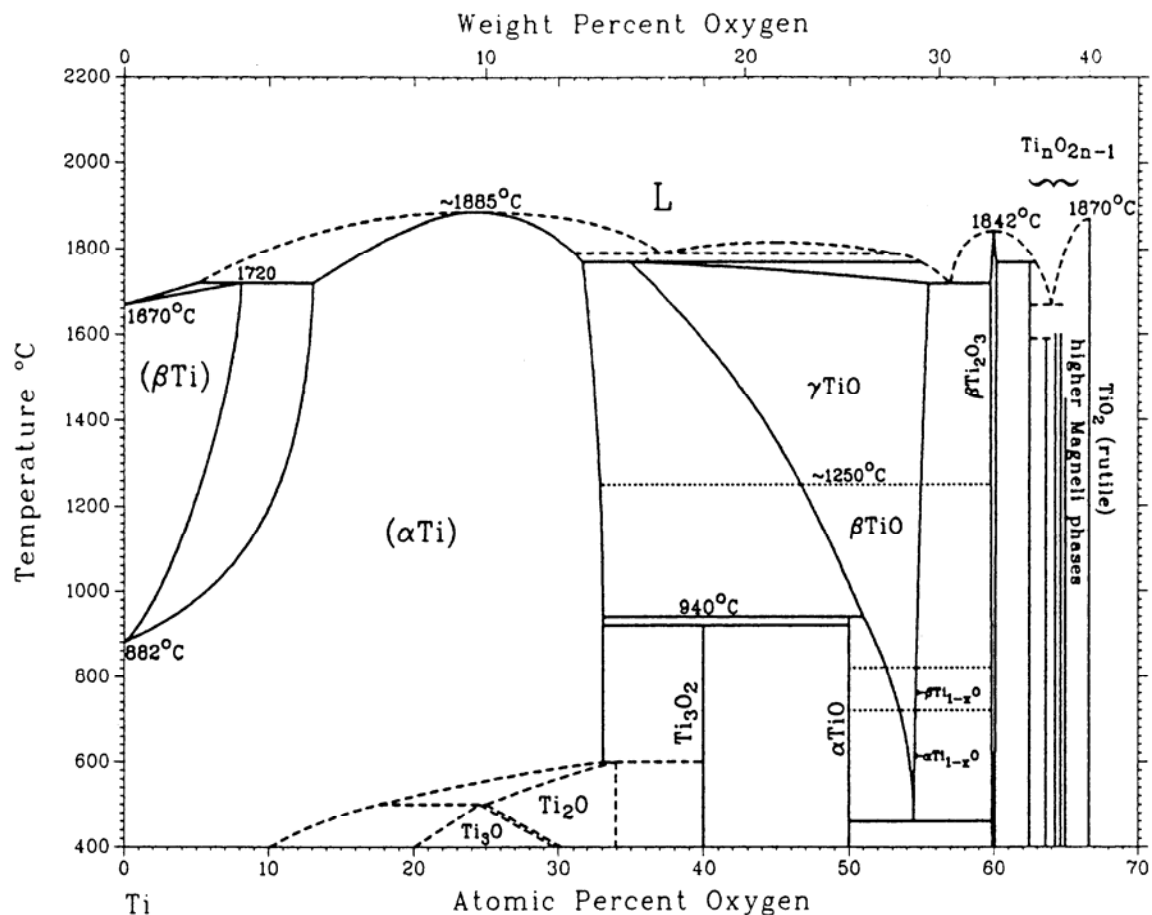


### 3 Titanoxide

Titan bildet mehrere stabile Oxide. In Abbildung 2.5-1 ist das Titan-Sauerstoff-Phasendiagramm (aus [24] S. 212) gezeigt.



**Abbildung 2.5-1:** Titan-Sauerstoff-Phasendiagramm (aus [24] S. 212)

Die wichtigsten Daten sind:

- Sauerstoff löst sich bis zu ca. 30 Atomprozenten in der  $\alpha$ -Titanphase.
- TiO kristallisiert in einer NaCl-Fehlstellenstruktur und ist in einer nichtstöchiometrischen Form großer Phasenbreite  $\text{TiO}_x$  ( $0,70 \leq x \leq 1,30$ ) anzutreffen.
- $\text{Ti}_2\text{O}_3$  besitzt Korund-Struktur und zeigt oberhalb von 200°C einen Übergang vom Halbleiter zum Leiter.
- Bei noch höherem Sauerstoffgehalt bilden sich die Oxidphasen vom Magneli-Typ ( $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ , mit  $4 \leq n \leq 9$ ) aus. In diesen sind Platten mit Rutil-ähnlicher Struktur unter kristallographischer Scherung miteinander verbunden, wobei Sauerstoffatome

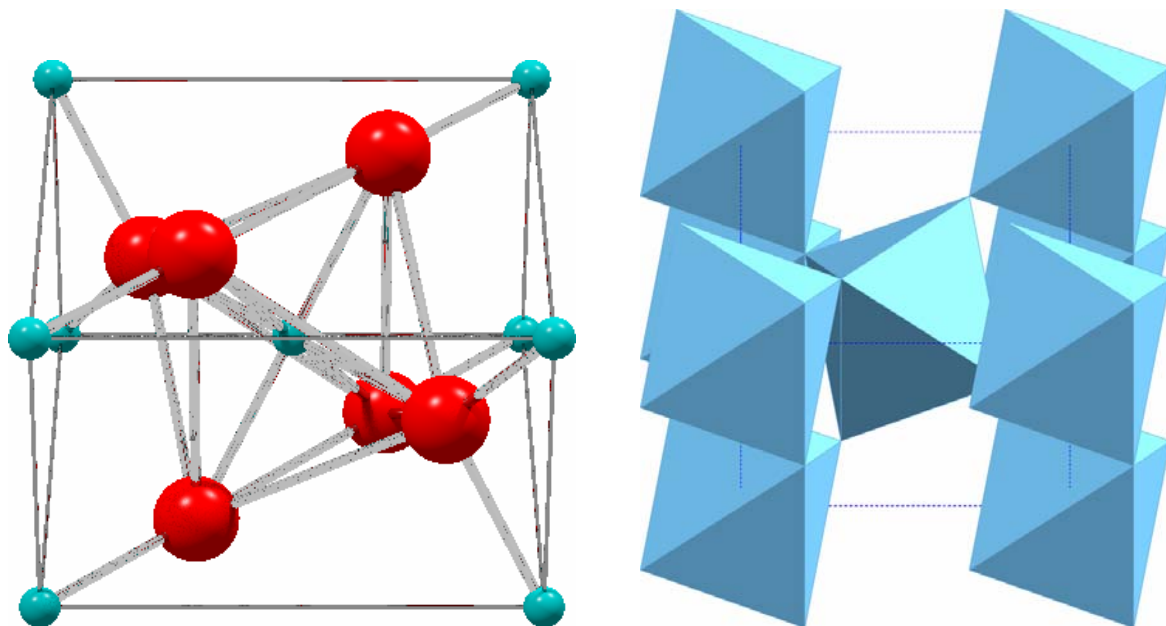
„eingespart“ werden, indem benachbarte Oktaeder mehr Ecken und Kanten teilen. Diese Phasen sind Halbleiter, nur das  $Ti_4O_7$  ist metallähnlich.

- Die bei Normaldruck stabile Titandioxidphase ist Rutil.

Letzteres bedarf einer Erläuterung, denn in der Natur findet man drei stabile Titandioxidphasen: Rutil, Anatas und Brookit. Die Umwandlung von Brookit/Anatas in Rutil bei erhöhten Temperaturen ist nicht reversibel [24]. Deshalb ist Rutil die thermodynamisch stabilste Form von Titandioxid unter Normaldruck und um 5 – 12 kJ/mol stabiler als Anatas [27].

