

**Untersuchungen zur Löslichkeit von
Kobalt und Eisen in TiO₂-Bulk
sowie in TiO₂-Nanoprobe
und deren Einfluss auf die
magnetischen Eigenschaften**

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von
Meike Fleischhammer
geboren in Heidelberg

2006

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
1.0.1	Verdünnte magnetische Halbleiter und Oxide	5
2	Methoden	9
2.1	Präparative Methoden	9
2.1.1	Synthese der Co- und Fe-dotierten TiO ₂ -Proben	11
2.2	Analytik	13
2.2.1	Röntgenpulverdiffraktometrie	13
2.2.2	Elektronenmikroskopie	13
2.2.3	Elektronenstrahlmikrosonde	14
2.2.4	Differenzthermoanalysen	14
2.2.5	Magnetische Untersuchungen	14
2.2.6	Mößbauerspektroskopie	15
2.2.7	Software	15
3	Co:TiO₂	17
3.1	Einleitung	17
3.2	Röntgenographische Untersuchungen der Löslichkeit von Kobalt in Anatas bzw. Rutil	26
3.3	Morphologie und chemische Zusammensetzung der Co _x :Ti _{1-x} O ₂ - Reihe	32
3.4	Differenzthermoanalyse der Co _x :Ti _{1-x} O ₂ -Reihe	37
3.5	Magnetische Eigenschaften der Co _x :Ti _{1-x} O ₂ -Reihe	41
3.6	Elektronen-Paramagnetische Resonanz Spektroskopie an Co- dotiertem Anatas	54
3.7	Diskussion und Zusammenfassung	56
4	Fe:TiO₂	59
4.1	Einleitung	59
4.2	Röntgenographische Untersuchungen der Löslichkeit von Eisen in Anatas bzw. Rutil	66

4.3	Morphologie und chemischen Zusammensetzung der $\text{Fe}_x:\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ -Reihe	71
4.4	Differenzthermoanalyse der $\text{Fe}_x:\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ -Reihe	75
4.5	Magnetische Eigenschaften der $\text{Fe}_x:\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ -Reihe	78
4.6	Ergebnisse der Mößbauerspektroskopie	90
4.7	Diskussion und Zusammenfassung	95
5	Co- und Fe-dotierte TiO_2-Nanodrähte	99
5.1	Einleitung	99
5.2	Röntgenographische Untersuchungen der Löslichkeit von Kobalt und Eisen in TiO_2 -Nanoprobe	104
5.3	Morphologie und chemische Zusammensetzung der Co- und Fe-dotierten TiO_2 -Nanoprobe	106
5.4	Magnetische Eigenschaften der Co- und Fe-dotierten TiO_2 -Nanoprobe	118
5.5	Röntgenabsorptionsspektroskopie an der Co-dotierten TiO_2 -Nanoprobe	122
5.6	Diskussion und Zusammenfassung	124
6	Zusammenfassung	127
7	Anhang	139
7.1	$\text{Co}_x:\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$	145
7.2	$\text{Fe}_x:\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$	154

1 Einleitung

Im Jahre 1857 entdeckte Thomson (der spätere Lord Kelvin), dass der Widerstand eines ferromagnetischen Metalls, wie z.B. Eisen, in Abhängigkeit vom Winkel eines angelegten Magnetfeldes variiert [1]. Der elektrische Widerstand ist somit parallel und senkrecht zur Magnetisierung verschieden. Dieser Effekt wird anisotroper Magnetwiderstand („anisotropic magneto-resistance“, AMR) genannt. Auslöser hierfür ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung, d.h. die Kopplung des magnetischen Momentes des Bahndrehimpulses mit dem magnetischen Moment, das aus dem Elektronenspin resultiert. Je nach Stärke der Wechselwirkung kommt es zu einer Abweichung der Ladungsverteilung von einer kugelsymmetrischen Anordnung, was zu einer räumlich anisotropen Leitfähigkeit führt.

Erst 100 Jahre später wurde man sich der technischen Möglichkeiten für die Elektronik bewusst, die der AMR-Effekt eröffnet. Im Jahr 1988 entdeckte Baibich et al. [2, 3] den sogenannten Riesenmagnetwiderstands-Effekt („giant magneto-resistance“, GMR) in mehrlagigen Fe/Cr-Schichtsystemen. Bei diesen wird, je nach Schichtdicke, eine parallele bzw. antiparallele Ausrichtung der Magnetisierung benachbarter Fe-Schichten beobachtet. Es erfolgt also eine antiferromagnetische Kopplung über die Leitungselektronen einer nichtmagnetischen, metallischen Zwischenschicht (Cr). