.5c).

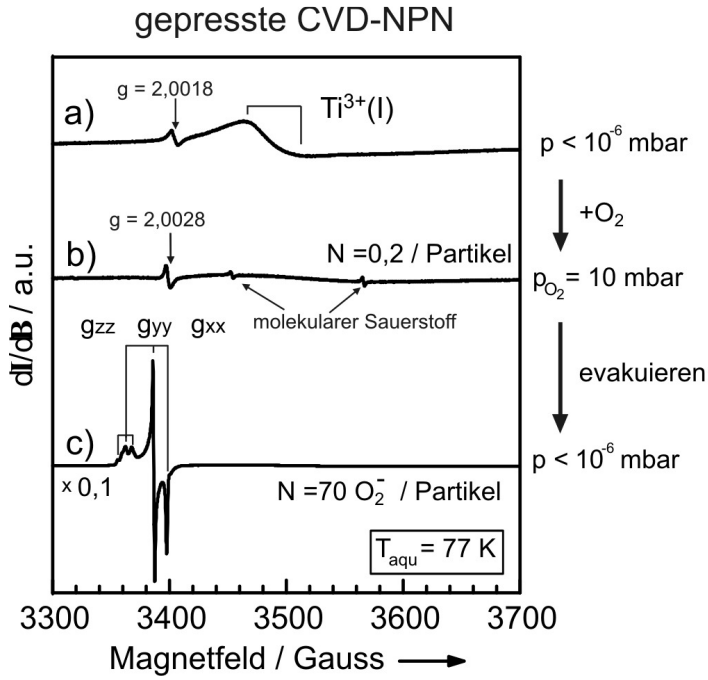

Abbildung 4.5 ESR-Spektren von gepressten CVD-NPN nach a) thermischer Aktivierung bei T = 873 K ($p < 10^{-6}$ mbar), b) in Gegenwart von 10 mbar Sauerstoff, c) nach Evakuieren des Sauerstoffs.

In Bezug auf paramagnetische Defekte liegt zwischen gepressten und Wasser-aggregierten CVD-NPN kein qualitativer Unterschied vor. Quantitativ ist feststellbar, dass die O_2^- auf den gepressten CVD-NPN um einen Faktor 7 größer sind. Diese erhöhte Konzentration an Spinzentren und damit einhergehenden erhöhten Spin-Spin-Wechselwirkung ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auch der Grund für die Verbreiterung der Ti^{3+}(I)-Zentren.

[i] Der Q-Wert lag bei diesem Spektrum ebenfalls nur bei 1600 dem üblichen Wert und erreichte 3200 erst nach der Zugabe von molekularem Sauerstoff.

4.1.3 Diskussion und Schlussfolgerung

Aggregierte CVD-NPN zeigten infolge einer thermischen Aktivierung im Hochvakuum eine Absorptionsbande, welche sich vom sichtbaren Bereich des Lichts bis in den NIR-Bereich erstreckt. Wie in Kapitel 1.3 beschrieben ist, wird diese breite Absorption d-d-Übergängen des TiO_2 von Defektzuständen in der Bandlücke zugeordnet (Abb. 4.1c).[28,65] Die im MIR-Bereich auftretende Absorption entspricht der durch Leitungsbandelektronen hervorgerufenen Drude-Absorption (Kap. 1.3). Das Auftreten dieser Absorptionen deutet auf die Abreicherung von Gittersauerstoff und einer Veränderung der Zusammensetzung der CVD-NPN hin (Abb. 4.2e). Dies konnte durch das ESR-Ausheizexperiment bestätigt werden. Hierbei wiesen die CVD-NPN bei Aktivierungstemperaturen $T \geq 473$ K Ti^{3+}-Signale auf, welche die in der Bandlücke lokalisierten Defektzustände bilden.

Auf CVD-NPN-Proben ist nach thermischer Aktivierung bei T = 873 K ein geringer Q-Wert feststellbar, welcher auf dielektrische Verluste durch die Probe zurückzuführen ist. Da der Q-Wert infolge der Sauerstoffzugabe wieder den üblichen Wert erreicht, hängen die dielektrischen Verluste mit den durch Gittersauerstoffabreicherung hervorgerufenen Elektronen im Leitungsband zusammen. Deren Präsenz ist durch das Auftreten der Drude-Absorption im FTIR-Spektrum erwiesen (Abb. 4.1). Diese können ebenso Mikrowellen absorbieren, indem sie mit dem elektrischen Feld der Mikrowellenstrahlung in Wechselwirkung treten.[42]

Auf aggregierten Proben wird zusätzlich ein isotropes Signal bei g = 2,0018 bzw. g = 2,0028 beobachtet. Dieses ist in Kapitel 4.5 Gegenstand einer detaillierten Charakterisierung.

An diesen CVD-NPN kann durch thermische Aktivierung im Vakuum unter 873 K bereits Gittersauerstoff abgereichert werden. Isolierte CVD-NP hingegen zeigten bei Aktivierungstemperaturen unter 873 K keine paramagnetischen Zentren (Abb. 4.2). Da die Nachweisgrenze bei $1{,}5 \cdot 10^{13}$ Spins liegt, kann daraus geschlossen werden, dass auf den isolierten CVD-NP weniger als 0,5 % der Partikel ein paramagnetisches Zentrum aufweisen (Anhang A). Vergleicht man die Konzentrationen der O_2^--Spezies auf den isolierten und aggregierten Proben, so erhält man für die Wasser-aggregierten CVD-NPN einen um den Faktor 2000 größeren Wert (Abb. 4.6a). Im Falle des Elektronenzentrums entspricht dieser Faktor zwischen CVD-NP und Wasser-aggregierten CVD-NPN mindestens 20 (Abb. 4.6b). Somit ist für CVD-NPN eine signifikant höhere Anzahl an paramagnetischen Zentren erwiesen.

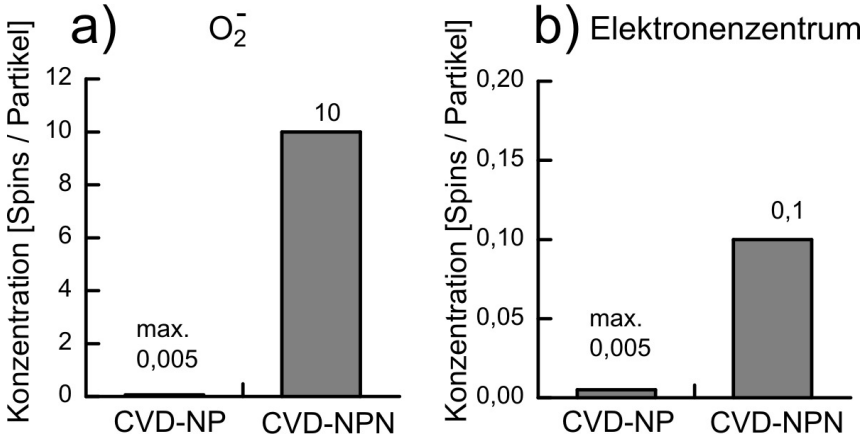

Abbildung 4.6 Vergleich der Spinzentrenkonzentration auf CVD-NP und Wasser-aggregierten CVD-NPN in Bezug auf a) Superoxidanionen und b) Elektronenzentrum.

Die CVD-NPN werden infolge einer Wasserbehandlung und anschließenden Trocknung von CVD-NP gebildet. Diese Aggregatbildung manifestiert sich in der Porengrößenverteilung. Zusätzlich kann die Mikrostruktur, welche das mesoporöse Netzwerk aufbaut, mittels SEM abgebildet werden (Abb. 3.5). Die eingehende Materialcharakterisierung beider CVD-Materialien durch BET, XRD und TEM ergab, dass die Korngrenzenbildung durch Aggregation der einzige Unterschied zwischen den CVD-NPN und CVD-NP ist (Kap. 3.1). Es wurde bereits festgestellt, dass auf TiO_2-Nanokristallen die Defektbildungsenthalpie im Bereich der Korngrenzen verringert sein kann.[66,67] Aus diesem Grund ordnen wir die spektroskopische Beobachtung einer höheren Tendenz zur Substöchiometrie den gebildeten Korngrenzen zu.

Im Falle der gepressten CVD-NPN liegen die Konzentrationen der O_2^- und des Elektronenzentrums um ein Vielfaches höher als auf den Wasser-aggregierten Proben. Aufgrund der um ein Drittel geringeren spezifischen Oberfläche im Falle der gepressten CVD-NPN im Vergleich zu den Wasser-aggregierten CVD-NPN kann geschlossen werden, dass durch hydraulisches Pressen mit 100 MPa mehr Korngrenzen gebildet werden als durch einen Hydrations-Dehydrations-Zyklus. Dabei werden die grundlegenden Partikeleigenschaften wie Partikelgröße und Phasenzusammensetzung beibehalten (Kap. 3.1).

4.2 Wechselwirkung von substöchiometrischen TiO_2-Nanopartikel-Ensembles mit molekularem Sauerstoff

Wie in Kapitel 4.1 beschrieben wurde, führt die Bildung von Korngrenzen zwischen den Partikeln zu einer erhöhten Abreicherung von Gittersauerstoff. Dadurch entstandene Elektronen in Punktdefekten können durch Sauerstoffzugabe bei T = 298 K als Superoxidanionen eingefangen und auf dieser Basis quantifiziert werden. Jedoch stellt die Bildung von O_2^- an der Oberfläche nur eine Art des Elektronentransfers von Nanokristallnetzwerken (CVD-NPN) auf adsorbierte Sauerstoffmoleküle dar. Weitere Formen des Elektronenübergangs (Gl. 4.1- Gl. 4.4) führen zu Adsorbatspezies, welche ESR-inaktiv sind (O_2^{2-}, O^{2-}). Um dennoch eine quantitative Aussage über den Grad der Substöchiometrie zu treffen, wurde die Sauerstoffadsorption von Gittersauerstoff abgereicherten CVD-NPN ($TiO_{2-\delta}$) herangezogen.

Durch wiederholtes thermisches Aktivieren im Hochvakuum ($p < 10^{-6}$ mbar) und der Verwendung eines definierten Temperaturprogramms wurde versucht, ein Sauerstoffdefizit δ reproduzierbar einzustellen. Durch Messung der Sauerstoffaufnahme mittels des in Kapitel 2.3.3 beschriebenen Aufbaus und der Quantifizierung von paramagnetisch adsorbierten Sauerstoffmolekülen mittels ESR, konnte das Sauerstoffdefizit δ für gepresste CVD-NPN bestimmt werden.

Für das ESR-Experiment wurde ein aus isolierten CVD-Nanopartikeln bestehendes Pulver zu CVD-NPN verdichtet (p = 100MPa) und in ein ESR-Rohr eingewogen (34,6 mg). Die Probe wurde im Hochvakuum auf 873K geheizt und anschließend mit 10 mbar Sauerstoff behandelt (30 min). Für das anschließende Reduktionsexperiment wurde bei einem Druck von $p < 10^{-6}$ mbar mit einer Rampe von 20K / min auf 923K aufgeheizt und für 20 Minuten gehalten.

Nach der thermischen Aktivierung der Probe bei T = 923 K wurde bei T = 77 K ein ESR-Spektrum aufgenommen, welches die Präsenz von reduzierten Zentren (Ti^{3+}) zeigte

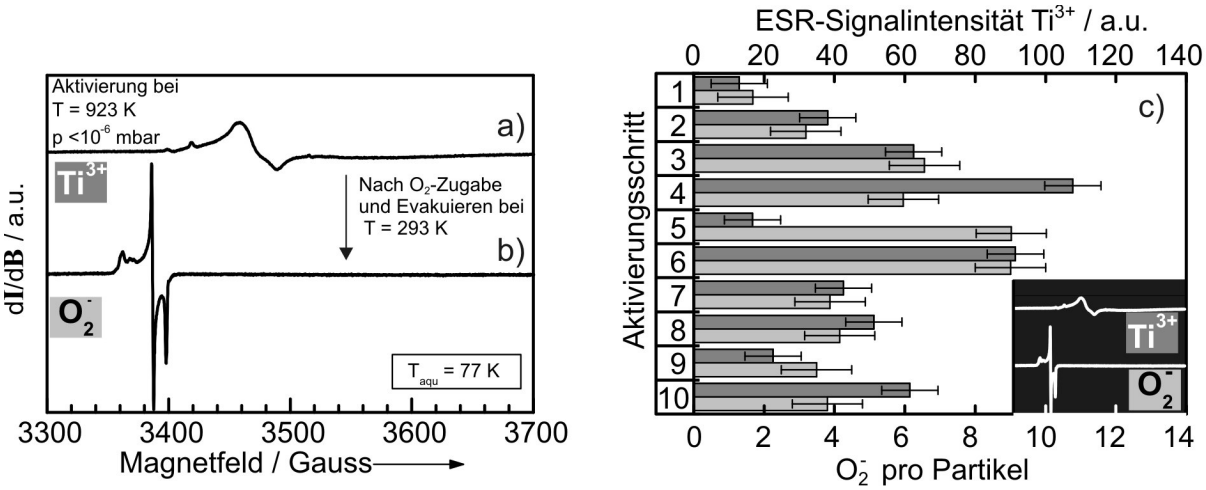

Abbildung 4.7 ESR Spektren: a) Signatur der Ti^{3+}-Spezies nach Aktivierung bei 923 K und $p < 10^{-6}$ mbar; b) Signal der O_2^--Spezies nach Sauerstoffexposition bei Raumtemperatur; c) Integrale Intensität der Ti^{3+}- und O_2^--Spezies in Abhängigkeit des Aktivierungsschittes

(Abb. 4.7a). Im Anschluss daran wurde bei Raumtemperatur Sauerstoff zugegeben, was zu einem Elektronentransfer auf adsorbierte Sauerstoffmoleküle unter der Bildung von O_2^- gemäß Gl. 4.1 führte.

$O_{2,ads} \xrightarrow{+1e^-} \boxed{O^-_{2,ads}}$	Gl. 4.1
$O_{2,ads} \xrightarrow{+2e^-} O^{2-}_{2,ads}$	Gl. 4.2
$O_{2,ads} \xrightarrow{+3e^-} \boxed{O^-_{ads}} + O^{2-}_{Gitter}$	Gl. 4.3
$O_{2,ads} \xrightarrow{+4e^-} 2 \cdot O^{2-}_{Gitter}$	Gl. 4.4

paramagnetische Spezies

Nach dem Evakuieren wurde erneut ein Spektrum bei T = 77 K aufgenommen, in welchem an der Oberfläche gebildete O_2^- zu sehen waren (Abb. 4.7b). Aufgrund der definierten Aktivierungsprozedur war es möglich, dieses Reduktionsexperiment mehrmals reproduzierbar zu wiederholen. Die integrale Intensität der Ti^{3+} und O_2^- Signale konnte somit in Abhängigkeit des Aktivierungsschrittes aufgetragen werden (Abb. 4.7c). Dabei ist das Verhältnis zwischen den beiden Signalintensitäten mit Ausnahme von 2 Abweichungen, die als Ausreißer eingestuft werden können, konstant. Die integrale Signalintensität der O_2^--Spezies lässt sich bei bekannter Einwaage über die in Kapitel 2.2.5 beschriebene Methode quantifizieren und als Anzahl an adsorbierten O_2^--Molekülen pro Partikel angeben (Abb. 4.7c). Aus dieser Zahl lässt sich jedoch nicht unmittelbar die Gesamtzahl der durch thermische Reduktion gebildeten Sauerstofffehlstellen ableiten. Auf thermisch reduzierten

Proben ist es möglich, dass mehr als ein Elektron auf ein adsorbiertes Sauerstoffmolekül transferiert wird. Bei Mehr-Elektronenübergängen, wie sie in Gleichung 4.2-4.4 gezeigt sind, können zusätzlich auch diamagnetische Sauerstoffspezies entstehen, welche ESR-inaktiv sind.

Im Falle eines 2-Elektronenübergangs kann Peroxid-Anion O_2^{2-} (Gl. 4.2) entstehen während ein Übergang von 4 Elektronen die Spaltung des Sauerstoffmoleküls und den Wiedereinbau als Gittersauerstoff zur Folge hat (Gl. 4.2).[68] Im Zusammenhang mit dem Übergang von 3 Elektronen auf ein Sauerstoffmolekül (Gl. 4.3) gab es in den aufgenommenen ESR-Spektren keinen Hinweis auf ein O^--Signal (vgl. Abb. 2.7). Daher wird dieser Übergang mit hoher Wahrscheinlichkeit auch nicht stattfinden.

Für eine Aussage über die Anzahl der durch Sauerstofffehlstellen erzeugten Elektronen war eine quantitative, spektroskopische Bestimmung der unterschiedlichen diamagnetischen Sauerstoffspezies aus experimentellen Gründen nicht durchführbar. Um dennoch eine Abschätzung über das Sauerstoffdefizit δ treffen zu können, wurde die Quantifizierung der Sauerstoffaufnahme bei Raumtemperatur durchgeführt. Da auf TiO_2-Oberflächen bei Raumtemperatur unter den gegeben Druckbedingungen keine Physisorption zu erwarten ist, ist die Chemisorption infolge des Elektronentransfers die einzig mögliche Form der Sauerstoffadsorption.[69] Es kann also die Gesamtzahl an adsorbierten Sauerstoffmolekülen einzig den Elektroneneinfangreaktionen zugeordnet werden (Gl 4.1 - 4.4). Zur Quantifizierung der Sauerstoffaufnahme wurde der in Kapitel 2.3.3 beschriebene Aufbau verwendet. Um in Bezug auf das ESR-Experiment eine vergleichbare Probenbehandlung zu gewährleisten, wurde für das Einpressen ins W-Netz ebenfalls ein Druck von 100 MPa angewendet. Auch die Probenaktivierung erfolgte unter den selben Bedingungen. Nach dem Aktivieren bei 923 K für 20 min und anschließender Abkühlung auf

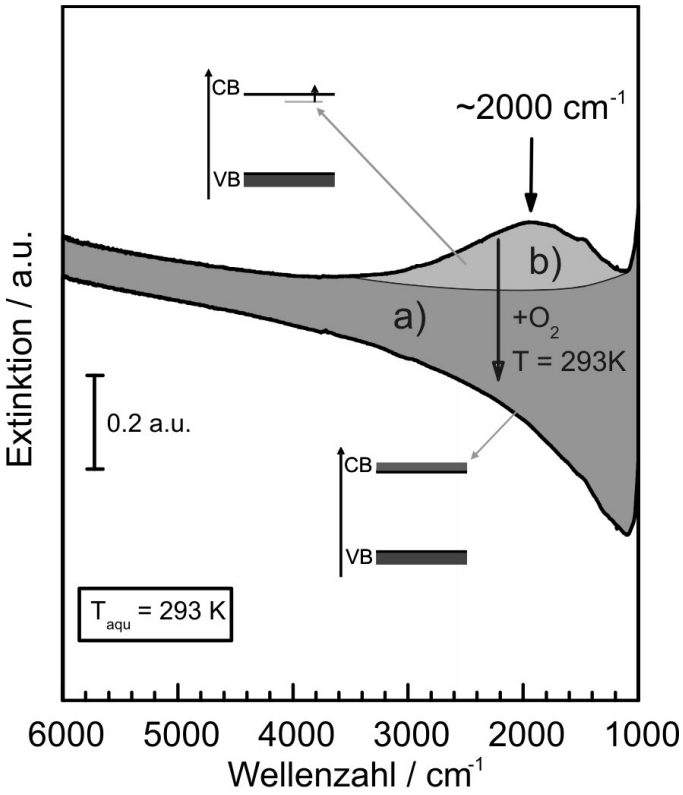

Abbildung 4.8 FTIR-Spektren nach Aktivieren bei 923K und nach der Sauerstoffexposition bei T = 293K. Zu sehen ist eine Drude-Absorption a), der zusätzlich eine breite Bande bei 2000 cm^{-1} b) überlagert ist.

Raumtemperatur konnte im MIR-Bereich die durch Leitungsbandelektronen hervorgerufene Drude-Absorption beobachtet werden, welche zugleich ein Indiz für die thermische Reduktion der CVD-NPN ist (Abb. 4.7). Zusätzlich zur Drude-Absorption ist eine Bande mit einem Maximum bei 2000 cm^{-1} zu sehen.

In FTIR-Spektren, welche nach der Sauerstoffexposition aufgenommen wurden, waren alle Absorptionen verschwunden. Aus der Intensität dieser Absorptionen können zwar keine quantitativen Schlüsse gezogen werden, jedoch kann dadurch die Vollständigkeit des Elektronenübergangs auf den adsorbierten Sauerstoff überprüft werden. Das Zudosieren erfolgte in der Form eines Pulses einer bekannten Sauerstoffmenge ($4 \cdot 10^{-8}$ O_2 mol pro Puls). Das Messen des Restgases mit einem QMS erlaubte die Quantifizierung der adsorbierten Sauerstoffmenge (Kap. 2.3.3). Durch die Kenntnis der Probeneinwaage ließ sich die Anzahl von aufgenommenen Sauerstoffmolekülen pro Partikel berechnen. Diese konnte in weiterer Folge dem Ergebnis aus dem ESR-Experiment (Abb. 4.9a) und der integralen IR-Absorption (Abb. 4.9b) gegenübergestellt werden. Interessant ist dabei der quantitative Verlauf adsorbierter O_2^--Moleküle, welcher bis zum 5. Aktivierungsschritt ansteigt. Nach dem 6. Aktivierungsschritt hingegen fällt die O_2^--Konzentration auf ca. 4 O_2^- pro Partikel, welche sich auch nach weiteren Aktivierungsschritten nicht mehr ändert. Vergleicht man den Verlauf der O_2^--Konzentration mit der integralen Intensität der IR-Absorptionen, so sieht man auch hier einen Anstieg am Anfang und einen Abfall nach dem 6. Aktivierungsschritt. Beide Methoden zeigen eine Übereinstimmung bezüglich dieses Trends.

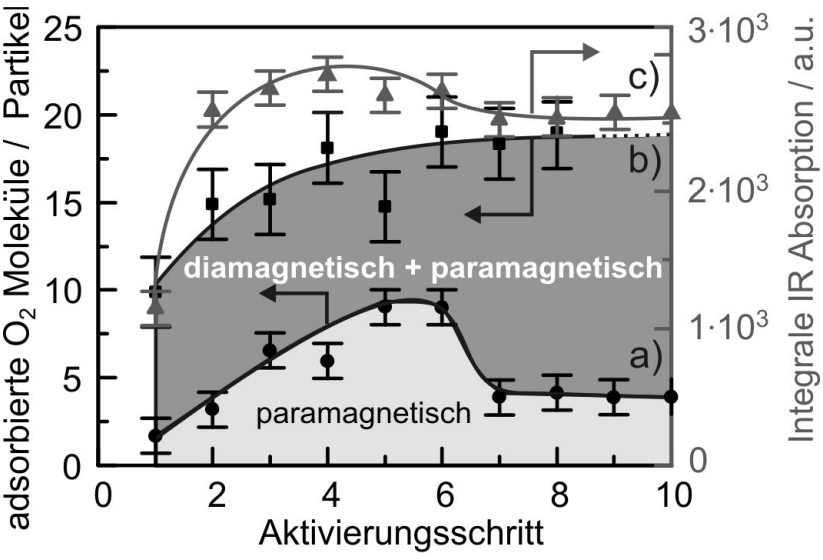

Abbildung 4.9 Verlauf der O_2-Aufnahme a) im ESR-Experiment und b) im Adsorptionsexperiment in Abhängigkeit des thermischen Aktivierungsschrittes; dazu sind zusätzlich c) die integralen IR-Absorptionen für die Ausheizschritte aufgetragen; ein Ausheizschritt bedeutet eine Aktivierungstemperatur von 923 K für 20 min bei $p < 10^{-6}$ mbar und einer Rampe von 20 K / min

4.2.1 Diskussion und Schlussfolgerung

Die IR-Bande mit einem Maximum bei 2000 cm^{-1} kann aufgrund ihrer Breite nicht auf molekulare Schwingungen zurückgeführt werden. Andererseits unterscheidet sich ihre Bandenform signifikant von jener der Drude-Absorption, wodurch auch Leitungsbandelektronen als Ursache ausgeschlossen werden können. Auffällig ist die Tatsache, dass der Kontakt mit molekularem Sauerstoff zur Auslöschung der Bande führt. Dies deutet darauf hin, dass diese Bande im Zusammenhang mit reduzierten Zuständen steht. Daher ordnen wir diese Bande Elektronendonor-Zuständen zu, deren Energieniveaus knapp unter der Bandkante des Leitungsbandes liegen.

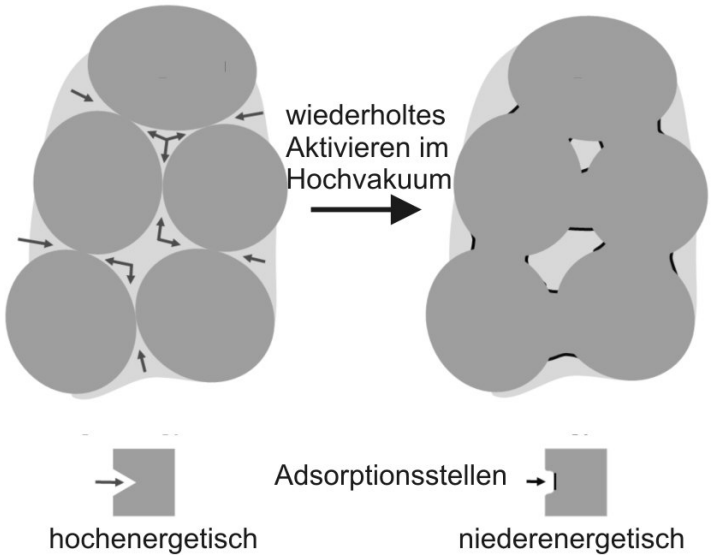

Abbildung 4.10 Verlauf der durch thermische Reduktion entstanden Elektronen bzw. des Grades der Substöchiometrie in Abhängigkeit des jeweiligen Aktivierungsschrittes

Durch den Einsatz der ESR-Spektroskopie ließ sich die Anzahl der paramagnetisch adsorbierten Sauerstoffmoleküle (= O_2^-) pro Partikel in Abhängigkeit des Aktivierungsschritts bestimmen. Zusätzlich konnte durch die Verwendung der Massenspektrometrie in einem eigens dafür adaptierten Aufbau die Gesamtanzahl an adsorbierten Sauerstoffmolekülen bestimmt werden, welche sich aus paramagnetischen und diamagnetischen Spezies zusammensetzt (Abb. 4.9 a,b).

Betrachtet man den Verlauf adsorbierter Sauerstoffmoleküle (Abb. 4.9b) so sieht man bis zum sechsten Aktivierungschritt eine Zunahme. Dies wird darauf zurückgeführt, dass der Ausbau von Gittersauerstoff mit einer hohen Aktivierungsenergie behaftet ist und somit die Gleichgewichtseinstellung zwischen Sauerstoffdefizit in den CVD-NPN und dem Sauerstoffpartialdruck bei T = 923K daher 2 Stunden benötigt. Der Abfall in der Anzahl an adsorbierten O_2^- (Abb. 4.9c) wird auf den thermisch induzierten Abbau von hochenergetischen Adsorptionsstellen durch die wiederholte thermische Behandlung bei T = 923 K zurückgeführt (Abb. 4.10).

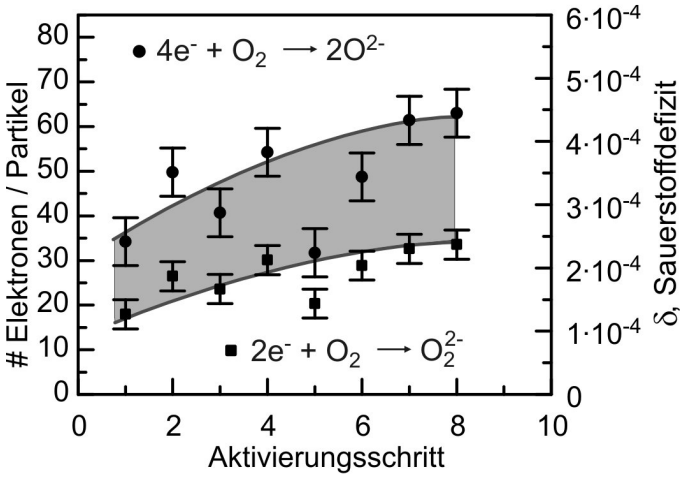

Abbildung 4.11 Verlauf der durch thermische Reduktion entstanden Elektronen bzw. des Grades der Substöchiometrie in Abhängigkeit des jeweiligen Aktivierungsschrittes

Aus der Quantifizierung von paramagnetisch und diamagnetisch adsorbierten Sauerstoffspezies kann wie im Anhang E beschrieben eine untere und eine obere Grenze für das Sauerstoffdefizit δ errechnet werden (Abb. 4.11). Für die beiden Grenzfälle gemäß Gl. 4.2 und Gl. 4.4 gilt unabhängig vom Aktivierungsschritt in $1.10^{-4} \leq \delta \leq 5.10^{-4}$.[70]

4.3 Ein paramagnetisches Elektronenzentrum

Wie in Kapitel 4.2 beschrieben, sind im ESR-Spektrum von substöchiometrischen CVD-Nanopartikelnetzwerken (CVD-NPN) nicht nur Ti^{3+}-Zentren, sondern auch ein Signal bei g=2.0018 zu erkennen. Dieses Elektronenzentrum, wurde auf isolierten CVD-Nanopartikeln (CVD-NP) nicht beobachtet, trat jedoch nach thermischer Aktivierung von $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen, $Na_2Ti_3O_7$-Nanodrähten und Anatas-Aerogel im Hochvakuum ($p < 10^{-6}$ mbar) auf.[60]

Dieses Signal wurde bereits in früheren Publikationen erwähnt und diskutiert. Jedoch konnte bis heute noch eindeutige Zuordnung zu einem paramagnetischen Zentrum getroffen werden. So sind Lochzentren, Farbzentren in den Sauerstofffehlstellen und lokalisierte Elektronen im Leitungsband als Ursache dafür diskutiert worden.[71,72] Serwicka et. al. untersuchte qualitativ den Einfluss von Gasen mit Molekülen unterschiedlicher Elektronenaffinität[i] auf substöchiometrische TiO_2-Nanokristalle und fanden eine Änderung der Signalintensität des Zentrums in Abhängigkeit der Gasart (Abb. 4.12).[73] Jedoch wurde kein Elektronentransfer von diesem paramagnetischen Zentrum auf adsorbierte Gase beobachtet. Aufgrund dessen wird das Zentrum lokalisierten Elektronen im Leitungsband zugeordnet.

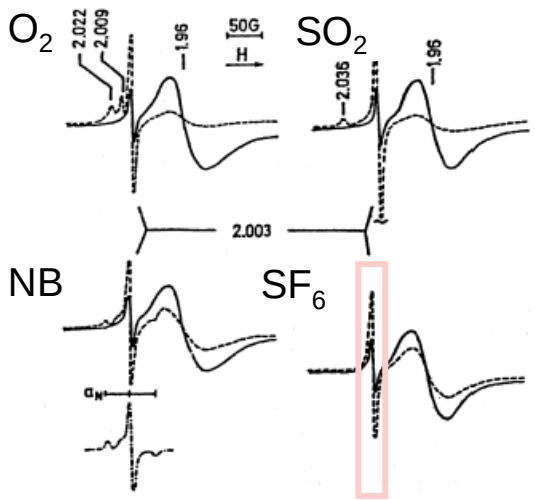

Abbildung 4.12 Untersuchung des Einflusses von elektronenaffinen Gasen auf das paramagnetische Zentrum bei g = 2,003 durch Serwicka et. al.

Aus diesem Grund wurden das paramagnetische Verhalten in Abhängigkeit von Aggregationsgrad, Messtemperatur und Wechselwirkung mit unterschiedlichen Gasen auch auf den CVD-NPN untersucht. Dabei wurden die Messungen von Servicka et. al. mit ausgewählten Gasen reproduziert und in weiterer Folge auch versucht, quantitative Aussagen in Bezug auf Spinkonzentration und Grad der Oberflächenbedeckung mit den eingesetzten Gasarten als Adsorptiv. Ein besonderes detailliert wurde dabei die Wechselwirkung von Sauerstoff mit diesem paramagnetischen Zentrum untersucht. Zu Vergleichszwecken wurde auch der Einfluss inerter Gase wie Ar und N_2 untersucht. Der Einfluss elektronenaffiner Gase wurde in weiterer Folge auch auf ein Anatas-Aerogel

[i] Elektronenaffinität: Energie, welche aufgebracht werden muss, um ein Elektron von einem einfach negativen Ion zu lösen.

untersucht, welches ebenfalls ein isotropes Signal bei g = 2,0011 und in seiner Struktur eine große Ähnlichkeit zu den CVD-NPN aufwies.

Als weiterer Einflussfaktor wurde die Messtemperatur im Temperaturbereich 4 K < T_{aqu} < 100 K untersucht. Sollte es sich laut Servicka et. al. um Leitungsbandelektronen handeln, so wäre für dieses Elektronenzentrum Pauli-paramagnetisches Verhalten zu erwarten (Kap. 1.3). Der Pauli-Paramagnetismus zeichnet sich im Gegensatz zum Paramagnetismus durch eine Unabhängigkeit der Signalintensität von der Messtemperatur (T < 40 K) aus.

4.3.1 Elektronenzentrum auf substöchiometrischen CVD-NPN

Nach thermischer Aktivierung von CVD-NPN im Hochvakuum ($p < 10^{-6}$ mbar) waren im ESR-Spektrum Signale der Ti^{3+}-Spezies zu sehen, welche auf eine Substöchiometrie der CVD-NPN hindeuten (Kap. 1.2). Zusätzliches wurde ein isotropes Signal bei einem g-Wert von g = 2,0018 beobachtet (Abb. 4.13a). Dieses Signal wurde ausschließlich auf aggregierten Proben und meistens im Verbund mit Ti^{3+}-Zentren gemessen. Jedoch unterschied sich dieses Signal von den Ti^{3+}-Zentren durch unterschiedliche paramagnetische Eigenschaften, insbesondere was das Messen in Gegenwart von Sauerstoff betraf:

- Das Signal ist auch in Sauerstoffatmosphäre stabil
- Die Lage des Signals im ESR-Spektrum verschiebt sich im g-Wert von g = 2,0018 zu g = 2,0028.
- Die Peakbreite H_{pp} nimmt um ca. 25 % ab.

Zusätzlich führt die Sauerstoffexposition zu einem Ladungstransfer von Elektronen in den Ti^{3+}-Zuständen zu adsorbiertem Sauerstoff auf der Oberfläche (Gl. 4.2.1). Dabei wurden

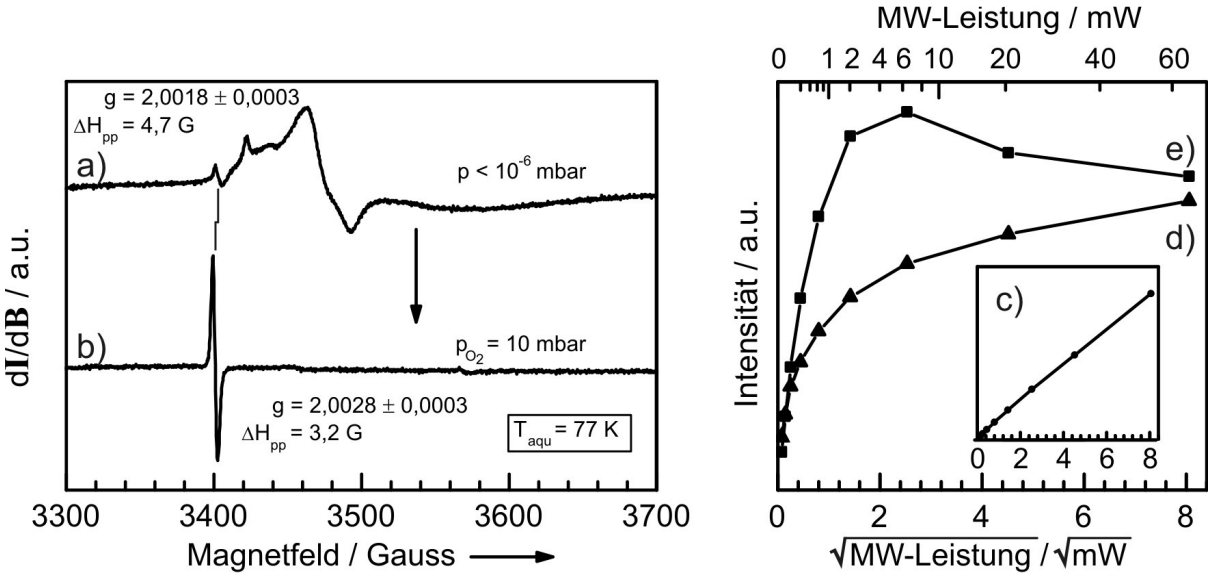

Abbildung 4.13 a) ESR-Spektrum von CVD-NPN a) nach thermischer Aktivierung im Hochvakuum bei T=873 K b) in Sauerstoffatmosphäre. Leistungsabhängigkeit c) der Ti^{3+}-Zentren und des Elektronenzentrums d) im Vakuum und e) in Gegenwart von 10 mbar Sauerstoff.

O_2^--Spezies gebildet, deren Signale in Gegenwart von molekularem Sauerstoff ausgelöscht wurden (Kap 2.2.4).

Die Auftragung der ESR-Intensität gegen die Wurzel der verwendeten Mikrowellenleistung wurde herangezogen, um Relaxationseigenschaften der jeweiligen Spinzentren zu charakterisieren (Kap 2.2.4). Im Falle der Ti^{3+}-Spezies hat sich ein linearer Anstieg der Intensität im gesamten Leistungsbereich gezeigt (Abb. 4.13c). Vergleicht man

dazu die Intensität des Elektronenzentrums, so verläuft diese mit zunehmender Leistung bis 0,2 mW linear (Abb. 4.13d). Bei einer weiteren Erhöhung der Leistung jedoch flacht die Kurve zunehmend ab, d.h. der Übergang erfährt in zunehmenden Maß Sättigung. In Gegenwart von Sauerstoff verläuft die Signalintensität des Elektronenzentrums bis 0,63 mW ebenfalls linear, durchläuft anschließend ein Maximum und fällt dann zu höheren Leistungen hin ab (Abb. 4.13e).

Eine Erhöhung der Sauerstoffbedeckung über 0,1 Monolagenäquivalenten (ML) hat weder Einfluss auf die Signalform, noch auf das Sättigungsverhalten (Anhang C). Bei Sauerstoffbedeckungen unter 0,1 ML erscheint das O_2^--Signal im ESR-Spektrum und überlagert jenes des Elektronenzentrums. Da die Signalintensität des O_2^- im Spektrum um einen Faktor hundert größer ist, kann in Gegenwart von O_2^- über das Verhalten des Elektronenzentrums bei Sauerstoffbedeckungen unter 0.1 ML keine Aussage getroffen werden (Abb. 4.14b).

4.3.2 Elektronenzentrum auf substöchiometrischen Proben

Das Elektronenzentrum auf den CVD-NPN kann durch die Adsorption von Sauerstoff in seinen paramagnetischen Eigenschaften beeinflusst werden (Kap. 4.3.1). Um nun die Abhängigkeit dieses Signals von der Sauerstoffexposition bei Bedeckung unter 0,1 ML zu untersuchen, musste zuerst die störende Signalüberlagerung durch das O_2^--Signal beseitigt

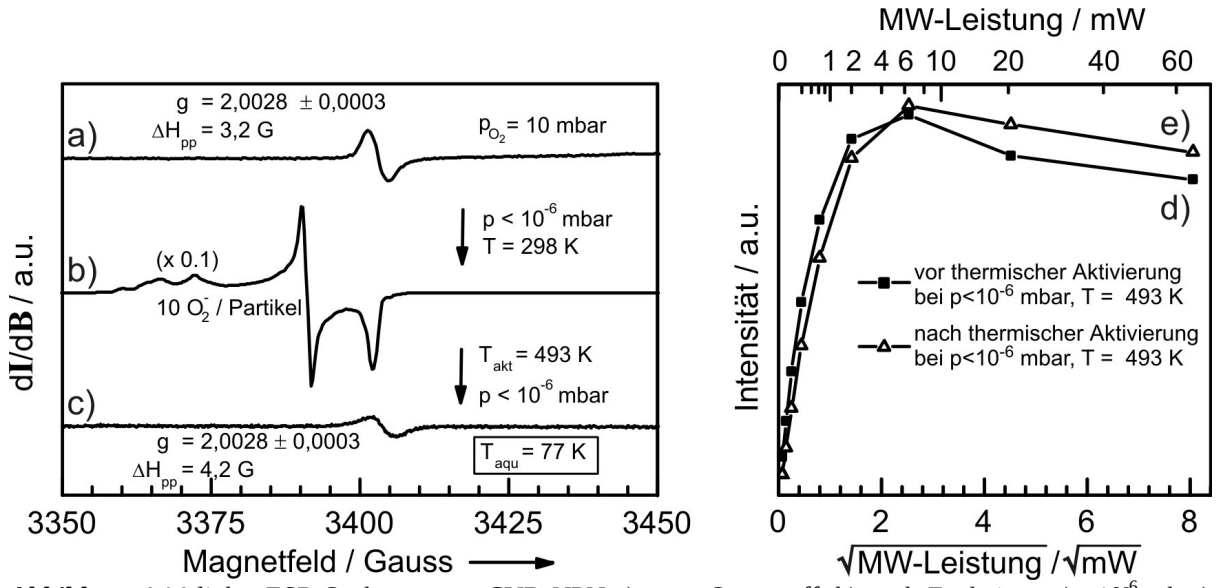

Abbildung 4.14 links: ESR-Spektrum von CVD-NPN a) unter Sauerstoff, b) nach Evakuieren ($p<10^{-6}$ mbar) und c) nach thermischer Behandlung bei T = 493 K. rechts: Leistungsabhängigkeit des Elektronenzentrums in Gegenwart von 10 mbar Sauerstoff d) vor und e) nach thermischer Behandlung bei T= 493 K.

werden. Erreicht wurde dies durch eine milde thermische Behandlung bei T = 493 K im Hochvakuum. Diese Temperatur ist hoch genug, die an der Oberfläche befindlichen O_2^- zu

zersetzen, aber auch gering genug, um eine erneute Sauerstofffehlstellenbildung und damit elektronische Reduktion zu erzeugen (Abb. 4.14c). Das Elektronenzentrum bei g=2,0028 behält nach der thermischen Behandlung Intensität, g-Wert und Signalform bei. Ein Messen der Leistungsabhängigkeit in Gegenwart von 10 mbar Sauerstoff zeigt, dass auch das Sättigungsverhalten des Signals durch die thermische Behandlung erhalten bleibt (Abb. 4.14d,e). Auf dieser Basis konnten nun die paramagnetischen Eigenschaften des Elektronenzentrums bei Sauerstoffbedeckungen Θ im Bereich $0 < \Theta < 0{,}4$ untersucht werden. Wie Abbildung 4.15 zeigt, lassen sich für das Elektronenzentrum im Wesentlichen 3 Regimes mit einer unterschiedlichen Charakteristik bezüglich der Sauerstoffbedeckung Θ

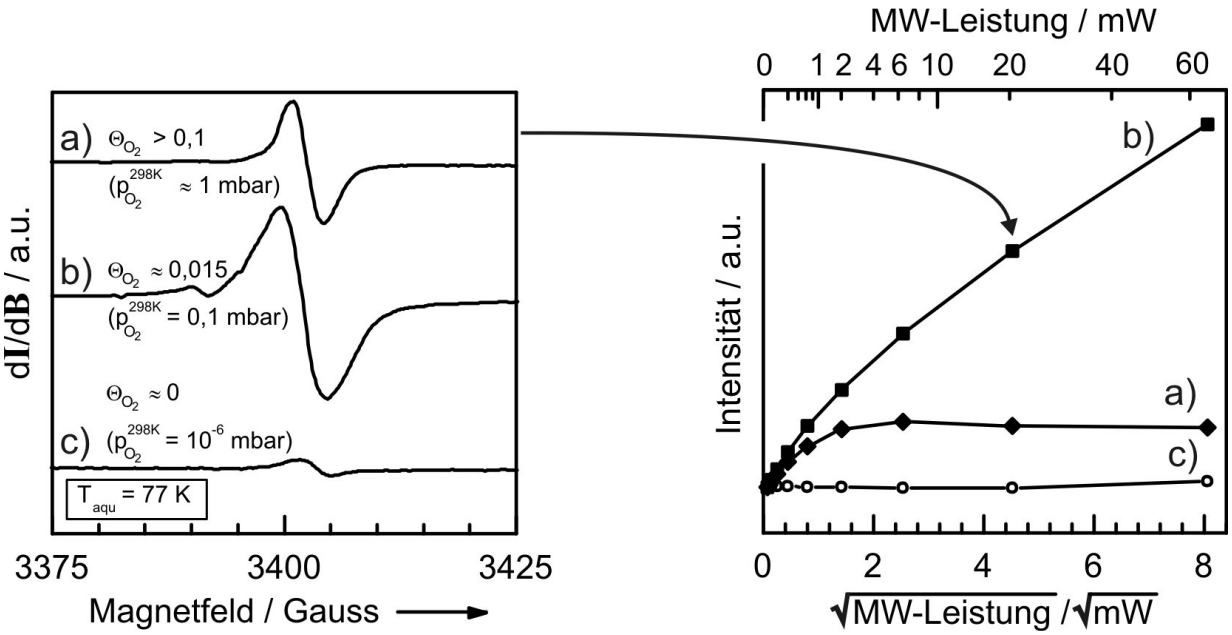

Abbildung 4.15 links: ESR-Spektren bei unterschiedlichen Sauerstoffbedeckungen a) $\Theta \approx 0{,}1$, b) $\Theta \approx 0{,}015$, c) $\Theta \approx 0$. rechts: Leistungsabhängigkeit des Elektronenzentrums für die jeweiligen Sauerstoffbedeckungen.

aufzeigen:

1. $\Theta > 0{,}1$ (Abb. 4.15a): Bei einer Sauerstoffbedeckung von mehr als 0,1 ML Sauerstoff zeigt das Elektronenzentrum das gleiche Sättigungsverhalten, wie an der substöchiometrischen Probe beobachtet wurde (Abb. 4.13e). Zu sehen ist eine Leistungsabhängigkeit mit einem Maximum bei einer Mikrowellenleistung von 20 mW.
2. $0{,}1 > \Theta > 0{,}001$ (Abb. 4.15b): Erniedrigt man die eingestellte Sauerstoffbedeckung unter 0,1 ML, so verringert sich auch der Einfluss der Sättigung. Bei einer Bedeckung von $\Theta \approx 0{,}015$ ist zu hohen Mikrowellenleistungen hin nur noch eine geringe Abflachung der Signalintensität zu beobachten. Erniedrigt man die Sauerstoffbedeckung weiter so tritt zunehmend wieder Sättigung auf.

3. $\Theta < 0{,}001$ (Abb. 4.15c): In der Abwesenheit einer messbaren Sauerstoffbedeckung geht das Signal schon bei Mikrowellenleistungen von 20 µW in Sättigung (Abb. 4.15c). Bei Mikrowellenleistungen größer als 0,2 mW bleibt die Signalintensität annähernd konstant.

Jeder Sauerstoffbedeckung entsprach somit eine bestimmte Signalintensität und ein bestimmtes Sättigungsverhalten. Dies galt für wiederholtes Sauerstoffzugeben und Evakuierens. Der Einfluss der Sauerstoffbedeckung auf die Signalintensität und das Sättigungsverhalten ist also reversibel.[i]

[i] Eine etwaige Veränderung des Q-Werts, welche ebenfalls zu einer Veränderung der Signalintensität führen würde, konnte durch Messungen mit einem internen Standard (Cr_2O_3-imprägniertes MgO) ausgeschlossen werden.

4.3.3 Temperaturabhängigkeit des Signals

Zur Untersuchung der paramagnetischen Eigenschaften des Elektronenzentrums wurde eine substöchiometrische CVD-NPN-Probe unter Hochvakuumbedingungen im Temperaturbereich 4 K < T <100 K mit ESR spektroskopiert. Dies erfolgte unter Verwendung eines Flüssig-Helium-Kryostaten. Nach jeder Temperaturveränderung in der Messzelle wurde bis zum Erreichen einer zeitlichen konstanten Signalintensität (t ≈ 80 Minuten) gewartet, bevor mit dem Messen begonnen wurde. Somit konnte ein thermisches Gleichgewicht zwischen Probe und Messzelle gewährleistet werden. Zusätzlich wurde bei jedem Messpunkt die Leistungsabhängigkeit untersucht, um für die Ti^{3+}-Zentren und das Elektronenzentrum Sättigung als Grund für Intensitätsveränderungen ausschließen zu können.

Die Signalintensität der Ti^{3+}-Zentren sowie auch jene des Elektronenzentrums zeigten im Temperaturbereich zwischen 25 K und 100 K einen linearen Verlauf, wie es für paramagnetische Spezies zu erwarten war (Abb. 4.16a). Unterhalb von 25 K wich der Intensitätsverlauf von jenem des Curie'schen Gesetzes ab. Es zeigte sich eine Erniedrigung

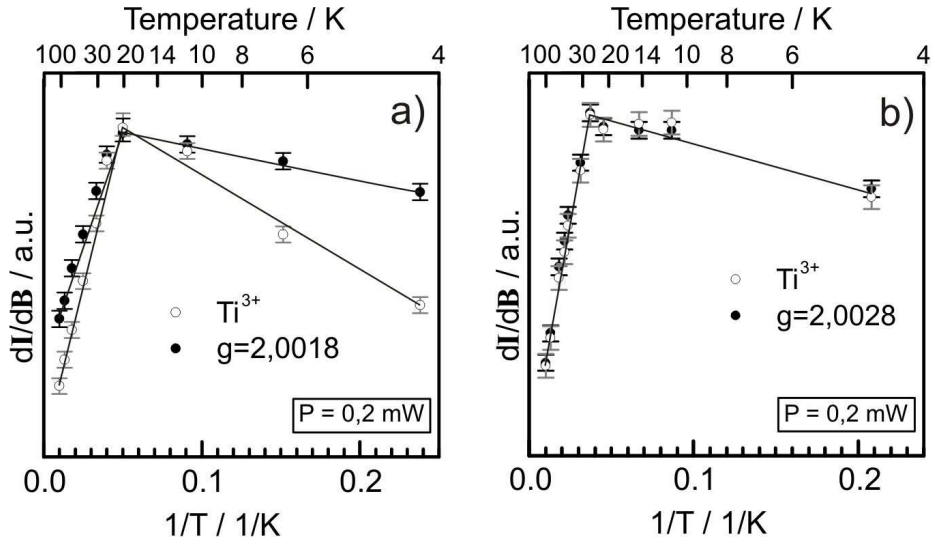

Abbildung 4.16 Signalintensität der Ti^{3+}-Zentren und des Elektronenzentrum als Funktion der reziproken Temperatur für a) CVD-NPN und b) $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen.

der Signalintensität mit sinkender Temperatur, was einen Knick bei T = 25 K zur Folge hatte.

Aufgrund der Tatsache, dass substöchiometrische $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen nach dem Aktivieren im Hochvakuum bei T = 473 K auch Ti^{3+}-Zentren und ein Elektronenzentrum bei g = 2.0028 aufweist, wurde dieses Material ebenfalls hinsichtlich seiner Temperaturabhängigkeit untersucht (Abb. 4.16b). Vergleicht man die

Temperaturabhängigkeit von CVD-NPN und $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen, so ist eine qualitative Übereinstimmung in Bezug auf den Verlauf zu beobachten.

4.3.4 Einfluss von Argon und Stickstoff auf das Elektronenzentrum

Motiviert durch die interessanten Befunde zur Wechselwirkung von Sauerstoff mit substöchiometrischen CVD-NPN, wurde auch der Einfluss anderer Gase auf sauerstoffdefiziente Proben untersucht. Im Gegensatz zu Sauerstoff besitzen Argon und Stickstoff keine Elektronenaffinität.[74] Es ist also keine Elektronentransferreaktion wie in den vorhergehenden Kapiteln zu erwarten. Eine Probe aggregierter CVD-NPN wurde daher nach der gleichen Prozedur, wie in den vorhergehenden Kapiteln beschrieben, aktiviert.

Diese Probe wurde nach 10 Minuten Einkühlen in flüssigem Stickstoff bei T = 77 K im Vakuum mittels ESR spektroskopiert. Im Anschluss wurden bei Raumtemperatur 10 mbar Argon hinzugegeben und nach 10 Minuten Verweilzeit in flüssigem Stickstoff erneut ESR-Spektren aufgenommen.[i] Dabei zeigte sich im Falle von Experimenten mit Argon eine Zunahme der Signalintensität des Elektronenzentrums sowie auch der Ti^{3+}-Spezies. Selbst nach 60 Minuten im Flüssig-Stickstoffbad ist die Signalintensität in der Gegenwart von Argon um ca. 23% höher als im Vakuum (Abb. 4.17a,b). Beide Spinzentren behalten ihre Signalform und auch ihre Lage im Spektrum bei. Führt man das gleiche Experiment in Gegenwart von 10 mbar Stickstoff durch, so beobachtet man denselben Grad an Intensitätszunahme des Signals

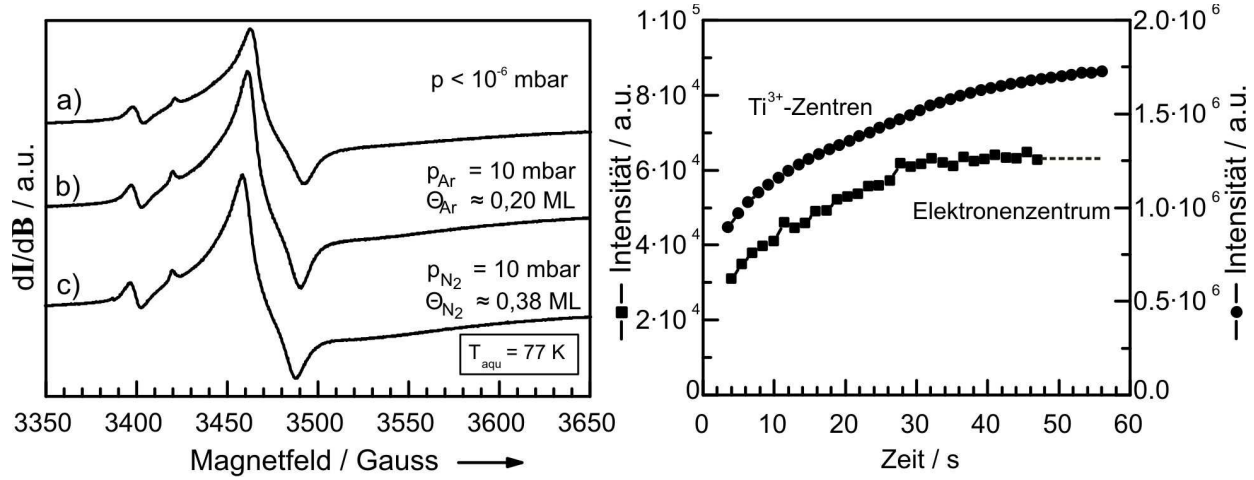

Abbildung 4.17 Links: ESR-Spektrum substöchiometrischer CVD-NPN a) im Vakuum, b) in Gegenwart von 10 mbar Ar, c) in Gegenwart von 10 mbar N_2 nach einer Einkühlzeit von 60 Minuten. Rechts: zeitlicher Verlauf der Intensität der d) Ti^{3+}-Zentren und e) des Elektronenzentrums bei $p < 10^{-6}$ mbar nach dem Einkühlen bei T = 77K.

[i] Während des Einkühlens bei T = 77 K kondensierte ein Teil des zugegebenen Gases auf der Probe, was zu einer Abnahme des Gasdrucks im System im Bereich von ca. 30 % führte. (Anhang C)

wie im Falle des Argons (Abb. 4.17c). Der Effekt der Intensitätszunahme ist reversibel, d.h. er kann durch Evakuieren bei Raumtemperatur wieder vollständig rückgängig gemacht werden.

In weiterer Folge wurde die Signalintensität in Abhängigkeit der Probenverweilzeit bei T = 77 K untersucht. Führt man die Messungen im Vakuum durch, so beobachtet man einen konstanten Anstieg der Signalintensitäten mit der Zeit (Abb. 4.17d,e). Im Fall der Ti^{3+}-Spezies dauert das Erreichen einer konstanten Signalintensität bis zu einer Stunde, während das Elektronenzentrum schon nach ca. 30 Minuten einen konstanten Wert annimmt.

Die zeitliche Abhängigkeit der Signalintensität wurde in weiterer Folge auch in der Gegenwart von 10 mbar Stickstoff und 10 mbar Argon untersucht. Für beide Gase galt, dass die Intensitäten der Ti^{3+}-Zentren und des Elektronenzentrums nach 10 Minuten Kühlen einen zeitlich konstanten Wert annehmen.

Führt man dieses Experiment mit 10 mbar Sauerstoff durch, so verschwinden die Ti^{3+}-Zentren aus dem ESR-Spektrum (Kap. 4.3.1). Jedoch konnte das verbleibende Elektronenzentrum bei g=2.0028 in Gegenwart von 10 mbar Sauerstoff auf zeitabhängige Veränderungen untersucht werden. In diesem Fall zeigte sich wie bei Argon und Stickstoff eine konstante Signalintensität nach 10 Minuten Einkühlen im flüssigen Stickstoff. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass in der Gegenwart der untersuchten Gase nach 10 Minuten Kühlen im flüssigen Stickstoff keine von der Zeit abhängige Veränderung der Signalintensität zu beobachten war.

4.3.5. Einfluss von SF_6 auf das Elektronenzentrum

SF_6 hat mit einem Wert von 1,05 eV eine deutlich höhere Elektronegativität als Sauerstoff (0,45 eV).[75,76] Im Unterschied zu Sauerstoff ist SF_6 ein diamagnetisches Molekül, wodurch Spin-Austauschwechselwirkung mit benachbarten paramagnetischen Zentren ausgeschlossen werden kann (Kap. 1.3).

Nach Zugabe von 10 mbar SF_6 zu substöchiometrische CVD-NPN, blieben die Ti^{3+}-Zentren erhalten und gewannen 16% an Intensität dazu. Die Intensität des Elektronenzentrensignals nahm infolge der SF_6-Exposition sogar um einen Faktor 10 zu.[i] Zusätzlich zeigt das Elektronenzentrum eine Verbreiterung und das Auftreten einer Kontur (Abb 4.18e). Nach einem mehrstündigen Evakuieren und erneutem Messen wiesen die Ti^{3+}-Signale wieder die gleiche Intensität wie vor der SF_6-Zugabe auf. Auch das

[i] Der Druck von 10 mbar SF_6 entsprach nach dem Einkühlen einer Oberflächenbedeckung $\Theta > 1$. Es kann somit angenommen werden, dass die Oberfläche vollständig mit SF_6 bedeckt wurde.

Elektronenzentrum verlor an Intensität, jedoch blieb die Intensität einen Faktor 6 größer als vor der Zugabe des SF_6. Auch die Peakbreite und die Kontur des Elektronenzentrums blieben nach dem Evakuieren erhalten.

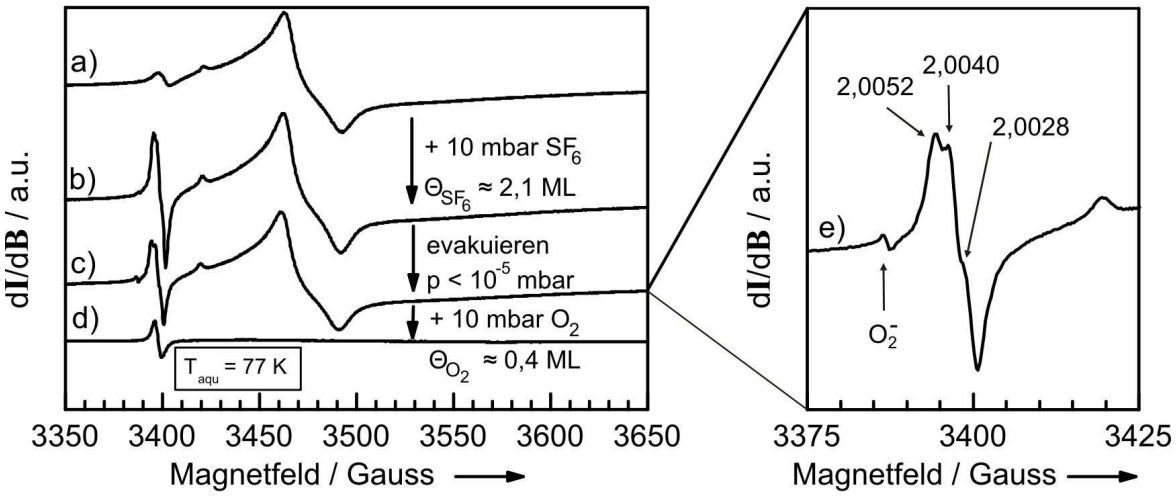

Abbildung 4.18 links: ESR-Spektren einer substöchiometrische Probe a) vor der SF_6-Zugabe, b) in Gegenwart von 10 mbar SF_6, c) nach Evakuieren bei Raumtemperatur und d) anschließender Zugabe von Sauerstoff. rechts: vergrößerter Ausschnitt des Elektronenzentrums nach SF_6-Exposition.

Um diesen Sachverhalt weiter zu untersuchen, wurde die Probe nach der SF_6-Exposition zusätzlich noch Sauerstoff ausgesetzt (Kap. 4.3.1). Dabei entstanden Superoxidanionen, welche das Elektronenzentrum überdecken. Aus diesem Grund wurde in Gegenwart von Sauerstoff ESR gemessen, wobei wieder nur das Elektronenzentrum zu sehen war (Abb. 4.18d). Unter diesen Bedingungen wies das Signal die in Abbildung 4.18e dargestellte Struktur nicht mehr auf und auch die Signalbreite von 3,2 Gauss entsprach jener, welche auf nicht SF_6-exponierten Proben unter denselben Bedingungen gemessen wurde (Kap. 4.3.1). Um zu überprüfen, ob eine erneute SF_6-Exposition wieder zu einer Signalverbreiterung führen würde, mussten die O_2^-, welche das Elektronenzentrum überdeckten, durch eine milde thermische Behandlung (T = 493 K) abgebaut werden (vgl. Kap. 4.3.2). Nach der anschließenden Aufnahme von ESR-Spektren im Vakuum und unter SF_6 konnte die Signalform verglichen werden (Abb. 4.19). Jedoch wurde weder in Bezug auf die

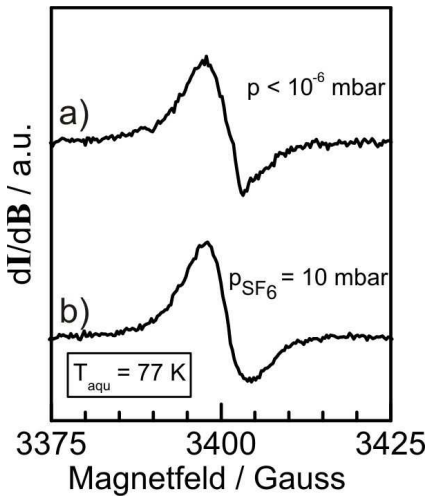

Abbildung 4.19 ESR-Spektren von CVD-NPN a) nach thermischer Behandlung bei T = 493 K und b) unter 10 mbar SF_6.

Signalintensität, noch auf die Signalbreite eine Veränderung gemessen, welche auf das SF_6 zurückzuführen war.[i]

4.3.6 Paramagnetische Zentren in Anatas-Aerogelen

Das in Kapitel 3.2 beschriebene Anatas-Aerogel wurde im Hochvakuum auf T = 773 K gebracht und bei dieser Temperatur mit Sauerstoff behandelt, um Verunreinigungen durch den kohlenstoffhaltigen Precursor zu entfernen. In weiterer Folge wurde die Aktivierungstemperatur auf T = 873 K erhöht und bei T = 77 K ein ESR-Spektrum aufgenommen (Abb. 4.20a). Im ESR-Spektrum waren Ti^{3+}-Spezies erkennbar, welche auf die Substöchiometrie des Anatas-Aerogels hinwiesen. Zusätzlich wurde bei g = 2,0011 ein isotropes Signal beobachtet, welches auf ein Elektronenzentrum zurückgeführt werden kann.

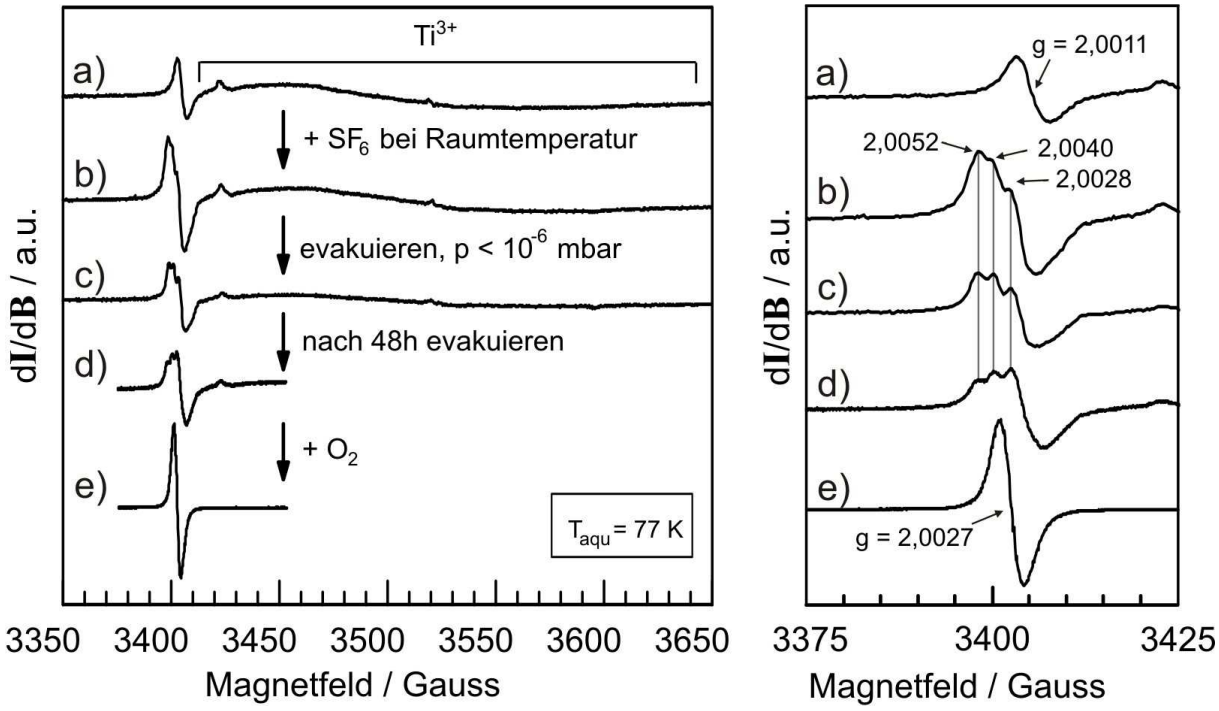

Abbildung 4.20 links: ESR-Spektren von Anatas-Aerogel a) nach thermischer Aktivierung im Hochvakuum bei T = 873 K, b) unter SF_6-Atmosphäre, c),d) nach anschließendem Evakuieren und e) in Sauerstoffatmosphäre. rechts: vergrößerter Ausschnitt im Bereich des Elektronenzentrums.

Um näheres über die Natur des Elektronenzentrums zu erfahren, wurde wie auf den CVD-NPN Adsorptionsexperimente mit SF_6 und Sauerstoff durchgeführt (vgl. Kap. 4.3.5). Dabei zeigte auch das Elektronenzentrum auf dem Anatas-Aerogel eine Verbreiterung des Signals und das Auftreten einer dreikomponentigen Kontur infolge der SF_6-Exposition (Abb. 4.20b). Diese Effekte blieben auch nach Pumpen bei Raumtemperatur ($p<10^{-6}$ mbar, t = 1

[i] Die asymmetrische Form des Elektronenzentrensignals im Vakuumspektrum ist auf die experimentelle Limitierung von nur einem Scan pro Spektrum zurückzuführen.

Stunde) erhalten (Abb. 4.20c). Nach Pumpen über einen längeren Zeitraum von 48 Stunden, zeigte sich eine Intensitätsveränderung der einzelnen Bestandteile dieser Kontur zueinander (Abb. 4.20d). Die Lage der g-Werte dieser Komponenten blieb jedoch unverändert.

Die Zugabe von 10 mbar Sauerstoff und das Kühlen auf T = 77 K ($\Theta \approx 0{,}4$ ML) führte zu einer Verringerung der Breite und des Wiedererscheinens des isotropen Signals (Abb. 4.20e). Zusätzlich wies es eine höhere Signalintensität und einen g-Wert von g = 2.0027 auf.

Zur besseren Vergleichbarkeit der nach Temperaturbehandlung auftretenden paramagnetischen Spezies auf den CVD-NPN und dem Anatas-Aerogel, wurden die charakteristischen ESR-Signale beider Materialien gegenübergestellt (Abb. 4.21). Nach thermischer Aktivierung im Hochvakuum bei T = 873 K trat auf beiden Materialien Substöchiometrie auf, welche durch die Gegenwart von Ti^{3+}-Signalen angezeigt wurde (Abb. 4.21a). Während auf den CVD-NPN beide Ti^{3+}-Spezies sichtbar waren, war auf dem Anatas-Aerogel nur die Ti^{3+}-(II)-Spezies sichtbar.[33] Zusätzlich war auf beiden Materialien ein

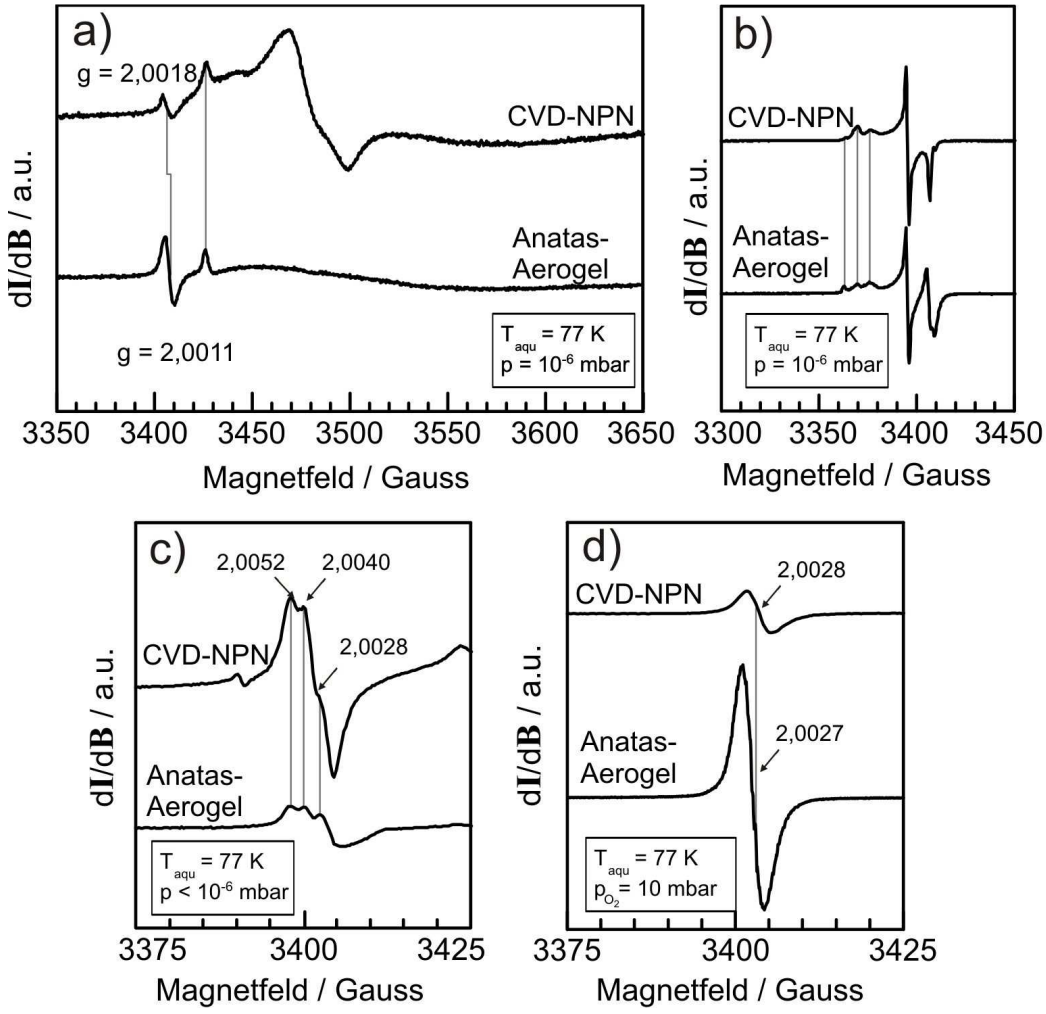

Abbildung 4.21 Gegenüberstellung von ESR-Spektren: CVD-NPN und Anatas-Aerogel nach a) Aktivierung im Hochvakuum bei T = 873 K, b) nach Sauerstoffexposition und anschließendem Evakuieren, c) SF_6-Exposition, d) unter Sauerstoff.

Elektronenzentrum zu sehen. Beim Vergleich der g-Werte ist ein geringer Unterschied von $\Delta g = 0{,}0007$ zu beobachten. Durch die Zugabe von SF_6 verschwand dieser Unterschied im g-Wert und die Signalintensität nahm auf beiden Proben zu. Weiters zeigte das Elektronenzentrum auf beiden Materialien nach SF_6-Zugabe eine Verbreiterung der Kontur, wobei alle drei Komponenten dieser Kontur die gleichen g-Werte aufwiesen (Abb. 4.21c). Während jedoch auf dem Anatas-Aerogel infolge von längerem Evakuieren ($t > 48$ Stunden) bei $p < 10^{-6}$ mbar eine Abnahme der Signalintensität beobachtet wurde, war auf den CVD-NPN nach 12 Stunden Evakuieren keine derartige Veränderung festzustellen.

Auf beiden Materialien war beim Messen bei T = 77 K in der Gegenwart von Sauerstoff keine Signalverbreiterung mehr zu sehen, sondern ein isotropes Signal. Dieses wies auf dem Anatas-Aerogel mit einem g-Wert von g = 2,0027 und auf den CVD-NPN mit einem g-Wert von g = 2,0028 auf. Nach dem Evakuieren des Sauerstoffs auf dem Anatas-Aerogel war ein O_2^--Signal zu sehen, welches in den g_{zz}-Werten jenem auf den CVD-NPN entsprach. Die Übereinstimmung in den g_{zz}-Werten deutet darauf hin, dass die O_2^- auf den CVD-NPN und auf dem Anatas-Aerogel gleiche Adsorptionsplätze belegen.

Beim Vergleich von Abbildung 4.21c und 4.21d sieht man, dass die Intensität des Elektronenzentrums auf den CVD-NPN durch die Sauerstoffexposition abnahm, während sie auf dem Anatas-Aerogel zunahm. Um zu überprüfen, ob dafür ein unterschiedliches Sättigungsverhalten verantwortlich ist, wurden die Leistungsabhängigkeiten auf beiden Materialien gemessen und gegenübergestellt (Abb 4.22). Sowohl die CVD-NPN als auch das Anatas-Aerogel zeigten unter SF_6 denselben Verlauf (Abb. 4.22a). Dies gilt auch für die Leistungsabhängigkeit unter Sauerstoff (Abb. 4.22b).

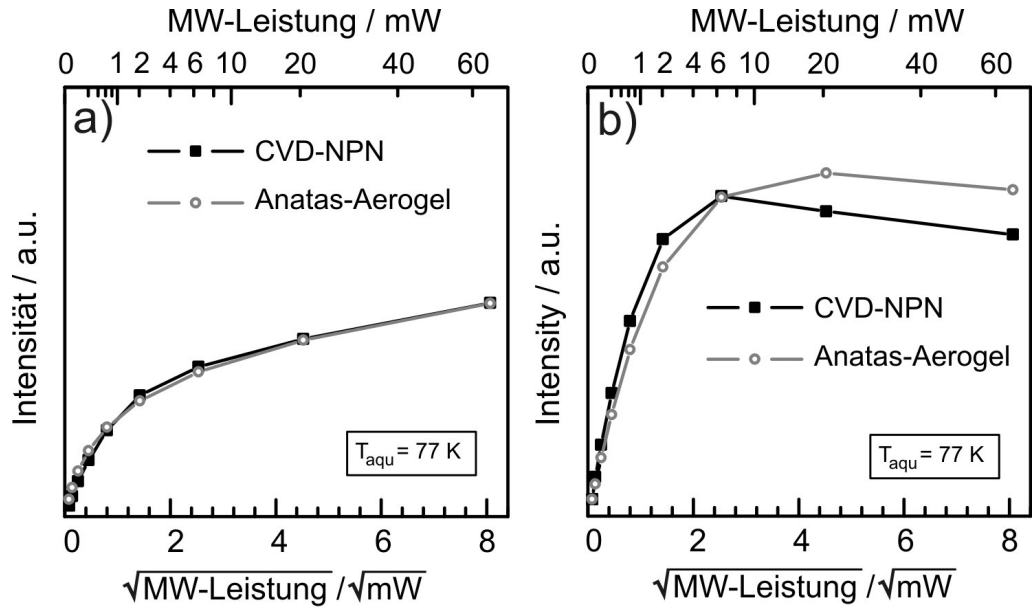

Abbildung 4.22 Leistungsabhängigkeit des Elektronenzentrums a) nach SF_6 und b) unter 10 mbar Sauerstoff. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Kurven normiert.

4.3.7 Diskussion

Die Abreicherung von Gittersauerstoff im Zusammenhang mit dem Auftreten des paramagnetischen Elektronenzentrums infolge thermischer Aktivierung konnte für folgende Proben erwiesen festgestellt werden:

- $Na_2Ti_3O_7$-Nanodrähte
- $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen
- CVD-NPN
- Anatas-Aerogel

Diese Proben besitzen TiO_6-Oktaeder als Baueinheiten und weisen in ihrer elektronischen Struktur eine starke Ähnlichkeit auf. Diese Materialien bildeten entweder aufgrund von Prozessen während der Synthese oder durch nachfolgende Behandlungsschritte Aggregate, welche auch zur Ausbildung von Korngrenzen führen. Wie bereits in Kapitel 4.1 ausgeführt, ordnen wir die erhöhte Tendenz zur Substöchiometrie im Vergleich zu isolierten Nanopartikeln Defekten in den Korngrenzen zu.

Obwohl das Elektronenzentrum gemeinsam mit Ti^{3+}-Zentren auftritt, zeigt es eine andere Signalcharakteristik. So führt die Sauerstoffexposition einer substöchiometrischen Probe zu einem Elektronentransfer von Ti^{3+}-Zuständen auf den Sauerstoff unter Bildung von O_2^- (Abb. 4.23). Das Elektronenzentrum ändert zwar seine Position von g = 2,0018 auf g = 2,0028, jedoch kann dies nicht auf einen Elektronentransfer zu adsorbierten Sauerstoff zurückgeführt werden. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass das Energieniveau des korrespondierenden Defekts unter jenem des adsorbierten O_2^- liegt und somit ein Elektronentransfer energetisch ungünstig wäre (Abb. 4.23).

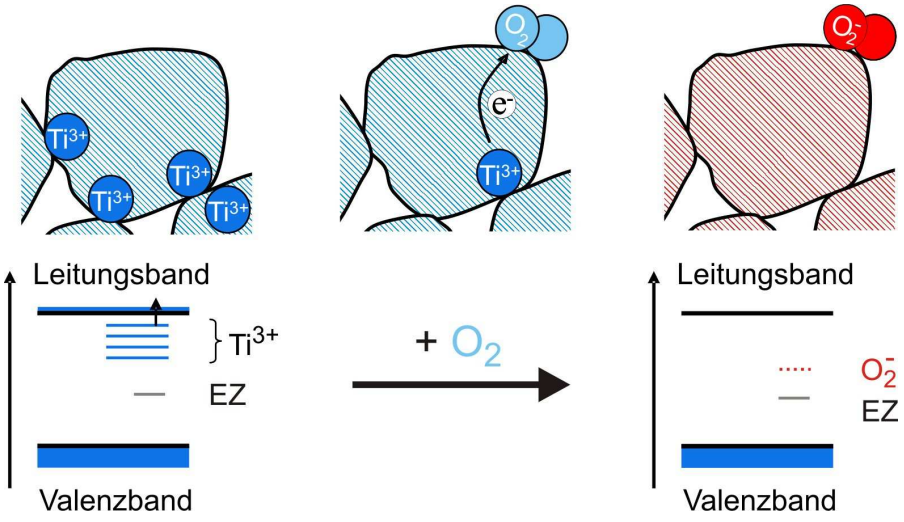

Abbildung 4.23 Schema zum Ladungstransfer von substöchiometrischen CVD-NPN in Folge einer Exposition mit molekularem Sauerstoff.

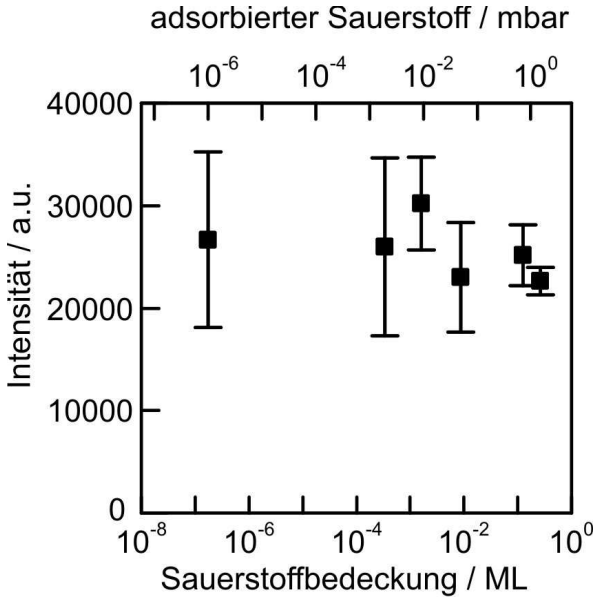

Abbildung 4.24 Signalintensität des Elektronenzentrums bei einer Leistung von 6,3 µW aufgetragen gegen die Sauerstoffbedeckung.

Eine weitere Eigenschaft des Signals ist, dass es im Unterschied zu O_2^--Spezies in Gegenwart hoher Sauerstoffbedeckungen (Θ > 0,1 ML) durch Spin-Austauschwechselwirkung gequenched wird (Kap. 2.2.4). Dennoch wirkt sich die Anwesenheit von adsorbiertem Sauerstoff auf das Sättigungsverhalten aus, was darauf hindeutet, dass sich das Signal Oberflächennahe aufhält (Abb. 4.13e). Durch Abbau der adsorbierten O_2^- mittels einer thermischen Behandlung im Hochvakuum bei T = 493 K, konnte die Sättigungscharakteristik des Elektronenzentrums in Abhängigkeit der Sauerstoffbedeckung untersucht werden (Abb. 4.15). Dabei zeigten sich bei der Abhängigkeit des Sättigungsverhaltens vom Sauerstoffbedeckungsgrad unterschiedliche Regimes (Abb. 4.15). Um das Auftreten von Sättigung auszuschließen, wurden die Signalintensitäten des Elektronenzentrums bei Mikrowellenleistungen von 6,3 mW in Abhängigkeit der Sauerstoffbedeckung verglichen (Abb. 4.24). Dabei zeigte sich, dass die Signalintensität keine signifikante Abhängigkeit von der Sauerstoffbedeckung aufwies.[i] Bei höheren Mikrowellenleistungen ist die Abhängigkeit der Signalintensität vom Bedeckungsgrad auf die paramagnetische Eigenschaft des Sauerstoffs zurückzuführen. Durch die Erhöhung der Sauerstoffbedeckung erhöht sich auch die Anzahl ungepaarter Spins auf der Oberfläche, welche für die Spin-Spin-Relaxation des angeregten Zentrums zur Verfügung stehen. Daher wirkt die Gegenwart von Sauerstoff dem Auftreten der Sättigung entgegen.

In Abwesenheit paramagnetischer Spezies tritt schon bei Mikrowellenleistungen P > 6.3 µW Sättigung auf (Abb. 4.15c). Durch eine Erhöhung des Sauerstoffbedeckungsgrades Θ > 0,001 ML zeigte das Signal bis zu einer Mikrowellenleistung von 0,63 mW keine Sättigung. Auch in der Gegenwart von Ti^{3+}-Zentren ist zu sehen, dass unterhalb einer Mikrowellenleistung von 0,2 mW keine Sättigung auftritt (Abb. 4.13d). Dies deutet darauf hin, dass Ti^{3+}-Zentren über Spin-Spin-Relaxation zu einer Verringerung der Sättigung beitragen.

[i] Die hohe Schwankungsbreite bei Sauerstoffbedeckungen Θ < 0,01 ist auf Ungenauigkeiten bei der Einstellung des Sauerstoffdrucks zurückzuführen.

Durch Quantifizierung des Elektronenzentrensignals erhält man eine Anzahl von ca. 0,1 Spins pro Partikel. Dies bedeutet, dass nur jedes zehnte Partikel dieses paramagnetische Zentrum aufweist. Der Einfluss einer weiteren paramagnetischen Spezies (Ti^{3+}-Zentren, molekularer Sauerstoff) führt zur Verkürzung der Relaxationszeit und somit zur Verringerung von Sättigung, was auf eine räumliche Trennung der einzelnen Spinzentren hindeutet. Somit handelt es sich bei dem Elektronenzentrum um eine lokalisierte und isolierte Spezies. Dem gegenüber stehen 10 Elektronen pro Partikel, welche sich in Ti^{3+}-Zentren oder im Leitungsband befinden.

Der Einfluss der Ti^{3+}-Zentren auf die Relaxationseigenschaften des Elektronenzentrums auf der einen Seite und das ausschließliche Auftreten dieses Signals auf aggregierten Materialen auf der anderen Seite lässt auf eine Lokalisierung in den Korngrenzen schließen. Diese Korngrenzen sind aus geometrischen Gründen für molekularen Sauerstoff nur eingeschränkt zugänglich. Damit lässt sich auch erklären, warum das Elektronenzentrum mit dem Sauerstoff zwar in eine magnetische Wechselwirkung treten kann, welche nicht stark genug für ein Quenchen des Signals ist.

In Gegenwart von Leitungsbandelektronen, welche auf subtöchiometrischen CVD-NPN auftreten, wäre bei Temperaturen $T < 40$ K Pauli-Paramagnetismus zu erwarten (Kap 1.3). Diese Form des Magnetismus würde sich in einer Temperaturunabhängigkeit der Signalintensität manifestieren. Jedoch weisen die Ti^{3+} sowie auch das Elektronenzentrum auf beiden Proben unterhalb von 25 K einen Abfall in der Signalintensität und somit eine Abnahme der Suszeptibilität auf. Die einzige Form von Magnetismus, welche ein solches Verhalten erklären könnte, wäre der Antiferromagnetismus.

Im Falle von Rutil gibt es theoretische Rechnungen, welche antiferromagnetisches Verhalten von Ti^{3+}-Zentren vorhersagen.[77] Interessant in diesem Zusammenhang ist, dass sowohl das Elektronenzentrum, sowie auch die Ti^{3+}-Zentren antiferromagnetisches Verhalten zeigen. Weiters ist dieses Verhalten nicht nur auf die reinen TiO_2-Anatas-Nanopartikel beschränkt, sondern gilt auch für die $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen.

Der Grund für diesen gleichartigen Verlauf in der Temperaturabhängigkeit der beobachteten Signale auf den CVD-NPN und den $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen ist in ihrer strukturellen Ähnlichkeit begründet. Beide Materialien sind aus TiO_6-Oktaedern aufgebaut, d.h. die elektronische Umgebung der Ti-Ionen ist für beide Materialien sehr ähnlich.

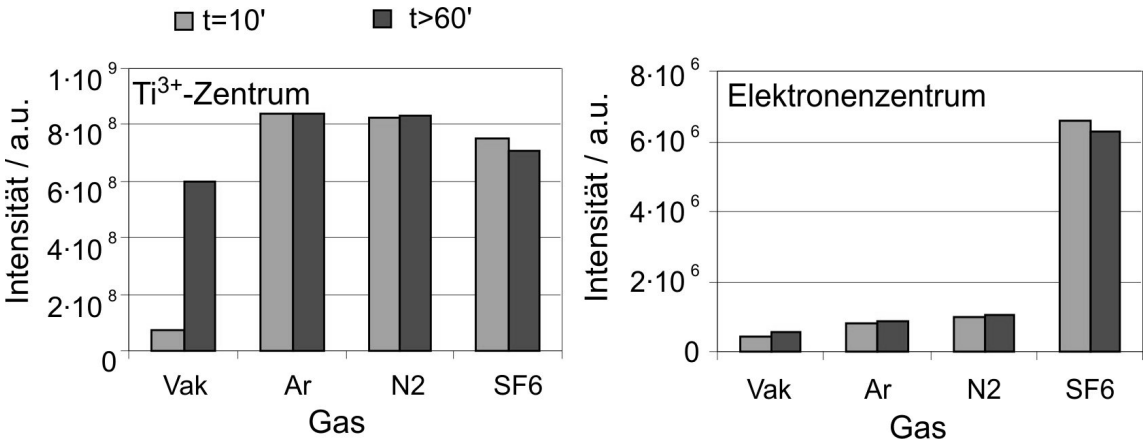

Abbildung 4.25 Signalintensität der Ti^{3+}-Zentren (links) und des Elektronenzentrums (rechts) in Abhängigkeit der Art des zugegebenen Gases, nach 10 Minuten und nach 60 Minuten Kühlen in flüssigem Stickstoff. Für jedes Gas wurde bei T = 298 K jeweils ein Druck von 10 mbar vorgelegt.

Auf substöchiometrischen CVD-NPN zeigte sich beim Messen von ESR-Spektren unter Hochvakuum ($p < 10^{-6}$ mbar) über den Zeitraum von einer Stunde ein Anstieg der Signalintensität von Ti^{3+}-Zentren und Elektronenzentrum (Abb. 4.25). In Gegenwart von 10 mbar Argon bzw. 10 mbar Stickstoff wurde diese zeitliche Abhängigkeit nicht beobachtet. Bereits 10 Minuten nach dem Einkühlen der Probe bei T = 77 K wurde eine konstante Intensität für die beobachteten Signale gemessen, welche größer als die im Vakuum war. Aufgrund der Tatsache, dass Argon und Stickstoff diamagnetische Moleküle sind, ist eine magnetische Wechselwirkung mit paramagnetischen Spezies auszuschließen. Weiters wurde kein Elektronentransfer von Ti^{3+}-Zentren auf diese Gasmoleküle beobachtet. Da nach dem Evakuieren und erneutem Messen im Vakuum wieder vergleichbare Signalintensitäten beobachtet wurden wie vor der Exposition mit Argon und Stickstoff, handelt es sich dabei um einen reversiblen Effekt.

Eine plausible Erklärung für den Gaseinfluss auf die beobachteten Signalintensitäten wäre ein Temperatureinfluss gemäß dem Curie'schen Gesetz. Durch die Zugabe eines Gases und dem Abkühlen auf T = 77 K adsorbiert ein Teil der Gasmoleküle auf der Probe. Die in der Gasphase verbleibenden Moleküle führen zu einer Wärmeübertragung durch Konvektion von der Probe zur Küvettenwand, welche in direktem Kontakt mit dem flüssigen Stickstoff steht. Aufgrund dieses effizienten Wärmetransports erreicht die Probe schon nach wenigen Minuten die Temperatur des flüssigen Stickstoffs (Abb. 4.25). Im Vergleich dazu ist im Hochvakuum ($p < 10^{-6}$ mbar) kein Wärmetransport durch Konvektion möglich, was die stete

Signalzunahme über den Zeitraum von einer Stunde erklärt. Jedoch waren selbst nach dem Erreichen konstanter Signalintensitäten unter Vakuum diese immer noch kleiner als in der Gegenwart eines Gases. Dies wird damit erklärt, dass der konstante Eintrag durch Wärmestrahlung und Wärmeleitung im Vakuum das Erreichen der Endtemperatur verhindert. Aus diesem Grund wurde für die bei T = 77 K durchgeführten Messungen immer die nötige Zeit bis zu einer konstanten Signalintensität gewartet, bevor mit der Aufnahme der Spektren begonnen wurde.

Wie die Gase Argon und Stickstoff so hat auch SF_6 einen reversiblen Einfluss auf die Signalintensität der Ti^{3+}-Zentren. Die durch SF_6-Zugabe hervorgerufene Intensitätszunahme entspricht jener, welche auch in Gegenwart der Gase Argon und Stickstoff gemessen wurde (Abb. 4.25, links)[i]. Somit kann geschlossen werden, dass diese Zunahme der Ti^{3+}-Signalintensität ebenfalls durch einen Kühleffekt hervorgerufen wurde. Diese Erklärung kann jedoch nicht für das Elektronenzentrum herangezogen werden, da die Intensitätszunahme auch nach dem Evakuieren des SF_6 blieb. Zusätzlich wurde eine Verbreiterung des Signals und das Auftreten einer Kontur beobachtet, was auf eine zusätzliche Interaktion mit dem SF_6 deutet.

Nach der Zugabe von Sauerstoff verschwinden diese Effekte. Dies liegt daran, dass Sauerstoff entweder die Wechselwirkung des SF_6 mit dem Elektronenzentrum unterbindet oder durch Elektroneneinfang Elektronen aus Ti^{3+}-Zuständen und dem Leitungsband entfernt. Die Notwendigkeit dieser reduzierten Zustände für die Wechselwirkung von SF_6 mit dem Elektronenzentrum ist in Abbildung 4.19 gezeigt. Hier ist zu sehen, dass nach dem Abbau der adsorbierten O_2^--Spezies SF_6 keinen Einfluss auf das Elektronenzentrum hat (Abb. 4.19).

Ein möglicher Grund für die Verbreiterung und dem Auftreten der Kontur ist eine Aufspaltung in Folge der Wechselwirkung mit einem Kernspin. Da die Elemente Sauerstoff, Titan, und Schwefel nicht die nötige Häufigkeit eines Isotops mit einem Kernspin aufweisen, kommt nur Fluor als möglicher Wechselwirkungspartner des Elektronzentrums in Frage.

Mittels ESR kann nicht ausreichend geklärt werden, ob die Wechselwirkung zwischen dem SF_6 und den substöchiometrischen CVD-NPN durch einen Ladungstransfer auf SF_6 ausgelöst wird.[78] Trotz der doppelt so hohen Elektronenaffinität des SF_6 im Vergleich zu Sauerstoff ist kein Elektronenübergang von Ti^{3+}-Zentren messbar, wie es von Serwicka et. al. berichtet wurde. Der einzige mögliche Elektronenübergang, welcher in diesem Zusammenhang nicht mit ESR mitverfolgt werden konnte, wäre vom Leitungsband auf SF_6.

[i] In der Gegenwart von Argon und Stickstoff entsprach die Intensitätszunahme der Signale ca. 23% verglichen mit jener im Vakuum. In der Gegenwart von SF_6 betrug die Zunahme nur 16%, was auf den geringeren Dampfdruck und somit auch geringeren Menge dieses Moleküls in der Gasphase zurückzuführen ist.

Weiters besteht die Möglichkeit, dass bei der Adsorption von SF_6 auf substöchiometrische Proben ein F^- abgespalten wird.[79]

Um die Wechselwirkung von SF_6 mit substöchiometrischen CVD-NPN besser zu verstehen und eine etwaige Fluor-Abspaltung zu untersuchen, sind Adsorptionsversuche mittels FT-IR und MS geplant.

Die, wie in Kapitel 3.2 beschriebene, strukturelle Ähnlichkeit des Anatas-Aerogels mit den CVD-NPN manifestiert sich auch in den spektroskopisch beobachtbaren Eigenschaften. Diese sind:

- Das Sättigungsverhalten des Elektronenzentrums unter Sauerstoff und SF_6 ist auf beiden Materialien gleich.
- Das Elektronenzentrum weist nach der Sauerstoff- und SF_6-Zugabe auf beiden Materialien die gleichen g-Werte auf.
- Die g_{zz}-Werte des O_2^- sind auf den CVD-NPN und dem Anatas-Aerogel gleich.

Aufgrund der Übereinstimmung in den Eigenschaften des Elektronenzentrensignals auf den Anatas-Aerogel und dem CVD-NPN, wird dieses Zentrum auf beiden Materialen dem gleichen Defekt zugeordnet.

4.3.8 Schlussfolgerung

Aufgrund der im Kapitel 4.3 vorgenommenen Untersuchungen können einige grundlegenden Aussagen über die Natur des Elektronenzentrums getroffen werden:

- Das Elektronenzentrum tritt bei einem g-Wert nahe des freien Elektrons (g_e = 2,0023) auf, wodurch ein Ti^{3+}-Zustand als Ursache auszuschließen ist.
- Zusätzlich führt eine Sauerstoffexposition der reduzierten Probe zu keiner Auslöschung des Signals. Daher kann man schließen, dass kein Elektronentransfer auf ein Sauerstoffmolekül wie im Falle der Ti^{3+} stattfindet.

Lochzentren besitzen ein Energieniveau im oder nahe dem Valenzband (Abb. 4.23). Da substöchiometrische CVD-NPN auch eine Anzahl von ca. 10 Elektronen pro Partikel im Leitungsband bzw. in Ti^{3+}-Zuständen besitzen, würden diese aus energetischen Gründen Lochzustände besetzen und somit auslöschen. Weiters wäre für ein Lochzentrum auf TiO_2 aufgrund der Kristallstruktur eine axiale Symmetrie für das Spinzentrum zu erwarten. Dies würde zu einer Aufspaltung des g-Tensors in eine $g_\perp$- und $g_\parallel$-Komponente führen. Somit kann es sich bei dieser paramagnetischen Spezies nur um ein Elektronenzentrum handeln.

Die Lage des Signals im Magnetfeld, g-Wert nahe jenem des freien Elektrons, würde auch der eines Farbzentrentrensignals entsprechen.[80] Jedoch kann dies aufgrund der elektronischen Struktur des TiO_2 ausgeschlossen werden. Elektronen, welche bei der Entfernung von Gittersauerstoff gebildet werden, sind in einer Sauerstofffehlstelle nicht stabil. Grund hierfür sind leeren d-Orbitale der benachbarten Ti^{4+}-Ionen, welche das gebildete Elektron aufnehmen und zu Ti^{3+} reduziert werden. Weiters würde ein Farbzentrum in der Oberfläche durch die Zugabe von Sauerstoff unter der Bildung von O_2^- zerstört werden.[81] Ein Farbzentrum im Partikelvolumen kann aufgrund der experimentell erwiesenen Wechselwirkung mit molekularem Sauerstoff auf der Oberfläche ausgeschlossen werden.

Leitungsbandelektronen, wie sie von Serwicka et. al. angenommen wurden, können ebenfalls als Ursache ausgeschlossen werden. Hierfür gibt es mehrere Gründe, die wie folgt lauten:

- Aufgrund der energetischen Lage müssten Elektronen im Leitungsband wie die Ti^{3+}-Spezies durch Sauerstoffzugabe zu O_2^- übergehen (Abb. 4.23). Die Stabilität unter Sauerstoff lässt aber auf ein Energieniveau schließen, welches unterhalb von O_2^- liegt.
- Die Messungen bei tiefen Temperaturen zeigte für das Elektronenzentrensignal keinen Pauli-Paramagnetismus, wie er im Fall von Leitungsbandelektronen zu erwarten wäre.
- Es gibt von Seiten der FT-IR-Spektroskopie keinen Hinweis auf eine Drudeabsorption nach der Zugabe von Sauerstoff.
- Sättigungscharakteristik im Vakuum lässt auf isolierte Spezies schließen, was nicht konsistent mit Leitungsbandelektronen ist.

Obwohl die strukturelle Ursache für das Auftreten des Elektronenzentrums nicht geklärt werden konnte, so war es zumindest möglich, das Verhalten in Bezug auf die Wechselwirkung mit Gasen unterschiedlicher Elektroaffinität ausführlich zu untersuchen.

4.4 FT-IR-Experimente an ausgewählten TiO_2-Nanostrukturen

Da OH-Gruppen auf Oxid-Oberflächen stark auf Veränderung ihrer molekularen Umgebung reagieren, werden diese in Verbindung mit IR-Spektroskopie oft als Oberflächensonden herangezogen. Wie in Kapitel 3.1 gezeigt wurde, führt das Suspendieren und anschließende Trocknen von lösungsmittelfrei hergestellten, isolierten Pulver aus CVD-Nanopartikeln (CVD-NP) in Wasser zur Bildung von CVD-Nanopartikelnetzwerken (CVD-NPN). Um den Einfluss des Wassers auf die Oberflächeneigenschaften von CVD-NPN zu untersuchen, wurde die thermische Stabilität der OH-Gruppen auf diesen Proben untersucht (Kap. 2.3). Zur genauen Charakterisierung der Oberflächenhydroxylierung wurde eine handgepresste, dehydroxylierte Probe mit Wasser auf verschiedene Art und Weise in Kontakt gebracht und mittels IR-Spektroskopie untersucht. Dabei war es auch von Interesse festzustellen, ob die Art der Wasserexposition einen Einfluss auf die OH-Gruppen an der Oberfläche hat.

Die bereits in Kapitel 4.1 und 4.2 besprochene Substöchiometrie in Folge thermischer Aktivierung im Hochvakuum ist auch hier Gegenstand der Untersuchung. Konkret wurden Absorptionen elektronischer Zustände charakterisiert, welche auf die Abreicherung von Gittersauerstoff zurückzuführen sind. Diese befinden sich im MIR-Bereich und werden durch Elektronen im Leitungsband und in Defektzuständen unter der Bandkante hervorgerufen.

Wie die CVD-NPN wurden auch die beiden Titanatstrukturen $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen und $Na_2Ti_3O_7$-Nanodrähten, auf ihre Hydroxylierung untersucht. Dabei war von Interesse, ob Unterschiede in der OH-Gruppenbedeckung zwischen den $Na_2Ti_3O_7$-Nanodrähten und $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen bestehen, welche auf konstitutionelle OH-Gruppen auf den $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen hinweisen. Zusätzlich werden die Spektren der $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen und $Na_2Ti_3O_7$-Nanodrähten mit jenen der CVD-NPN verglichen. Mittels FTIR wurde auch überprüft, ob eine thermischer Aktivierung im Hochvakuum ($p < 10^{-6}$ mbar) zu Absorption führt, welche auf die Abspaltung von Gittersauerstoff zurückzuführen sind.

4.4.1 FTIR an gepressten und an Wasser-aggregierten CVD-NPN

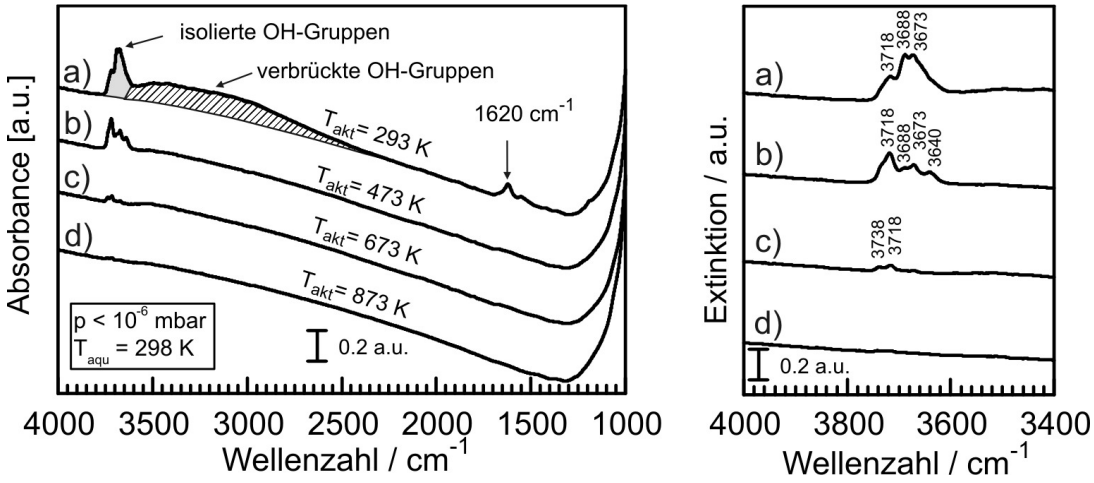

Abbildung 4.26 FTIR-Spektren einer handgepressten CVD-NPN Probe. Links: FTIR-Spektren in Abhängigkeit der Aktivierungstemperatur im Vakuum. Rechts: vergrößerter Ausschnitt des Bereichs der isolierten OH-Gruppen

Ein handgepresster CVD-NPN-Pressling wurde in die in Kapitel 2.3.2 beschriebene Apparatur eingeschleust. Diese Probe wurde anschließend im Hochvakuum ($p < 10^{-6}$ mbar) ausgeheizt und bei T_{akt} = 873 K mit Sauerstoff behandelt. Ein im Anschluss aufgenommenes Spektrum zeigte nur noch eine geringe Bedeckung mit OH-Gruppen (vergleichbar mit Abb. 4.26d). Nun wurde die Probe für 30 min Luftfeuchtigkeit ausgesetzt und danach wieder in den Messaufbau transferiert. Nach dem Evakuieren (T = 293 K, $p < 10^{-6}$ mbar) wurde von der Probe ein Spektrum aufgenommen (Abb. 4.26a). Hierbei waren Streckschwingungsbanden isolierter ($\nu > 3600$ cm^{-1}) und verbrückte OH-Gruppen (2600 cm^{-1} < ν < 3600 cm^{-1}) zu sehen. Zusätzlich war eine Bande bei 1620 cm^{-1} zu sehen, welche HOH-Deformationsschwingungen zugeordnet werden konnte. Durch thermisches Aktivieren bei T_{akt} = 473 K verschwanden sowohl die Absorptionen der verbrückten OH-Gruppen sowie die Bande bei 1620 cm^{-1} aus dem Spektrum (Abb. 4.26b). Übrig blieben nur noch Absorptionsbanden isolierter OH-Gruppen. Eine weitere Erhöhung der Aktivierungstemperatur auf T_{akt} = 673 K führte zu einer Abnahme der isolierten OH-Gruppen (Abb. 4.26c). Nach einer Aktivierung bei T_{akt} = 873 K wurde eine praktisch dehydroxylierte Probe erhalten (Abb. 4.26d).

Diese CVD-NPN-Probe wurde in weiterer Folge für 5 Minuten gasförmigen Reinstwasser in der Apparatur ausgesetzt und nach dem Evakuieren wieder spektroskopiert (Abb. 4.27b). Im Anschluss wurde die thermische Stabilität der OH-Gruppen ebenfalls nach der oben beschrieben Vorgangsweise bis zu einer Aktivierungstemperaur von T_{akt} = 873 K durchgeführt. Die dabei erhaltenen Spektren waren ident mit jenen in Abb. 4.26, weswegen diese in Anhang E angeführt werden (Abb. 6.4b).

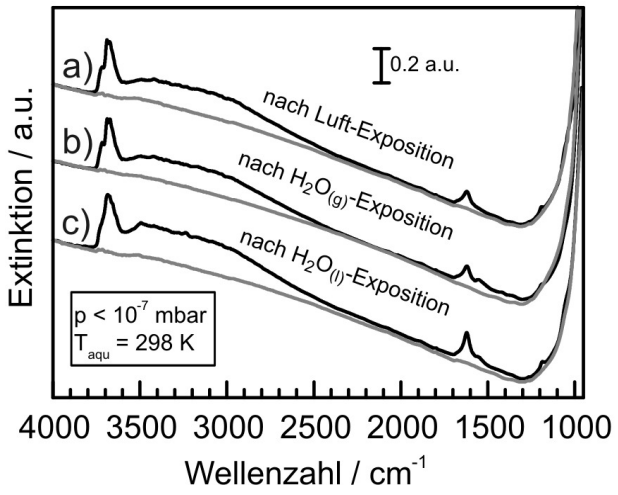

Abbildung 4.27 CVD-NPN in Kontakt mit a) Wasserdampf aus der Luft, b) Reinstwasser in der Messzelle und c) flüssigem Reinstwasser. Die Spektren wurden aufgenommen nach Evakuieren bei T = 293 K (schwarz) und Ausheizen im Vakuum bei T = 873 K mit anschließender Sauerstoff-Exposition (grau).

Im Anschluss an dieses Experiment wurde der Pressling mit flüssigem Reinstwasser versetzt, was eine Erhöhung des Aggregationsgrades nach sich zog.[i] Nach Evakuieren bei Raumtemperatur zeigte diese Probe im Vergleich zu den anderen Wasser-Expositionsarten eine höhere Intensität in Bezug auf die OH-Streckschwingungen (Abb. 4.27c). Nach einer thermischen Aktivierung bei T_{akt} = 473 K jedoch zeigte auch diese Probe die gleiche Bedeckung mit OH-Gruppen, wie sie nach den anderen Wasser-Expositionsarten beobachtet wurde (Abb. 4.26, Abb. 6.4). Abbildung 4.27 zeigt eine Zusammenstellung von FTIR-Spektren der CVD-NPN-Probe bei T_{akt} = 293 K und nach thermischen Aktivieren bei T_{akt} = 873 K für die unterschiedlichen Wasserexpositionsarten.

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität der CVD-NPN in Abhängigkeit des Aggregationsprozesses wurde die in Kapitel 2.3.3 beschriebene Methode verwendet. Hierbei wurde an der ersten Probenstelle ein CVD-NP-Pulver in ein W-Netz eingepresst (100 MPa) und somit zu gepressten CVD-NPN aggregiert. An der zweiten Probenstelle wurde eine Probe Wasser-aggregierter CVD-NPN über die in Kapitel 2.3.4 beschriebene Methode aufgebracht. Durch die Auftragung beider Arten auf einem W-Netz war es möglich, die Proben unter vergleichbaren Bedingungen zu aktivieren und zu spektroskopieren.

Diese beiden Proben wurden in weiterer Folge in 200K-Schritten auf T_{akt} = 873 K aufgeheizt (p < 10^{-6} mbar). Dabei wurde jeweils ein Spektrum im Vakuum und nach Sauerstoffzugabe bei T = 293 K (10 mbar für 3 Minuten) aufgenommen, um durch Gittersauerstoffabreicherung hervorgerufene Absorptionen zu identifizieren (Kap. 1.2)

[i] Die Exposition mit Reinstwasser erfolgte durch Zutropfen von Reinstwasser auf den Pressling. Nach Trocknung im Hochvakuum reduzierte sich die Dicke des Presslings und er zeigte die gleichen mechanischen Eigenschaften wie ein Wasser-aggregierter CVD-NPN-Monolith.

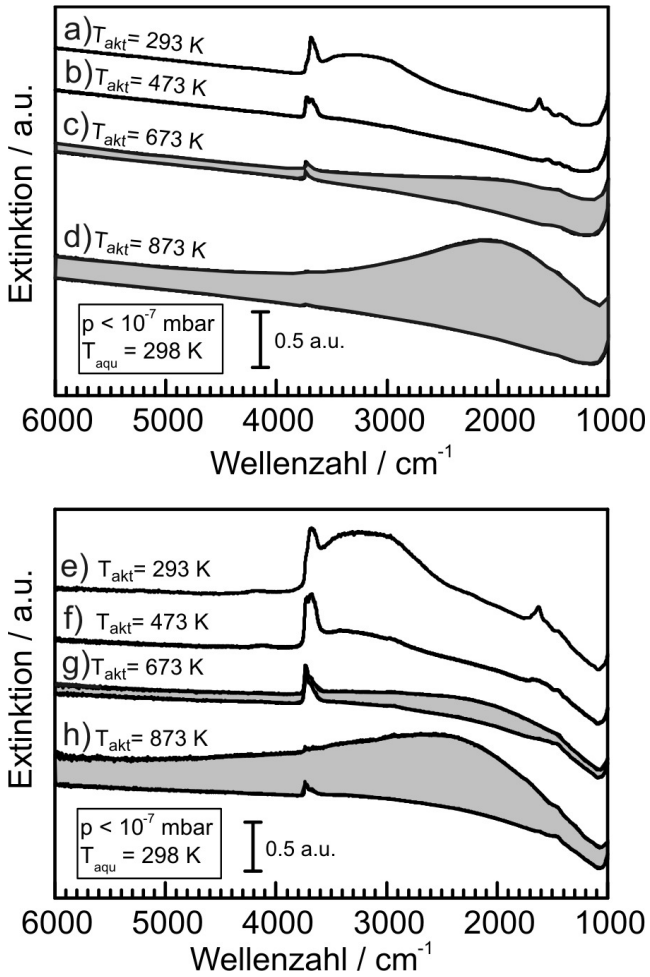

Abbildung 4.28 Gegenüberstellung von FTIR-Spektren nach thermischer Aktivierung für gepresste CVD-NPN (oben) und Wasser-aggregierte CVD-NPN (unten). Der Unterschied in der Absorption vor und nach Sauerstoffzugabe bei T = 293 K ist durch grauen Flächen gekennzeichnet.

Im Temperaturbereich T_{akt} < 673 K war auf den gepressten CVD-NPN keine Absorption erkennbar, welche auf Substöchiometrie zurückzuführen war (Abb. 4.28a,b). Auch die Bedeckung mit OH-Gruppen entsprach jener, wie sie auf den handgepressten CVD-NPN zu beobachten war (Abb. 4.26). Erst nach thermischer Aktivierung bei T_{akt} = 673 K war eine breite Absorption erkennbar, welche sich hauptsächlich aus Typ A und in einem geringeren Maß aus Typ B zusammensetzte (Abb. 4.28c; Kap. 1.2). Eine weitere Erhöhung der Aktivierungstemperatur auf T_{akt} = 873 K führte zu einer Intensitätszunahme beider Absorptionstypen (Abb. 4.28d). Diese sind zusätzlich von einer Gauss-förmigen Bande mit einem Maximum bei 2000 cm^{-1} überlagert.

Was die Wasser-aggregierten CVD-NPN betrifft, so war bei Ausheiztemperaturen T_{akt} < 673 K auch keine Absorption von Typ A oder Typ B in den Spektren zu sehen (Abb. 4.28e,f). Auf den Wasser-aggregierten CVD-NPN- Proben sind auch nach T_{akt} = 473 K verbrückte OH-Gruppen vorhanden, welche auf die Auftragungsart zurückgeführt werden können.[i] Nach einer Aktivierungstemperatur bei T = 673 K war in geringem Maße eine breite Absorption zu erkennen, welche sich aus Typ A und Typ B zusammensetzt (Abb. 4.28g). Ebenfalls erkennbar war eine Gauss-förmige Absorptionsbande, welche diesen beiden

[i] Für die Wasser-aggregierten CVD-NPN wurde in diesem Experiment eine Auftragungsart gewählt, welche zu einer hohen Probendicke führte (Kap. 2.3.4). Dies hatte einen Temperaturgradienten vom Inneren der Probe zur Probenoberfläche zur Folge, was zu einer geringeren Ausheiztemperatur an der Probenoberfläche führte. Daher blieben auf dieser Probe Bereiche mit höherer OH-Gruppenbedeckung erhalten. Dass es sich dabei wirklich um einen Effekt der Probenpräparation handelt, zeigt Abbildung 6.4c (Anhang E). Hierbei sind auf Wasser-aggregierten CVD-NPN-Proben nach einer Aktivierung bei T_{akt} = 473 K keine verbrückten OH-Gruppen mehr sichtbar.

Absorptionstypen überlagert ist (Abb. 4.28g). Eine weitere Erhöhung der Aktivierungstemperatur auf T_{akt} = 873 K führt zu einer Intensitätszunahme der Absorptionen von Typ A und Typ B (Abb. 4.31h). Auch die Gauss-förmige Bande mit einem Maximum bei 2500 cm^{-1} nahm an Intensität zu.