### 3.1 Rutil

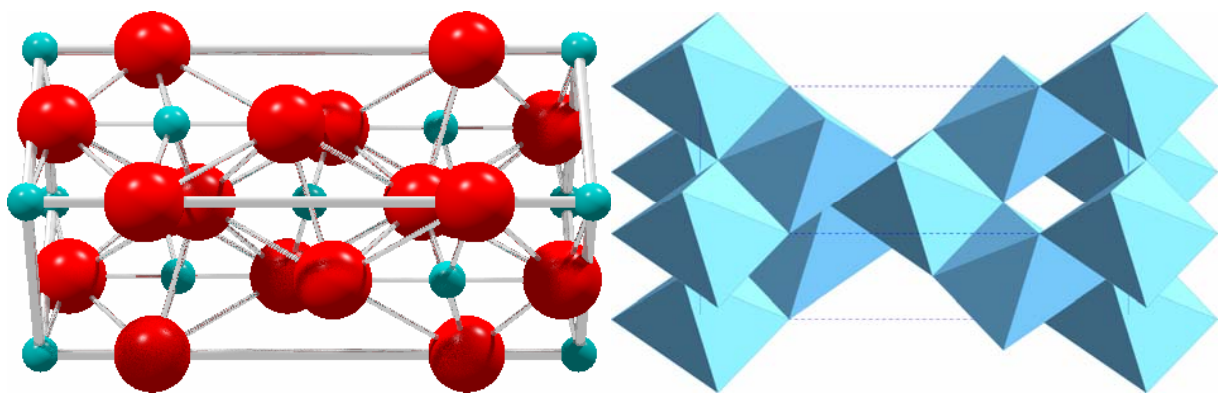
Rutil ist das am häufigsten vorkommende Titanoxidmineral, es findet wegen seines hohen Brechungsindex hauptsächlich als weißes Pigment Verwendung. Das wissenschaftliche Interesse beruht aber eher auf anderen Anwendungen. Diese sind die lichtinduzierte Zersetzung von Wasser [28], der Einsatz zur Abwasserreinigung [15] sowie die Nutzung als Trägermaterial in der heterogenen Katalyse. Rutil ist tetragonal und besitzt die Raumgruppe  $P4_2/mnm$  mit den Gitterkonstanten  $a = b = 0,459\text{nm}$  und  $c = 0,296\text{nm}$  [29]. Die Genauigkeit ist auf die Stelle reduziert, in der die Gitterparameter von Veröffentlichung zu Veröffentlichung schwanken. In Abbildung 3.1-1 findet sich die Elementarzelle von Rutil, man sieht deutlich die Hauptstruktureinheit: den Sauerstoffoktaeder mit Titan im Zentrum. Es sind zwei  $TiO_2$  Einheiten in der Elementarzelle enthalten.



**Abbildung 3.1-1:** Elementarzelle von Rutil, links in Zentralperspektive, rote Kugeln sind Sauerstoff, blaue Kugeln Titan, rechts in der Oktaeder-Darstellung

### 3.2 *Anatas*

Anatas ist die zweithäufigste Modifikation von Titandioxid in der Natur. Die Anwendungsmöglichkeiten von Anatas sind die gleichen wie für Titan, insbesondere wurden teilweise bessere photokatalytische Eigenschaften gefunden als für Rutil [14,15]. Auch das Titandioxid in Solarzellen zur Wasserstoffproduktion besteht aus Anatas [16]. Anatas kristallisiert ebenfalls tetragonal in der Raumgruppe  $I4_1/amd$  mit den Gitterparametern  $a = b = 0,379\text{nm}$  und  $c = 0,954\text{nm}$  [30]. In Abbildung 3.2-1 ist eine Elementarzelle von Anatas dargestellt.