4.4.2 Hydroxylierung von $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen und $Na_2Ti_3O_7$-Nanodrähten

Nach dem Evakuieren bei Raumtemperatur ($p < 10^{-6}$ mbar) waren sowohl auf den $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen sowie auch auf den $Na_2Ti_3O_7$-Nanodrähten zwei unterschiedliche Formen von OH-Streckschwingungen zu beobachten: Jene, welche isolierten OH-Gruppen zugeordnet werden und jene, welche aufgrund von Wasserstoffbrücken eine breite, unspezifische Absorption zwischen 3600 und 2500 cm^{-1} zeigten (Abb. 4.29a,c). Zusätzlich trat auf den

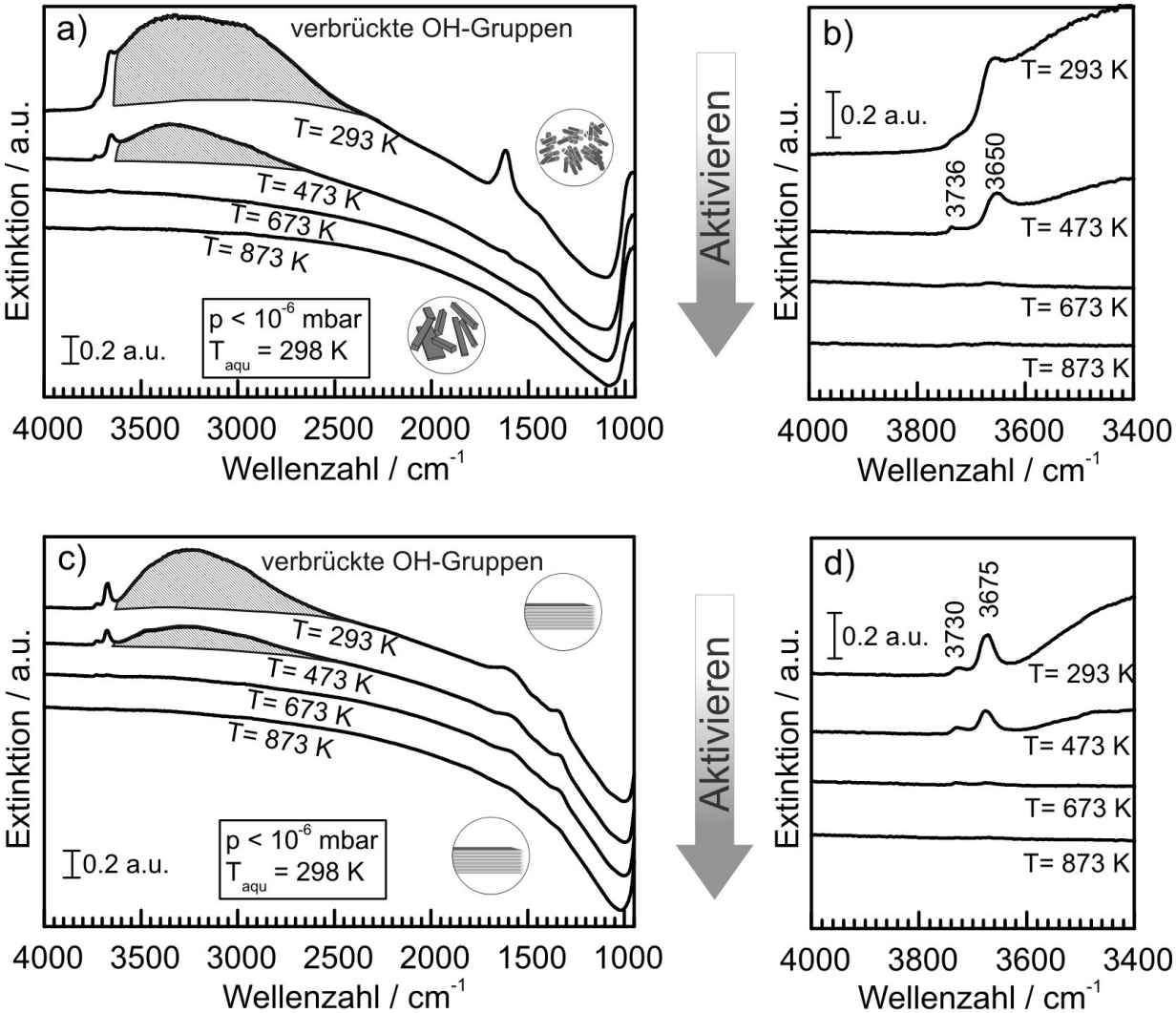

Abbildung 4.29 Grad der Hydroxylierung in Abhängigkeit der Aktivierungstemperatur im Vakuum für a) $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen im gesamten untersuchten Bereich und b) im Bereich der OH-Streckschwingung und für c) $Na_2Ti_3O_7$-Nanodrähte im gesamten untersuchten Bereich und im d) Bereich der OH-Streckschwingung.

$H_2Ti_3O_7$-Nanorollen bei 1620 cm^{-1} eine Bande auf, welche HOH-Deformationsschwingungen zugeordnet werden und somit auf die Gegenwart von nicht dissozierten, adsorbierten Wassermolekülen anzeigt.[83]

Durch thermisches Aktivieren bei T = 473 K verschwand die Bande bei 1620 cm^{-1}, was auf die Desorption von Wassermolekülen hinweist. Auch die OH-Streckschwingungsbanden verloren an Intensität. Jedoch waren auf beiden Titanatstrukturen neben den isolierten OH-Gruppen auch weiterhin noch verbrückte OH-Gruppen vorhanden. Vergleicht man die Bandenlagen der isolierten OH-Gruppen, so lassen sich jeweils zwei Banden auf den $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen bei 3736 und 3650 cm^{-1} (Abb. 4.29b) und auf den $Na_2Ti_3O_7$-Nanodrähten bei 3730 und 3675 cm^{-1} erkennen (Abb. 4.29d).

Nach thermischer Aktivierung bei T = 683 K war im ganzen Wellenlängenbereich von 4000 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1} keine signifikante IR-Absorptionsbande mehr erkennbar, welche auf das Vorhandensein von adsorbierten Spezies hindeutete. Sowohl verbrückte wie auch isolierte OH-Gruppen waren nach diesem Aktivierungsschritt auf beiden Titanatstrukturen verschwunden (Abb. 4.29c,d). Ein weiter Aktivierungsschritt bei T = 873 K hatte nur zur Folge, dass auf den $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen die Absorptionsflanke nahe 1000 cm^{-1} abnahm. Diese Absorptionsflanke stammt von Ti-O-Gitterschwingungen, welche aufgrund der hohen Anzahl an Ti-O-Bindung im Bereich unter 1000 cm^{-1} zu einer Totalabsorption führen.

Der für die thermische Aktivierung im Hochvakuum verwendete Aufbau war mit CaF_2 als IR-transparentes Material für die Fenster versehen (Kap 2.2.3). Da die Transmission von CaF_2 unter 1000 cm^{-1} stark abfällt, konnte mit diesem Aufbau keine Aussage über die genaue Lage der Gitterschwingungsbanden auf den Titanatproben getroffen werden. Jedoch lässt sich qualitativ folgendes festhalten:

- Der Flankenanstieg der Totalabsorption, wie er auf den $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen zu sehen ist, fehlt in den Spektren der $Na_2Ti_3O_7$-Nanodrähte (Abb. 4.29c). Dieser Sachverhalt gilt für den gesamten untersuchten Temperaturbereich. Daraus kann gefolgert werden, dass die Ti-O-Gitterschwingungsbande im Falle der $Na_2Ti_3O_7$-Nanodrähte zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben ist.
- Betrachtet man auf den $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen die Absorptionsflanke im Bereich von 950 bis 1000 cm^{-1}, so ist deren Höhe bis Aktivierungstemperaturen von T = 673 K in allen Spektren gleich (Abb. 4.29a). Nach einer Aktivierung bei T = 873 K jedoch ist eine signifikante Abnahme der Intensität dieser Flanke zu sehen.

Aufgrund der Beschränkung des zugänglichen Wellenlängenbereiches zu kleineren Wellenlängen hin wurden $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen und $Na_2Ti_3O_7$-Nanodrähte zusätzlich mit einem alternativen FTIR-Aufbau untersucht, in welchem KBr-Fenster verwendet wurden (vgl. Kap 2.3.2). Die Tatsache, dass hierfür selbsttragende Presslinge verwendet wurden, hatte eine hohe Probendicke und damit verbundene niedrige Transmission von IR-Strahlung zur Folge. Aus diesem Grunde lieferten nur Messungen nach einer Ausheiztemperatur bei 473K verwertbare Spektren (Abb. 4.30).

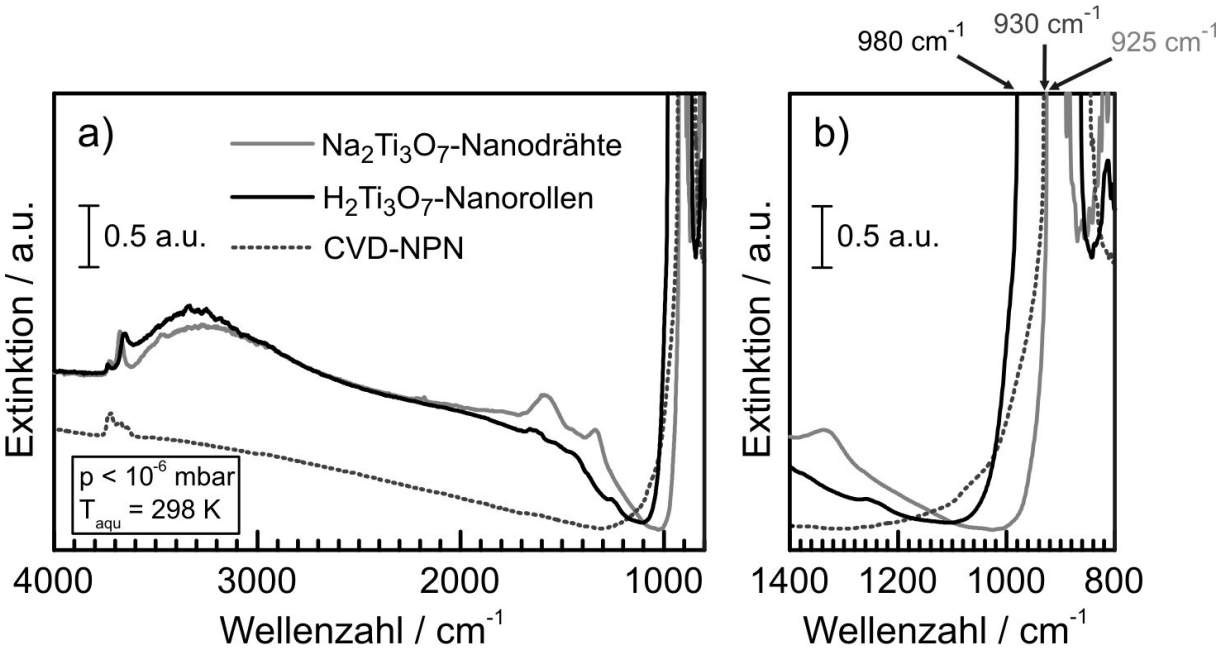

Abbildung 4.30 a) Gegenüberstellung der $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen, $Na_2Ti_3O_7$-Nanodrähte und CVD-NPN nach Evakuieren bei T = 293 K. b) Ausschnitt des Bereichs der Ti-O Gitterschwingungen.

Vergleicht man in diesen Spektren die Position der Absorptionsflanke, welche auf der Seite zu höheren Wellenzahlen hin liegt, so sieht man einen signifikanten Unterschied zwischen $Na_2Ti_3O_7$-Nanodrähten und $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen (Abb. 4.30a). Im Fall der $Na_2Ti_3O_7$-Nanodrähte liegt diese bei 925 cm^{-1} während auf den $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen diese Flanke erst bei 980 cm^{-1} auftritt (Abb. 4.30b). Dies hat einen Unterschied von 55 cm^{-1} zur Folge. Zum Vergleich wurde zusätzlich ein Spektrum einer CVD-NPN-Probe hinzugefügt, welche unter den gleichen Bedingungen wie die Titanatproben präpariert und aktiviert wurde. Obwohl bei diesen Proben der Anstieg bei 1000 cm^{-1} flacher verläuft, liegt die Absorptionsflanke für die Gitterschwingungen bei 930 cm^{-1}. Damit sind die Bandenlagen der Gitterschwingungen für die CVD-NPNs und $Na_2Ti_3O_7$-Nanodrähte vergleichbar.

4.4.3 Substöchiometrie von $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen und $Na_2Ti_3O_7$-Nanodrähten

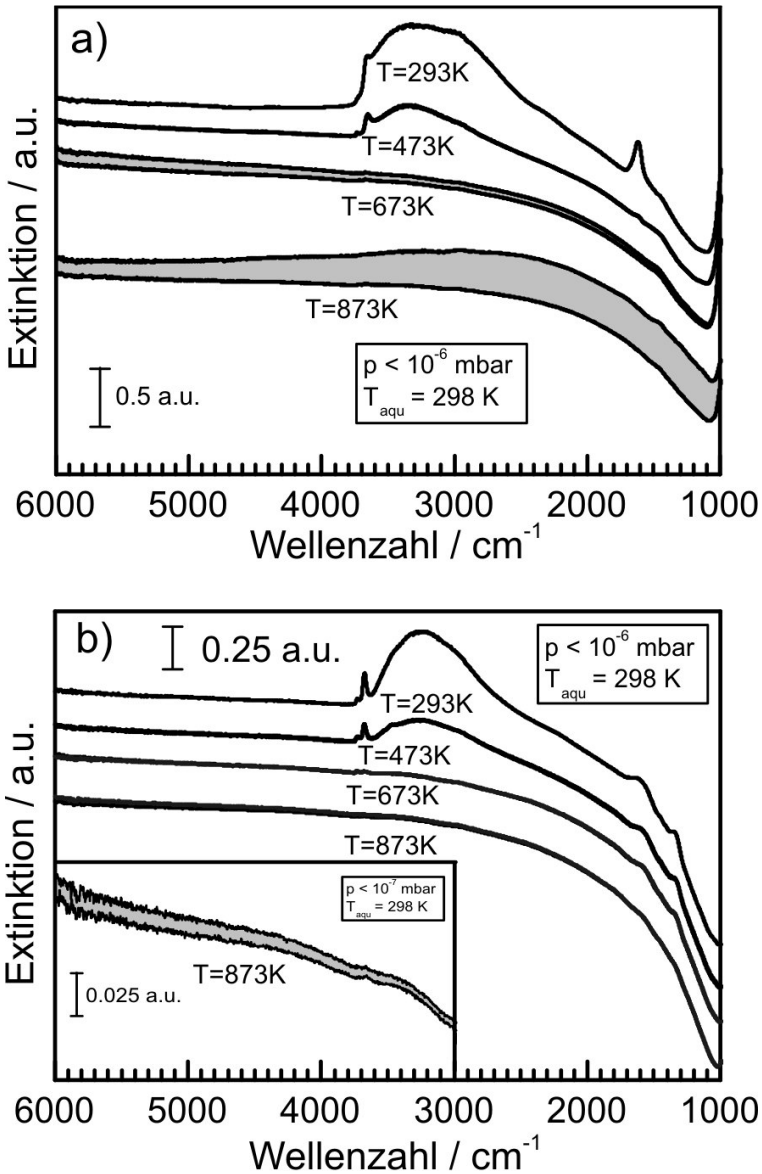

Abbildung 4.31 Gegenüberstellung von FTIR-Spektren nach thermischer Aktivierung im Hochvakuum für a) $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen und b) $Na_2Ti_3O_7$-Nanodrähte. Für jeden Aktivierungsschritt wurde jeweils ein Spektrum vor und nach Sauerstoffzugabe dargestellt. Der Unterschied in der Absorption ist mit einer grauen Fläche gekennzeichnet.

In diesem Kapitel wird der Einfluss der thermischen Aktivierung im Hochvakuum auf die Substöchiometrie der Titanatstrukturen untersucht. Hierfür wurden Spektren verwendet, welche durch das im vorherigen Kapitel 4.4.2 beschriebene Experiment erhalten wurden. Es wurden die im Vakuum und nach Sauerstoffzugabe gemessenen Spektren für die einzelnen, untersuchten Aktivierungsschritte gegenübergestellt (Abb. 4.31). Durch die Sauerstoffzugabe wurden Elektronen im Leitungsband und in Ti^{3+}-Zuständen eingefangen, was das Verschwinden der damit verbundenen Absorptionsbanden zur Folge hatte (Abb. 4.31, graue Fläche). Aus der Intensität dieser Bande können Rückschlüsse auf das Ausmaß der Substöchiometrie gezogen werden (vgl. Kap. 4.4). Auf den $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen konnte nach einer Aktivierung bei T = 673 K eine Absorption des Typ B (Kap. 1.2) festgestellt werden (Abb. 4.31b). Erhöht man die Aktivierungstemperatur weiter auf T = 873 K, so nimmt auch die Absorption vom Typ B zu. Zusätzlich tritt eine Absorption des Typ A auf.

Was die $Na_2Ti_3O_7$-Nanodrähte betrifft, so zeigten diese erst nach dem Aktivierungsschritt bei T = 873 K einen geringen Beitrag einer Absorption des Typ B (Abb. 4.31a, graue Fläche).

4.4.4 Diskussion und Schlussfolgerung

Alle drei Wasserexpositionsarten führten neben den Banden isolierter OH-Gruppen auch zur Ausbildung einer breiten Absorptionsbande von verbrückten OH-Gruppen, welche auf starke Interaktion zwischen den OH-Gruppen untereinander und damit auf eine hohe Anzahl an benachbarter OH-Gruppen hindeutet (Abb. 4.26). Das zusätzliche Auftreten von HOH-Deformationsschwingungen ist auf nicht-dissoziierte Wassermoleküle, welche an der Oberfläche adsorbiert sind, zurückzuführen. Nach thermischer Aktivierung bei T_{akt} = 473 K sind nur noch isolierte OH-Gruppen sichtbar, d.h. adsorbiertes Wasser und die Mehrheit an Hydroxylgruppen an der Oberfläche wurden durch diesen Aktivierungschritt entfernt. Ein weiteres Erhöhen der Aktivierungstemperatur führt zu einer weiteren Abnahme an isolierten OH-Gruppen und somit des Hydroxylierungsgrades, bis man nach einer Aktivierung T_{akt} = 873 K eine nahezu vollständig dehydroxylierte Probe erhält (Abb. 4.26d).

Vergleicht man die Absorptionsbanden der OH-Gruppen in Bezug auf ihre Lage und ihre Intensität, so sieht man für die unterschiedlichen Wasserexpositionsarten keinen signifikanten Unterschied. Wie in Abbildung 4.27 zusammengestellt, ist die OH-Gruppenbedeckung qualitativ unabhängig von der Art der Wasserexposition. Auch nach den thermischen Aktivierungsschritten bei T_{akt} = 473 K und T_{akt} = 673 K ist kein Einfluss durch die Art der Wasserexposition feststellbar (Abb. 6.4, Anhang E). Somit konnte gezeigt werden, dass die Exposition mit flüssigem Wasser im Vergleich zu adsorbierten Wasser aus der Luft keinen messbaren Einfluss auf die Hydroxylierung der CVD-NPN hat. Die auftretende Aggregation der Nanopartikel und die damit zusammenhängenden Partikel-Partikel-Grenzflächen können also rein der Fähigkeit des Wassers zugeschrieben werden, Ladungen zu kompensieren und abzuschirmen.

Die Untersuchung gepresster und Wasser-aggregierter CVD-NPN in Bezug auf die thermische Stabilität dieser Materialien zeigte, dass bei thermischer Aktivierung T_{akt} < 673 K keine Absorptionen auftraten, welche auf Gittersauerstoffabspaltung zurückgeführt werden konnten. Erst eine thermische Aktivierung bei T_{akt} = 673K führte zu einer Absorptionsbande, welche sich aus dem Typ A und dem Typ B zusammensetzt (Abb. 4.28c,g). Die Intensität der

Absorption des Typs A sinkt exponentiell mit steigender Wellenzahl und wird durch Leitungsbandelektronen hervorgerufen.[82] Die Absorption des Typs B hingegen steigt mit zunehmender Wellenzahl an und entsteht durch die Anregung von Elektronen in Donorzuständen. Zusätzlich wurde eine Gauss-förmige Bande beobachtet, welche der Anregung von Elektronen in flachen Defektzuständen zugeordnet wird (Kap. 4.4).[83]

Nach einer Aktivierung bei T_{akt} = 873 K ist die Intensität der Absorption des Typs B auf beiden Proben vergleichbar (Abb. 4.28d,h). Im Falle des Typ A jedoch zeigt die Wasser-aggregierte Probe eine signifikant geringere Intensität. Ebenfalls unterschied sich die Position der Gauss-förmige Bande auf beiden Proben. Auf den gepressten CVD-NPN lag das Maximum bei ν = 2000 cm^{-1} während sie bei den Wasser-aggregierten CVD-NPN ein Maximum bei ν = 2500 cm^{-1} aufwies. Um den Grund für diese Unterschiede zu klären bedarf es jedoch noch einer weiteren Charakterisierung.

Was die integrale Intensität der durch Substöchiometrie hervorgerufenen Absorptionen (von 6000 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1}) betrifft, so ist diese für die gepressten und die Wasser-aggregierten CVD-NPN vergleichbar. Jedoch ist zu berücksichtigen, dass für die Wasser-aggregierten Proben eine 3 mal höhere Probenmenge eingesetzt wurde. Somit kann für die gepressten CVD-NPN qualitativ ein höherer Grad an Substöchiometrie angenommen werden (vgl. Kap 4.1).

Vergleicht man die thermische Stabilität der chemischen Zusammensetzung, welche mittels FTIR-Spektroskopie untersucht wurde, mit den Ergebnissen aus den ESR-Experimenten, so erzielt man eine gute Übereinstimmung. Beide Messmethoden zeigten, dass für die Abspaltung von Gittersauerstoff auf CVD-NPN eine Aktivierungstemperatur $T_{akt} \geq$ 673 K nötig ist. Dabei spielt es keine Rolle, ob die Aggregation durch Pressen oder den Einsatz eines Hydrations-Dehydrations-Zyklus erreicht wurde. Auch in Bezug auf den Grad der Substöchiometrie zeigten das FTIR- und das ESR-Experiment eine höhere Anionendefizienz in Folge thermischer Aktivierung für gepresste CVD-NPN.

Die FTIR-Spektren von $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen und $Na_2Ti_3O_7$-Nanodrähten weisen in Bezug auf die OH-Gruppenbedeckung für die jeweiligen Aktivierungstemperaturen große Ähnlichkeiten auf. Obwohl der chemische Aufbau der $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen eine große Zahl an konstitutionellen OH-Gruppen beinhaltet, war kein signifikanter Unterschied in der Konzentration der OH-Gruppen zwischen den $Na_2Ti_3O_7$-Nanodrähten und den $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen zu sehen. Aufgrund dessen kann geschlossen werden, dass es keinen spezifischen Beitrag von konstitutionellen OH-Gruppen gibt, welche nur $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen zuzuordnen

sind. Dies kann entweder an ihrer relativ geringen Häufigkeit im Vergleich zu jenen liegen, welche sich auf der äußeren Oberfläche befinden oder aufgrund eines niedrigeren Extinktionskoeffizienten dieses Typs von OH-Gruppen. Der einzige Unterschied in Bezug auf Hydroxylierung zwischen den $Na_2Ti_3O_7$-Nanodrähten und $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen besteht in der Lage der isolierten OH-Gruppen.

Vergleicht man die Spektren der Titanatstrukturen und der CVD-NPN nach T = 473 K, so ist ein signifikanter Unterschied in Bezug auf die verbrückten OH-Gruppen zu erkennen (Abb. 4.30a). Während auf den CVD-NPN keine verbrückten OH-Gruppen mehr erkennbar waren, weisen beide Titanatstrukturen noch eine verhältnismäßig hohe Intensität dieser Spezies auf. Im Falle der $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen hat die hohe Bedeckung mit OH-Gruppen einerseits Auswirkungen auf photoinduzierte Ladungstrennung und andererseits werden diese als wichtig für die Stabilität der Nanorollen-Struktur erachtet.[84]

Während nach einer Erhöhung der Aktivierung bei T = 673 K auf den CVD-NPN noch isolierte OH-Gruppen vorhanden sind, kann auf den Titanatstrukturen keine signifikante Absorptionbande mehr erkannt werden. Somit sind beide Titanatstrukturen nach thermischer Aktivierung bei T = 673 K dehydroxyliert. Die Titanatstrukturen weisen also eine hohe Bedeckung mit vielen wechselwirkenden OH-Gruppen auf, welche schon nach Aktivierung bei Temperaturen T = 673 K quantitativ entfernt werden können. Dies deutet auf eine hohe Anzahl an Adsorptionsplätzen hin, welche sich in ihrer Bindungsstärke gegenüber OH-Gruppen sehr ähnlich sind. Strukturell kann dies in der Tatsache begründet sein, dass beide Titanatstrukturen eine relativ homogene Oberfläche mit geringer Facettierung aufweisen. Auf den CVD-NPN, welche eine Vielzahl verschiedener Oberflächenabschlüsse und damit auch eine breite Verteilung unterschiedlicher Adsorptionsplätze aufweisen, sind isolierte OH-Gruppen selbst nach einer Aktivierung bei T = 873 K zu beobachten.

Was die Gitterschwingungen betrifft, so ist der Unterschied in der Lage zwischen den $Na_2Ti_3O_7$-Nanodrähten und den CVD-NPN um nur 5 cm^{-1} verschoben. Daraus lässt sich schließen, dass die Terminierung durch Natriumionen nur einen geringeren Einfluss auf die Struktur der TiO_6-Oktaeder hat. Im Vergleich dazu zeigen die $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen eine signifikante Verschiebung der Gitterschwingungsbande um 50 cm^{-1} hin zu höheren Wellenzahlen. Grund hierfür ist wahrscheinlich die geringe Masse des Protons, welches den Sauerstoff nahezu frei gegen das Titanion schwingen lässt (Ti-(OH)). Diese konstitutionellen OH-Gruppen fehlen im Falle der $Na_2Ti_3O_7$-Nanodrähte sowie auch der $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen. In diesen beiden Verbindungen sitzen die Gittersauerstoffe fast immer zwischen 2 schweren

Bindungspartnern (O oder Na), was zu einer geringern Bindungsstärke nach beide Seiten hin führt.

Vergleicht man die durch Substöchiometrie hervorgerufene Absorptionsbande auf beiden Titanatstrukturen, so sieht man, dass im Falle der $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen schon nach einer Aktivierung bei T = 673 K eine Absorption des Typs B auftritt (Abb. 4.30b, Kap. 1.2). Auf den $Na_2Ti_3O_7$-Nanodrähten tritt diese Absorption ebenfalls auf, jedoch erst nach einer Aktivierung bei T = 873 K. Zusätzlich ist die integrale Intensität dieser Absorption auf den $Na_2Ti_3O_7$-Nanodrähten kleiner als auf den $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen. Daraus kann geschlossen werden, dass $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen schon unter milderen Bedingungen zur Sauerstoffabspaltung gebracht und somit Substöchiometrie hervorgerufen werden kann. Somit folgt eine höhere thermische Stabilität für die $Na_2Ti_3O_7$-Nanodrähte im Vergleich zu den $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen. Dieser Sachverhalt wurde bereits in ESR-Experimenten festgestellt und kann somit von Seiten der FTIR-Spektroskopie bestätigt werden.[60]

Vergleicht man den Verlauf der Absorptionsbande auf den Titanatproben mit jener auf den CVD-NPN, so erkennt man folgenden Trend: Auf den Titanatproben tritt nur die Absorption vom Typ B auf (Abb. 4.30a, T = 673 K, Abb. 4.30b, T = 873 K). Bei Wellenzahlen zwischen 1300 und 1000 cm^{-1} ist keine Absorption erkennbar, welche dem Typ B (=Drude-Absorption) zugeordnet werden könnte. Auf Grund dessen kann das Vorhandensein einer signifikanten Anzahl von Leitungsbandelektronen auf den Titanat-Proben ausgeschlossen werden.

Erhöht man die Aktivierungstemperatur der $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen weiter auf T = 873 K, so tritt auch eine Absorption des Typs A auf. Allerdings ist aus strukturellen Untersuchungen bekannt, dass $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen bei Temperaturen T > 673 K unter dem Verlust von konstitutionellen OH-Gruppen eine Phasenumwandlung zu Anatas-Nanorods durchmachen.
Aus diesem Grund weist die Absorption auf den $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen nach Aktivierung bei T = 873 K einen ähnlichen Verlauf auf, wie die CVD-NPN. Die Phasenumwandlung zu Anatas erklärt auch die Abnahme der Flanke der Gitterschwingungen nach Aktivierung bei T = 873 K (Abb. 4.29a).

5. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurde gezeigt, dass über MoCVD hergestellte Anatas-Nanopartikel mittels einfacher Prozeduren zu Partikelnetzwerken mit Korngrenzen aggregiert werden können. Als Aggregationsmethoden fungierten einerseits ein Hydration-Dehydrations-Zyklus und andererseits Partikelpulververdichtung durch hydrostatisches Pressen. Die dabei erhaltenen Nanokristallnetzwerke bildeten Monolithe, welche in Hinsicht auf ihre strukturellen und elektronischen Eigenschaften mit molekülspektroskopischen Methoden untersucht wurden. Dabei wurden über beide Aggregationsprozesse mesoporöse Nanopartikelnetzwerke erhalten, welche in Abhängigkeit der Aggregationsmethode unterschiedliche Porengrößenverteilungen aufwiesen. Hinsichtlich ihrer kristallographischen Phase und ihrer Domänengröße blieben die Primärpartikel durch den Aggregationsprozess unverändert.

Durch den Einsatz von ESR konnte die Bildung von paramagnetischen Defektzuständen beobachtet werden, welche mit der Abreicherung von Gittersauerstoff im Zusammenhang standen. Aus den Messergebnissen konnte abgeleitet werden, dass die Bildung von Korngrenzen die Bildungsenthalpie für Sauerstofffehlstellen im Kristallnetzwerk herabsetzte. Somit führte thermische Aktivierung im Hochvakuum bereits bei Temperaturen $T < 873$ K zur Sauerstoffabspaltung und zur Substöchiometrie der CVD-NPN. Wiederholtes thermisches Aktivieren im Hochvakuum unter Einhaltung einer definierten Aktivierungsprozedur führte zu einem reproduzierbaren Sauerstoffdefizit δ auf den CVD-NPN. Mittels ESR, FTIR und UV-Vis-NIR-Spektroskopie war es möglich, elektronische Zustände, welche durch die Abreicherung von Gittersauerstoff hervorgerufen wurden, als Ti^{3+}-Zustände und Leitungsbandelektronen zu identifizieren. Über die Kopplung eines FT-IR-Spektrometers mit einem Quadrupolmassenspektrometers konnte ein Messsystem errichtet werden, dass eine quantitative Bestimmung der Sauerstoffadsorption bei Raumtemperatur erlaubte. Dabei konnte der adsorbierte Sauerstoff in paramagnetische und diamagnetische Spezies unterschieden werden und daraus das Sauerstoffdefizit δ bestimmt werden.

Zusätzlich konnte im ESR ein Elektronenzentrum bei $g = 2{,}0018$ beobachtet werden, welches nur auf aggregierten Proben auftrat. Eine systematische Untersuchung zeigte eine reversible Wechselwirkung dieses Elektronenzentrums mit adsorbiertem Sauerstoff, was auf eine oberflächen-nahe Lokalisierung dieses paramagnetischen Defekts hinwies. Zusätzlich wurde eine Wechselwirkung des Elektronenzentrums mit Schwefelhexafluorid untersucht.

Durch Vergleichsexperimente auf dem Anatas-Aerogel, konnte gezeigt werden, dass das Auftreten dieses Elektronenzentrums nicht spezifisch für CVD-Nanokristallnetzwerke ist.

Mittels FT-IR-Spektroskopie wurde in weiterer Folge die Hydroxylierung und thermische Stabilität von $Na_2Ti_3O_7$-Nanodrähten und $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen untersucht. Dabei wiesen $Na_2Ti_3O_7$-Nanodrähte eine hohe thermische Stabilität auf und zeigten nach Aktivieren bei Temperaturen von T = 873 K nahezu keine Absorption, welche mit der Abspaltung von Gittersauerstoff in Verbindung gebracht werden konnte. Im Gegenzug dazu führte die Umwandlung von $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen zu Anatas-Nanostäben bei einer Temperaturerhöhung von T=673 K auf T= 873 K auch zu einem deutlichen Auftreten der Drude-Absorption im FT-IR-Spektrum. In Bezug auf den Hydroxylierungsgrad konnte kein Unterschied zwischen $Na_2Ti_3O_7$-Nanodrähten und $H_2Ti_3O_7$-Nanorollen festgestellt werden.

Die hier beschriebenen molekülspektroskopischen Methoden sind nicht nur zur Untersuchung von TiO_2 und Titanatstrukturen beschränkt, sondern können auch auf andere Materialien ausgedehnt werden (z.B. ZrO_2, SnO_2).

6. Anhang

Anhang A - Experimentelle Bestimmmung der Nachweisgrenze für ESR-Signale

Für die Messung sämtlicher ESR-Spektren waren Temperaturen von T = 77 K erforderlich, was durch das Messen in flüssigem Stickstoff bewerkstelligt wurde. Weiters konnte zur Vermeidung von Sättigung der Spinzentren nur bei einer Mikrowellenleistung von max. 0,2 mW gemessen werden. Diese beiden experimentellen Einschränkungen führten zu einer Verschlechterung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses. Die Herstellung von Proben mit einer bestimmten Anzahl an Spins war aufgrund der komplexen Probenpräparation schwer zu bewerkstelligen. Daher wurde die Nachweisgrenze über folgenden Weg ermittelt:

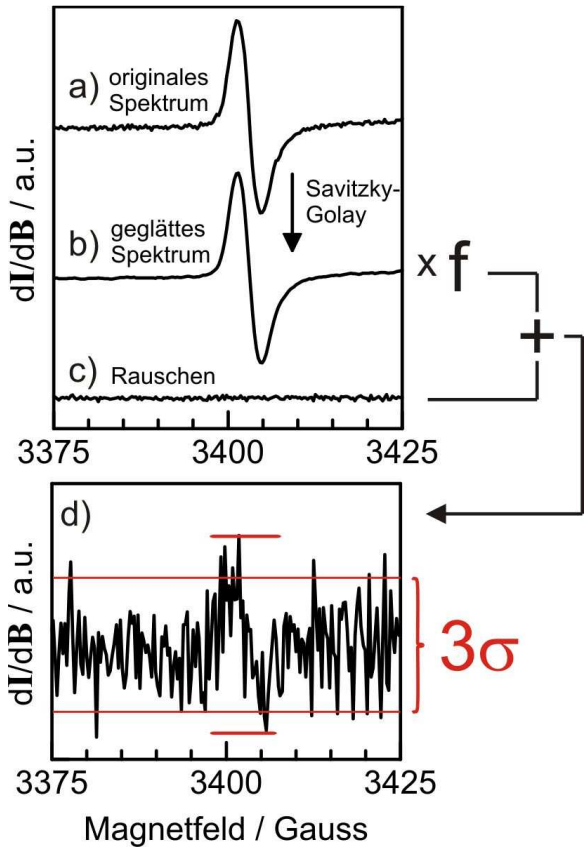

Abbildung 6.1 Oben: originale Spektren und geglättes Spektrum. Unten: aus b) und c) generiertes Spektrum.

Ein ESR-Spektrum, welches ein Signal mit bekannter Spinanzahl enthielt, mittels Savitzky-Golay geglättet (Abb. 6.1a). So wurde das Rauschen entfernt und es blieb nur noch das quantifizierte Signal über (Abb. 6.1). Dieses modifizierte Spektrum wurde mit einem Faktor f multipliziert und anschließend mit einem Spektrum addiert, welches nur Rauschen enthielt (Abb. 6.1c). Durch Anpassen des Faktor f konnte das Signal in seiner Intensität soweit reduziert werden, bis das Signal nur noch knapp über der 3σ-Grenze lag (Abb. 6.1d). Aus der Spinanzahl des Spektrums 6.1a und dem Faktor f konnte eine Nachweisgrenze bestimmt werden, welche $1{,}5 \cdot 10^{13}$ Spins entsprach. Bezieht man diese Zahl auf die Einwaage der Probe, so lässt sich die Nachweisgrenze auch in der Form von Spins pro Partikel ausdrücken (Tabelle 6.1).

Tabelle 6.1: Nachweisgrenze pro Partikel in Abhängigkeit der Einwaage

Einwaage / mg	Partikel	Nachweisgrenze	
		Spins pro Partikel	# Partikel mit 1 Spin
5	1.1E+15	1.4E-02	73
10	2.3E+15	6.8E-03	146
20	4.5E+15	3.4E-03	293
30	6.8E+15	2.3E-03	439
40	9.1E+15	1.7E-03	586
50	1.1E+16	1.4E-03	732
60	1.4E+16	1.1E-03	879
70	1.6E+16	9.8E-04	1025

Anhang B - Bestimmung des Oberflächen zu Volumen Verhältnisses

Es wird der Anteil der Atome in der Oberfläche eines CVD-NP in Bezug auf die Gesamtanzahl an Atomen im Partikel bestimmt. Bei den CVD-NP handelt es sich um Kristalle mit unbestimmter Topologie und ohne erkennbare Oberflächenabschlüsse, welche auf eine bevorzugte Kristallfläche an der Oberfläche schließen lassen. Es lässt sich daher nichts über das Auftreten von Oberflächenrekonstruktionen und somit auch nichts über das genaue Verhältnis von Ti- und O-Atome in der Oberfläche aussagen. Um trotzdem eine Aussage über die Anzahl der Atom in der Partikeloberfläche treffen zu können, wurden folgende Modellannahmen gemacht:

1. Der betrachtete Partikel hat die ideale Kristallstruktur des Anatas.
2. Der betrachtete Partikel ist kugelförmig mit einer einheitlichen Oberfläche, welche keine Rauhigkeit aufweist.
3. Das betrachtete Partikel ist aus nur einer Atomsorte aufgebaut, deren Platzbedarf sich aus der Atomzahl und dem Volumen der Einheitszelle von Anatas errechnet (Tab. 6.2)

Tabelle 6.2: Strukturdaten für einen CVD-NP

Abmessung der Einheitszelle		
a = b	$3{,}73 \cdot 10^{-10}$	m
c	$9{,}27 \cdot 10^{-10}$	m
Atome pro Einheitszelle	12	
Partikelgröße d	$13 \cdot 10^{-9}$	m

Zuerst wurde aus dem Volumen der Einheitszelle V_{EZ} (Gl. 6.1) und der Anzahl der Atome pro Einheitszelle das Atomvolumen V_{Atom} bestimmt (Gl. 6.2).

$$V_{EZ} = a^2 \cdot c \qquad 6.1$$

$$V_{Atom} = \frac{V_{EZ}}{12} \qquad 6.2$$

Mit Hilfe der Formel zur Berechnung einer Kugeloberfläche $O_{Partikel}$ (Gl. 6.3) und des Volumens eines Atoms V_{Atom} (Gl. 6.2) lässt sich das Volumen der Atomlage an der Partikeloberfläche bestimmen V_{AL} (Gl. 6.4.).

$$O_{Partikel} = 4 \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2 \cdot \pi \qquad 6.3$$

$$V_{AL} = O_{Partikel} \cdot \sqrt[3]{V_{Atom}} \qquad 6.4$$

Aus Gl. 6.2 und 6.4 kann nun die Atomanzahl in der Oberfläche N_{OF} berechnet werden (Gl. 6.5).

$$N_{OF} = \frac{V_{AL}}{V_{Atom}} = O_{Partikel} \cdot \sqrt[3]{\left(\frac{12}{V_{EZ}}\right)^2} \qquad 6.5$$

Weiters lässt sich mit Hilfe der Formel zur Berechnung eines Kugelvolumens (Gl. 6.6) und der Kenntnis des Atomvolumens V_{Atom} die Anzahl an Atomen im Partikel errechnen (Gl. 6.7).

$$V_{Partikel} = \frac{4}{3} \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^3 \cdot \pi \qquad 6.6$$

$$N_{Atome/Partikel} = \frac{V_{Partikel}}{V_{Atom}} \qquad 6.7$$

Somit lässt sich aus N_{OF} und $N_{Partikel}$ der relative Anteil der Oberflächenatome in einem CVD-NP bestimmen (Gl. 6.8).

$$N_{OF}(\%) = \frac{100 \cdot N_{OF}}{N_{Atome/Partikel}} = \frac{6 \cdot \sqrt[3]{\frac{a^2 \cdot c}{12}}}{d} \qquad 6.8$$

Setzt man die in Tabelle 6.2 angeführten Strukturdaten in Gleichung 6.8 ein, so erhält man für die Oberflächenatome auf einem CVD-NP einen Anteil von 10.2 % (Tab. 6.3).

Tabelle 6.3: Partikeleigenschaften der CVD-NP

Volumen Partikel	$V_{Partikel}$	$1{,}15 \cdot 10^{-24}$	m³
Oberfläche Partikel	$O_{Partikel}$	$5{,}31 \cdot 10^{-16}$	m²
Atome in Oberfläche	$N_{Atome, OF}$	10900	Atome
Atome in Partikel	$N_{Atome/Partikel}$	106900	Atome
Anteil der Atome in der Oberfläche	$N_{OF}(\%)$	10,2	%

Anhang C - Bestimmung der Oberflächenbedeckung mit Gasatomen

In diesem Anhang wird versucht, eine Abschätzung über die Bedeckung der Probenoberfläche mit Gasmolekülen zu treffen. Durchgeführt wurden diese Experimente in der Vakuumlinie des ESR-Spektrometers (Abb. 6.2a).

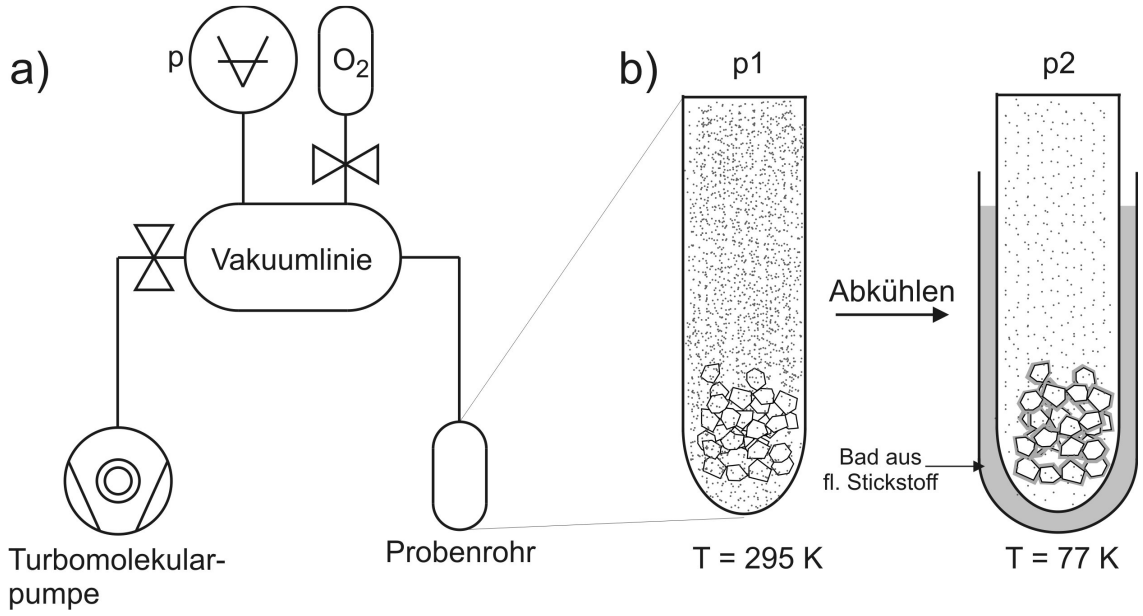

Abbildung 6.2 a) Schematischer Aufbau der ESR-Vakuumlinie, b) Schema zur Adsorption von Gasmolekülen auf CVD-NPN

Hierbei wurde bei Raumtemperatur T_{RT} ein bestimmter Gasdruck p_1 vorgelegt. Anschließend wurde das Probenrohr auf T = 77 K abgekühlt (Abb. 6.2b). Dabei wurden Gasmoleküle auf der Probenoberfläche adsorbiert, was zu einer Druckabnahme in der Vakuumlinie auf p_2 führte. Bei der Kenntnis des Volumens der Vakuumlinie V war es über die ideale Gasgleichung möglich, die adsorbierte Gasmenge N_{ads} zu bestimmen (Gl. 6.9).

$$N_{ads} = \frac{(p_1 - p_2) \cdot V}{R \cdot T_{RT}} \cdot N_A \qquad 6.9$$

p_1 … vorgelegter Gasdruck bei Raumtemperatur

p_2 … Gasdruck nach dem Einkühlen der Probe auf T = 77 K

V … Volumen der Vakuumlinie

T_{RT} … Temperatur des Gases in der Vakuumlinie

N_A … Avogadrokonstante

Für die Gültigkeit der Gleichung 6.9 und auch für die weiteren Berechnungsschritte, mussten folgende Annahmen getroffen werden:

1. Es handelt sich bei der Probe um eine monodisperse Probenschüttung mit einer Partikelgröße von 13 nm.
2. Das Probenvolumen ist vernachlässigbar klein gegenüber dem Volumen V, in dem der Gasdruck vorgegeben wird.
3. Die Temperatur des Gases in der Vakuumlinie ist unabhängig von der Probentemperatur und entspricht immer der Raumtemperatur.
4. Jedes Atom in der Partikeloberfläche entspricht einem Adsorptionsplatz. Jedes Gasmolekül benötigt in Abhängigkeit von der Gasart eine bestimmte Anzahl an freien Oberflächenplätzen z (Tab. 6.5).

Aufgrund dieser Annahmen lässt sich für die Oberflächenbedeckung Θ die Gl. 6.10 anschreiben.

$$\Theta = \frac{z \cdot N_{ads}}{N_{OF}} \qquad 6.10$$

N_{ads} … Anzahl der auf der Oberfläche adsorbierten Gasmoleküle

N_{OF} … Anzahl der Oberflächenatome in einem CVD-NP (Anhang B)

Die Anzahl aller Oberflächenatome in der Probe $N_{OF,ges}$ lässt sich gemäß Gleichung 6.11 bestimmen.

$$N_{OF,ges} = m_{Probe} \cdot N_{Partikel} \cdot N_{OF} \qquad 6.11$$

m_{Probe} … Masse der CVD-NP-Probe [g]

$N_{Partikel}$ … Anzahl der CVD-NP pro Gramm

Setzt man schließlich Gl. 6.9 und 6.11 in Gleichung 6.10 ein, so erhält man für die Oberflächenbedeckung folgenden Zusammenhang.

$$\Theta = \frac{z \cdot N_{ads}}{N_{OF,ges}} = \frac{z \cdot \frac{(p_1 - p_2) \cdot V}{R \cdot T} \cdot N_A}{m_{Probe} \cdot N_{Partikel} \cdot N_{OF}} \qquad 6.12$$

Setzt man nun die bekannten Parameter, welche in Tabelle 6.4 zusammengestellt sind, in Gl. 6.12 ein, erhält man Gl. 6.13.

Tabelle 6.4: Versuchsparameter für die Bestimmung der Oberflächenbedeckung

Advogadro-Konstante	N_A	$6{,}02 \cdot 10^{23}$	mol^{-1}
Umgebungstemperatur	T	296	K
Gaskonstante	R	8,316	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
Volumen	V	$4{,}13 \cdot 10^{-4}$	m^3
Oberflächenatome eines CVD-NP	N_{OF}	10900	$Partikel^{-1}$
Partikelanzahl	$N_{Partikel}$	$2{,}27 \cdot 10^{17}$	$Partikel \cdot g^{-1}$

$$\Theta = 4.25E-5 \cdot z \cdot \frac{(p_{RT} - p_{MT})}{m_{Probe}} \qquad 6.13$$

Mit Gleichung 6.13 lassen sich nun typische Oberflächenbedeckungen für die verwendeten Gase bestimmen (Tab. 6.5).