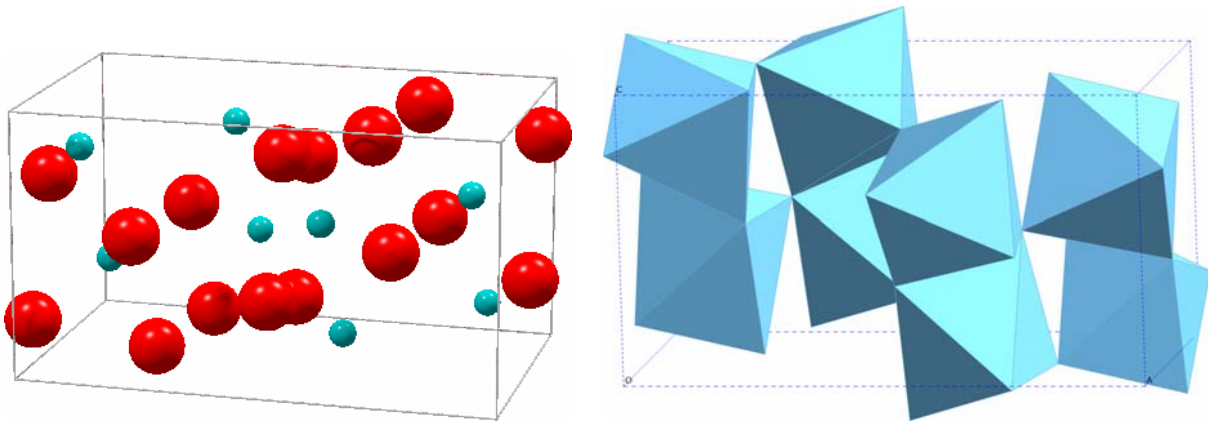


**Abbildung 3.2-1:** Elementarzelle von Anatas, links in Zentralperspektive, rote Kugeln sind Sauerstoff, blaue Kugeln Titan, rechts in der Oktaeder-Darstellung

Die Hauptstruktureinheit ist wieder der Sauerstoffoktaeder, der aber anders als im Rutil ausschließlich über Kanten mit seinen Nachbarn verknüpft ist. Der Elementarzelleninhalt beträgt vier  $\text{TiO}_2$  Einheiten.

### 3.3 *Brookit*

Über das seltenste der drei natürlich vorkommenden Titandioxide ist nicht viel bekannt, insbesondere existieren bisher keine Studien zu den Oberflächen. Brookit gehört zum orthorhombischen Kristallsystem und zur Raumgruppe  $Pbca$  mit den Gitterparametern  $a = 0,917\text{nm}$   $b = 0,545\text{nm}$   $c = 0,514\text{nm}$  [31]. In Abbildung 3.3-1 ist die Elementarzelle von Brookit gezeigt. Der Elementarzelleninhalt beträgt acht  $\text{TiO}_2$  Einheiten.



**Abbildung 3.3-1:** Elementarzelle von Brookit, rote Kugeln sind Sauerstoff, blaue Kugeln Titan, rechts in der Oktaeder-Darstellung

### 3.4 Zur Thermodynamik der Titandioxidmodifikationen

Obwohl Rutil das thermodynamisch stabilste Titandioxid ist, bilden sich bei der Synthese von Nanopartikeln häufig eher Anatas und Brookit [32,33]. Eine mögliche Begründung liegt darin, dass für sehr kleine Partikel die Oberflächenenergie ein größeres Gewicht bekommt. Generell gilt für die drei Titandioxide: Die Bildungsenthalpie folgt dem Trend:  $\Delta H_f$  (Rutil) <  $\Delta H_f$  (Brookit) <  $\Delta H_f$  (Anatas), während für die Oberflächenenergie die umgekehrte Reihenfolge gilt [34]. Dies hat auch unmittelbaren Einfluss auf das Filmwachstum, denn aus thermodynamischer Sicht kann keines der drei Titandioxide ausgeschlossen werden. Allerdings muss hier auch vermerkt werden, dass die Daten, denen obige Energievergleiche zu verdanken sind, stark von der Reinheit der Proben und der Genauigkeit und Vergleichbarkeit der Messungen abhängen. Allein schon die in der Literatur angegebenen Gitterparameter für Rutil schwanken deutlich stärker als die jeweiligen angegebenen Messfehler.

### 3.5 Oberflächen der Titandioxide

Die Rutil(110)-Oberfläche gehört zu den am besten charakterisierten Übergangsmetalloxidoberflächen in der Oberflächenwissenschaft [4]. Aber auch Anatas ist seit einiger Zeit öfter untersucht worden [4,35]. Zu Brookit gibt es nach bestem Wissen des Autors keine Untersuchungen zur Oberflächenstruktur. Trotzdem können die Oberflächen von Brookit und von Oxiden im Allgemeinen nach folgender Anleitung erzeugt werden: Es müssen bei einem Schnitt durch den Kristall genauso viele Sauerstoff-Metall- wie Metall-Sauerstoffbindungen gebrochen werden. Dies befindet sich im Einklang mit den Regeln zur

Stabilität von Oberflächen von Ionenkristallen nach Tasker [36] und dem Autokompensationskonzept nach LaFemina [37].