Tabelle 6.5: Platzbedarf und typische Bedeckungen der verwendeten Gasarten

Gas	Adsorptionsplätze	Typische Θ bei 10 mbar
Argon	1	0.2 ML
Sauerstoff	2	0.4 ML
Stickstoff	2	0.4 ML
Schwefelhexafluorid	5	2.6 ML

Anhang D - Berechnung des Sauerstoffdefizits von TiO_2 aus Adsorptionsexperimenten

Wie in Kapitel 4.2 beschrieben, erfolgt der Elektronentransfer von Sauerstoff-abgereichertem $TiO_{2-\delta}$ auf adsorbierte Sauerstoffmoleküle gemäß der Gleichungen 6.14-6.16. Aufgrund der Tatsache, dass auf TiO_2-Oberflächen bei Raumtemperatur nur chemisorbierter Sauerstoff stabil ist, kann davon ausgegangen werden, dass jedes adsorbierte Sauerstoffmolekül mindestens ein Elektron aufnimmt. Weiters gibt es keinen spektroskopischen Hinweis darauf, dass durch Sauerstoffabreicherung gebildete Elektronen nicht auf adsorbierten Sauerstoff transferiert werden und in den CVD-NPN zurückbleiben.

$O_{2,ads} \xrightarrow{+1e^-} \boxed{O^-_{2,ads}}$ → paramagnetische Spezies	Gl. 6.14
$O_{2,ads} \xrightarrow{+2e^-} \boxed{O^{2-}_{2,ads}}$ → diamagnetische Spezies	Gl. 6.15
$O_{2,ads} \xrightarrow{+4e^-} \boxed{2 \cdot O^{2-}_{Gitter}}$ → diamagnetische Spezies	Gl. 6.16

Anhand des Sauerstoff-Adsorptionsexperiments nach Kapitel 2.3.3 wird die Gesamtzahl an adsorbierten Sauerstoffmolekülen $\sum O_{2,ges}$ bestimmt. Diese setzt sich aus paramagnetisch adsorbierten Sauerstoff $\sum O_{2,paramagnetisch}$ und diamagnetisch adsorbierten Sauerstoff $\sum O_{2,diamagnetisch}$ zusammen:

$$\sum O_{2,ges} = \sum O_{2,paramagnetisch} + \sum O_{2,diamagnetisch} \qquad \text{Gl. 6.17}$$

Mittels Elektronenspinresonanz läßt sich die Anzahl an paramagnetischen Sauerstoffspezies $\sum O_{2,paramagnetisch}$ bestimmen. Die Anzahl der diamagnetisch adsorbierten Sauerstoffmoleküle $\sum O_{2,diamagnetisch}$ erhält man durch Umformen von Gleichung 6.17

$$\sum O_{2,diamagnetisch} = \sum O_{2,ges} - \sum O_{2,paramagnetisch} \qquad \text{Gl. 6.18}$$

Gemäß Gleichung 6.14 entspricht jedes paramagnetisch adsorbierte Sauerstoffmolekül einem transferierten Elektron. Da im Falle der diamagnetisch adsorbierten Moleküle nicht unterschieden werden konnte, ob nun 2 Elektronen (Gl. 6.15) oder 4 Elektronen (Gl. 6.16) auf ein adsorbiertes Sauerstoffmolekül transferiert werden, müssen 2 Grenzfälle unterschieden werden:

1. Bildung von Sauerstoffperoxid aus adsorbierten Sauerstoff (Gl. 6.15)

Bei der Annahme, dass alle diamagnetisch adsorbierten Sauerstoffmoleküle nur 2 Elektronen aufnehmen, erhält man eine minimale Anzahl an transferierten Elektronen $\sum e^-_{ges,min}$

$$\sum e^-_{ges,min} = 2 \cdot \sum O_{2,diamagnetisch} + \sum O_{2,paramagnetisch} \qquad \text{Gl. 6.19}$$

2. Wiedereinbau des adsorbierten Sauerstoffs ins Kristallgitter (Gl. 6.16)

Nimmt man an, dass alle diamagnetisch adsorbierten Sauerstoffmoleküle 4 Elektronen aufnehmen, erhält man die maximale Anzahl an transferierten Elektronen $\sum e^-_{ges,max}$

$$\sum e^-_{ges,max} = 4 \cdot \sum O_{2,\,diamagnetisch} + \sum O_{2,\,paramagnetisch} \qquad \text{Gl. 6.20}$$

Da nun 2 transferierte Elektronen einem abgespaltenen Gittersauerstoffatom entsprechen, erhält man die Gesamtzahl an von der Probe abgespaltenen Gittersauerstoffatomen $\sum \Delta O_{Gitter}$

$$\sum \Delta O_{Gitter,\,min} = \frac{\sum e^-_{ges,min}}{2} \quad \text{und} \quad \sum \Delta O_{Gitter,\,max} = \frac{\sum e^-_{ges,max}}{2} \qquad \text{Gl. 6.21}$$

Bei Kenntnis der Einwaage der untersuchten Probe m_{Probe} und dem Gewicht für ein mol Formeleinheit TiO_2 (79,9 g/mol) kann die Anzahl an Gittersauerstoffatomen für stöchiometrisches TiO_2 $\sum O_{Gitter,ges}$ errechnet werden (Gl. 6.22). Der Faktor 2 in Gleichung 6.22 resultiert aus der Tatsache, dass jeder TiO_2-Formeleinheit 2 Gittersauerstoffatome entsprechen.

$$\sum O_{Gitter} = 2 \cdot \frac{m_{Probe}}{79{,}9} \cdot N_A \qquad \text{Gl. 6.22}$$

Aus dem Verhältnis von abgereicherten Gittersauerstoff $\sum \Delta O_{Gitter}$ und der Gesamtzahl an Gittersauerstoff $\sum O_{Gitter,ges}$ ergibt sich für das Sauerstoffdefizit δ

$$\delta_{min} = \frac{\sum \Delta O_{Gitter,min}}{\sum O_{Gitter,ges}} \qquad \text{und} \qquad \delta_{max} = \frac{\sum \Delta O_{Gitter,max}}{\sum O_{Gitter,ges}} \qquad \text{Gl. 6.23}$$

Aus Gleichung 6.23 läßt sich nun ein minimales Sauerstoffdefizit δ_{min} und ein maximales Sauerstoffdefizit δ_{max} angeben. In den im Kapitel 4.2 unternommenen Untersuchungen erhält man unabhängig von den Aktivierungsschritten $1.10^{-4} \leq \delta \leq 5.10^{-4}$.

Anhang E - Signalanpassung des von O_2^- überlagerten Elektronenzentrums

In Kapitel 4.3.6 wurde beobachtet, dass SF6-Zugabe zu substöchiometrischen TiO_2-Nanokristallnetzwerken eine Veränderung des Elektronenzentrensignals bei g = 2,0018 führt. Im Konktreten wurde eine Signalverbreiterung und eine Veränderung der Signalkontur beobachtet. Nun war von Interesse, ob eine anschließende Sauerstoff-Zugabe diesen Einfluss wieder rückgängig machen würde. Da das Elektronenzentrum nach einer Sauerstoffzugabe vom Signal des O_2^- überlagert wurde, musste eine Signalanpassung durchgeführt werden.

Als Originalspektrum wurde ein Spektrum von substöchiometrischem Anatas-Aerogel genommen, welches zuerst in SF_6- und im Anschluss in Sauerstoffatmosphäre gebracht wurde (Abb. 6.3). Dieses Spektrum beinhaltet somit eine Überlagerung von O_2^--Signal und Elektronenzentrum. Ein Spektrum, welches ein Elektronenzentrensignal nach SF_6-Exposition zeigt, wurde mit einem geeigneten Faktor f multipliziert und vom Originalspektrum subtrahiert. Trotz unterschiedlicher Versuche konnte mit dieser Methode kein Elektronenzentrum-freies Spektrum erzeugt werden (Abb.6.3a). Es wurde ebenfalls versucht ein Spektrum des Elektronenzentrums unter Sauerstoff mit einem geeigneten Faktor zu multiplizieren und anschließend vom Originalspektrum zu subtrahieren (Abb. 6.3b). In diesem Fall wurde ein Differenzspektrum erhalten, welches ein O_2^--Signal ohne Überlagerung durch das Elektronenzentrumsignal zeigte.

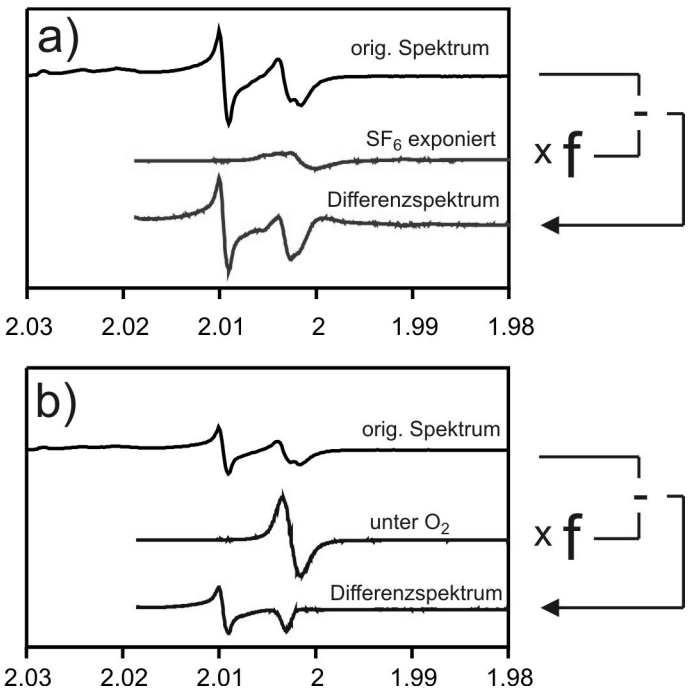

Abbildung 6.3 a) Anpassung durch SF_6-exponiertes Elektronenzentrum, b) Anpassung durch Sauerstoff-exponiertes Elektronenzentrum

Da die Anpassung im Falle des isotropen Elektronenzentrensignals das beste Ergebnis lieferte, kann daraus geschlossen werden, dass der Einfluss von SF_6-Adsorption auf die Signalform des Elektronenzentrums durch die Sauerstoffexposition rückgängig gemacht wurde.

Anhang F - IR-Spektren von CVD-NPN nach unterschiedlicher Wasser-Exposition

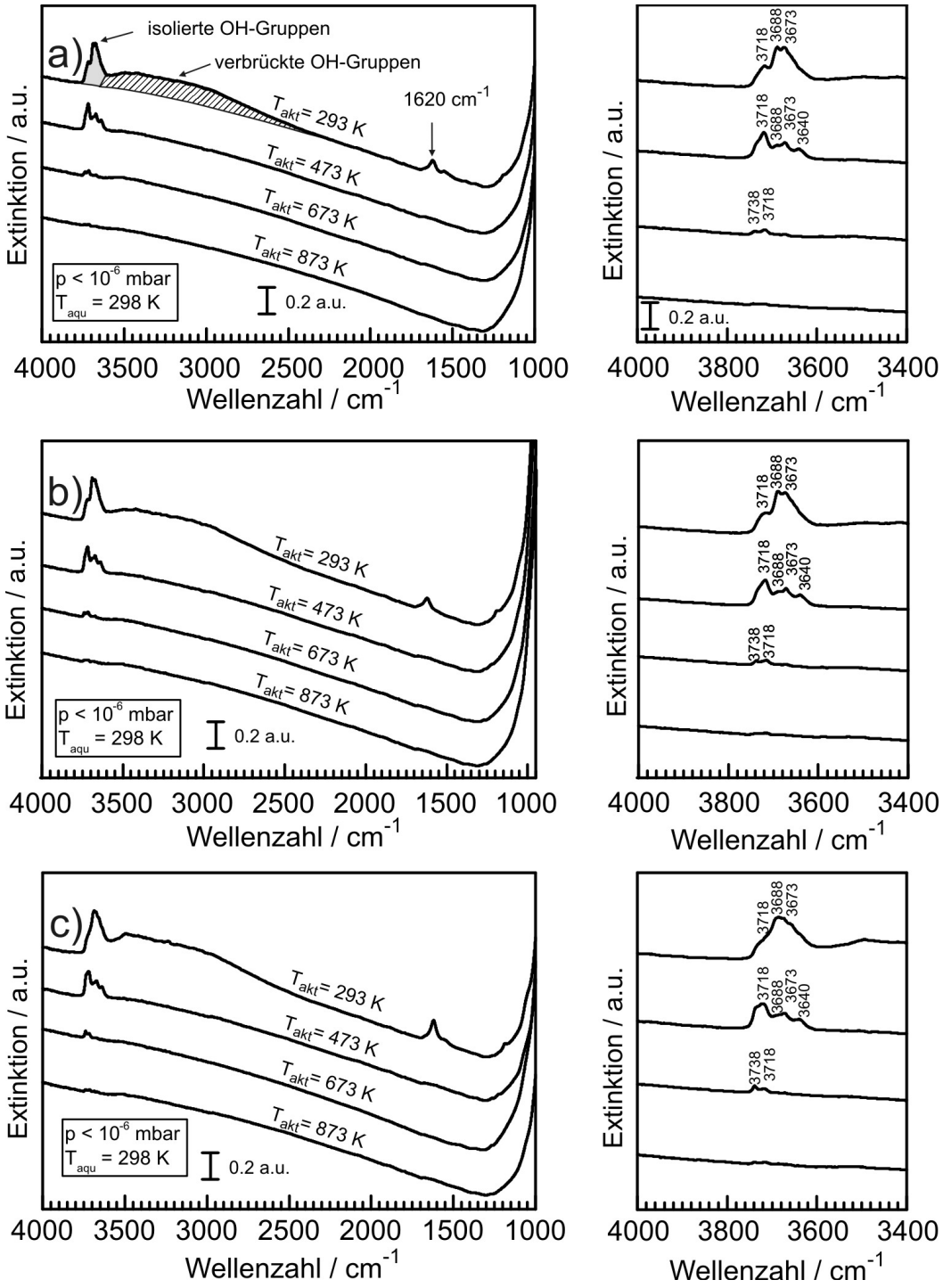

Abbildung 6.4 FTIR-Spektren einer handgepressten CVD-NPN-Probe in Abhängigkeit der Aktivierungstemperatur im Hochvakuum ($p < 10^{-6}$ mbar) und der Wasserexpositionart:. a) nach Exposition von Luftfeuchtigkeit, b) nach Exposition von Reinstwasser in der Messzelle, c) nach Zutropfen von flüssigen Reinstwasser.

7. Literaturverzeichnis

[1] M. Grätzel, *Nature*, 2001, 414, 338

[2] J. W. Fergus, *J. Mater. Sci*., 2003, 38, 4259

[3] D. Bahnemann, *Sol. Energy*, 2004, 77, 445

[4] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Grätzel, *Nature*, 1998, 395, 583

[5] L. Schmidt-Mende, M. Grätzel, *Thin Solid Films*, 2006, 500, 296

[6] M .Gärtner, V. Dremov, P. Müller, H. Kisch, *Chem. Phys. Chem.*, 2005, 6, 714

[7] S. Sakthivel, H. Kisch, *Angew. Chem*., 2003, 115, 5057

[8] R. Nakamura, T. Tanaka, Y. Nakato, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 10617

[9] O. Diwald, T. L. Thompson, E. G. Goralski, S. D. Walck, J. T. Yates, *J .Phys. Chem. B*, 2004, 108, 52

[10] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, *Prog. Solid State Ch.*, 2004, 32, 33

[11] U. Kirner, K. D. Schierbaum, W. Göpel, B. Leibold, N. Nicoloso, W. Weppner, D. Fischer, W. F. Chu, *Sensors Actuators*, B1, 1990, 103

[12] R. Merkle, J. Maier, *Angew. Chem*., 2008, 120, 3936

[13] J. Novotny, T. Bak, L. R. Sheppard, M. K. Nowotny, *J. Am. Chem. Soc*., 2008, 130, 9984

[14] D. A. Panayotov, J. T. Yates, *Chem. Phys. Lett.*, 2005, 410, 11

[15] A. A. Davydov, *Infrared spectroscopy of adsorbed species on the surface of transition metal oxides*, Wiley, Chichester, 1990

[16] M. Che, A. J. Tench, *Adv. Catal*., 1983, 32, 1

[17] W. Peukert, H. C. Schwarzer, M. Götzinger, L. Günther, F. Stenger, *Adv. Powder. Technol*., 2003, 14, 411

[18] G. Li, K. A. Gray, *Chem. Phys*., 2007, 339, 173

[19] N. Siedl, M. J. Elser, E. Halwax, J. Bernardi, O. Diwald, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 9175

[20] N. Siedl, M. Elser, J. Bernardi, O. Diwald, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 15792

[21] M. Elser, T. Berger, D. Brandhuber, J. Bernardi, O. Diwald, E. Knözinger, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 6198

[22] V. Subramanian, P. C. Chang, J. B. Lee, S. E. Molesa, S. K. Volkman, *IEEE T. Compon. Pack. T*., 2005, 28, 742

[23] Z. Fan, J. C. Ho, T. Takahashi, R. Yerushalmi, K. Takei, A. C. Ford, Y. L. Chueh, A. Javey, *Adv. Mater*., 2009, 21, 3730

[24] S. Gamerith, A. Klug, H. Schreiber, U. Scherf, E. Moderegger, E. J. W. List, *Adv. Funct. Mater*., 2007, 17, 3111

[25] T. Kraus, L. Malaquin, H. Schmid, W. Riess, N. D. Spencer, H. Wolf, *Nature*, Nanotechnology, 2007, 2 570

[26] S. Benfer, E. Knözinger, *J. Mat. Chem*., 1999, 9, 1203

[27] T. Berger, M. Sterrer, O. Diwald, E. Knözinger, *Chem. Phys. Chem.*, 2005, 6, 2005

[28] E. Finazzi, C. Di Valentin, G. Pacchioni, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 3382

[29] E. Finazzi, C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, *J. Chem.Phys*., 2008, 129, 154113

[30] C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, J. Phys. Chem. C, 2009, 113, 20543

[31] J. I. Pankove, *Optical processes in semiconductors*, Dover Publications, New York, 1975

[32] S. H. Szczepankiewicz, J. A. Moss, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, 2922

[33] T. Berger, O. Diwald, E. Knözinger, F. Napoli, M .Chiesa, E. Giamello, *Chem. Phys*., 2007, 339, 138

[34] A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, *Photochem. Photobiol. C*, 2000, 1, 1

[35] T. Berger, M. Sterrer, O. Diwald, E. Knözinger, *Chem. Phys. Chem*., 2005, 6, 2104

[36] Wilhelm Raith, *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Band 6, de Gruyter, Berlin, 1992

[37] S. J. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxfort University Press, Oxfort, 2001

[38] Wilhelm Raith, *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Band 2, de Gruyter, Berlin, 1992

[39] L. Smart, E. Moore, *Solid State Chem.*, Chapman & Hall, London, 1992

[40] N. M. Atherton, *Principles of Electron Spin Resonance* Ellis Horwood PTR Prentice Hall, Physical Chemistry Series, London, 1983

[41] M. Chiesa, G. Amato, L. Boarino, E. Garrone, F. Geobaldo, E. Giamello, *J. Electrochem. Soc*., 2005, 152, G329

[42] C. P. Poole, *Electron Spin Resonance*, Dover Publications, Mineola, 1996

[43] Wilhelm Raith, *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Band 4, de Gruyter, Berlin, 1992

[44] J. A. Weil, J. Bolton, *Electron Paramagnetic Resonance*, John Wiley & Sons, Hoboken, 2007

[45] E. Knözinger, K. H. Jacob, S. Singh, P. Hofmann, *Surf. Sci*., 1993, 290, 388

[46] H. Knözinger, H. Stolz, H. Bühl, G. Clement, W. Meye, *Chem. Ing. Tech.*, 1970, 42, 548

[47] P. Hofmann, Dissertation TU-Wien, 1997

[48] J. T. Yates, *Experimental Innovations in Surface Science*, Springer-Verlag, 1997

[49] P. Basu, T. H. Ballinger, J. T. Yates, Rev. *Sci. Instrum*., 1988, 59, 1321

[50] T. H. Ballinger, J. C. S. Wong, J. T. Yates, *Langmuir*, 1992, 8, 1676

[51] P. Scherrer, Gött. Nachr., 1918, 2, 98

[52] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc*., 1938, 60

[53] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Ind. Eng. Chem*., 1952, 73, 1827-1833

[54] A. Weibel, R. Bouchet, F. Boulc'h, P. Knauth, *Chem. Mater*., 2005, 17, 2378

[55] D. Wang, R. Yu, N. Kumada, N. Kinomura, *Chem. Mater*., 1999, 11, 2008

[56] Y. V. Kolen'ko, K. A. Kovnir, A. I. Gavrilov, A. V. Garshev, J. Frantti, O. I. Lebedev, B. R. Churagulov, G. Van Tendeloo, M. Yoshimura, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 4030

[57] S. K. Pradhan, Y. Mao, S. S. Wong, P. Chupas, V. Petkov, *Chem. Mater*., 2007, 19, 6180

[58] Y. Mao, M. Kanungo, T. Hemraj-Benny, S. S. Wong, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 702

[59] A. Vittadini, M. Casarin, A. Selloni, *Theor. Chem. Acc*., 2007, 117, 663

[60] A. Riss, M. J. Elser, J. Bernardi, O. Diwald, *J. Am. Chem. Soc*., 2009, 131, 6198

[61] A. Riss, T. Berger, H. Grothe, J. Bernardi, O. Diwald, E. Knözinger, *Nano Lett*., 2007, 7, 433

[62] A. Riss, T. Berger, S. Stankic, J. Bernardi, E. Knözinger, O. Diwald, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, 1496

[63] T. Berger, M. Sterrer, O. Diwald, E. Knözinger, M. Panayotov, T. L. Thompson, J. T. Yates Jr., *J. Phys. Chem. B*, 2005, *109*, 6061

[64] J. Green, E. Carter, D. M. Murphy, *Chem. Phys. Lett*., 2009, 477, 340

[65] V. M. Khomenko, K. Langer, H. Rager, A. Fett, *Phys. Chem. Minerals*, 1998, 25, 338

[66] P. Knauth, H. L. Tuller, *J. Appl. Phys*., 1999, 85, 897

[67] M. H. Tsai, S. Y. Chen, P. Shen, *Nano Lett*., 2004, 549, 196

[68] R. A. Bennett, P. Stone, N. J. Price, M. Bowker, *Phys. Rev. Lett*., 1998, 82, 3831

[69] U. Diebold, Surf. *Sci. Rep*., 2003, 48, 53

[70] E. Yagi, R. Hasiguti, A. Aono, *Phys. Rev. B*, 1996, 54, 7945

[71] R. Nakamura, T. Tanaka, Y. Nakato, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 10617

[72] C. Naccache, P. Meriaude, M. Che, A. J. Tench, *T. Faraday Soc*., 1971, 67, 506

[73] A. L. Attwood, D. M. Murphy, J. L. Edwards, T. A. Egerton, R. W. Harrison, Res. *Chem. Intermediat*, 2003, *29*, 449

[74] David R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 1992

[75] E. C. M. Chen, J. R. Wiley, C. F. Batten, W. E. Wentworth, *J. Phys. Chem*., 1994, 98, 88

[76] T. M. Müller, A. A. Viggiano, J. Troe, *J. Phys*, 115, 2008, 1

[77] W. C. Mackrodt, E. A. Simson, N. M. Harrison, *Surf. Sci*., 1997, 384, 192

[78] K. W. Richman, A. Banerjee, *Int. J. Quantum Chem.*, 1993, 27, 759

[79] M. Kronberg, S. von Ahsen, H. Willner, J. S. Francisco, *Angew. Chem. Int. Ed*., 2005, 44, 253

[80] D. Murphy, E. Giamello, *J. Phys. Chem.*, 1995, 99, 15172-15180

[81] G. Pacchioni, *Chem. Phys. Chem.*, 2003, 4, 1041

[82] S. Szczepankiewicz, A. J. Colussi, M. R. Hoffmann, *J. Chem. Phys. B*, 2000, 104, 9842

[83] D. A. Panayotov, J. T. Yates, *Chem. Phys. Lett.*, 2007, 436, 204

[84] A. Vittadini, M. Casarin, *Theor. Chem. Acc*., 2008, 120, 551