Sind die Oberflächenenergien der verschiedenen niedrig indizierten Oberflächen der Modifikationen bekannt, so kann mittels der so genannten Wulff-Konstruktion (siehe Kap. 5.5.2) ein Kristallit mit minimaler Oberflächenenergie gezeichnet werden. In [38] und [17] sind Oberflächenenergien für Rutil bzw. Anatas gerechnet und die entsprechenden Wulff-Konstruktionen gezeigt.

### **3.6 Filmwachstum von Titanoxiden**

Es gibt ungefähr zehn Veröffentlichungen, die sich mit dem Wachstum von Titanoxiden auf Übergangsmetallen beschäftigen [5-13]. Davon sind einige widersprüchlich. So wird in [6] mittels des Reihenabstandes in STM-Bildern (also nicht atomar aufgelöst!) das Wachstum von Rutil(110)  $\parallel$  Mo(110) behauptet, hingegen in einer früheren Veröffentlichung derselben Arbeitsgruppe [9] das Wachstum von Rutil(100)  $\parallel$  Mo(110) mittels des Seitenverhältnisses in LEED „gezeigt“, ohne dass z.B. auf das unterliegende Mo(110)-Gitter Bezug genommen würde. Interessanterweise zitiert die jüngere die ältere Veröffentlichung nicht, klärt mithin auch nicht den Widerspruch auf. In einer weiteren Veröffentlichung dieser Arbeitsgruppe [39], S. 1893, wird unter Zitat u.a. dieser beiden Veröffentlichungen folgend Behauptung aufgestellt: „The synthesis of  $\text{TiO}_2$  thin film on refractory metal substrates and their subsequent characterization is well-established.“ Ein anderes Beispiel ist in [12] zu finden, hier wird ein LEED-Bild als zwei Domänen von stark gestuftem Rutil(110) interpretiert, welches so allerdings auch dem LEED-Bild von Rutil(001) recht ähnlich ist [40] (allerdings ermitteln die Autoren eine Stufenhöhe von  $3,31 \pm 0,07 \text{ \AA}$ , was tatsächlich für Rutil (110) spräche). Mit diesen Veröffentlichungen stellt sich die Frage, wann ein Nachweis von z.B. Rutil(110)  $\parallel$  Mo(110) gegeben ist. Der typische Ansatz in der Oberflächenwissenschaft ist folgender: Die Struktur wird an der exponierten Atomlage bestimmt und über ein Argument der homogenen Zusammensetzung (z.B.  $\text{Ti}:\text{O} = 1:2$  aus XPS Daten) auf die gesamte Schicht ausgedehnt. Dieses Verfahren setzt aber zwingend die Eindeutigkeit der Strukturbestimmung sowie die Fortsetzbarkeit der Oberflächenstruktur im Volumen voraus. Besser geeignet sind Methoden zur Bestimmung der dreidimensionalen Struktur. Eindeutige Ergebnisse liefert die Röntgenbeugung, erfordert aber einige Lagen für ein genügend intensives Signal. Eine andere Möglichkeit sind Methoden, die ein so genanntes „Fingerprintspektrum“ einer Substanz erzeugen. Ein Beispiel ist die Röntgenabsorption (X-ray absorption spectroscopy, XAS). Für die Titandioxidmodifikationen sind die Unterschiede in den XAS-Spektren allerdings nur

bedingt ausreichend. So ist das Spektrum von TiO<sub>2</sub>-II, einer Hochdruckmodifikation, als Mittelung der Spektren von Rutil und Anatas darstellbar ([41]). Häufig fehlen allerdings auch entsprechende Vergleichsmöglichkeiten, z.B. für Brookit.

Ein weiteres Problem ist die Frage nach der Reaktivität des Substrates und die Möglichkeit des Einbaus von Substratatomten in das Titanoxidgitter. Für die Systeme Platin/TiO<sub>2</sub> [8] und Mo/TiO<sub>2</sub> ist dies wahrscheinlich [42,43].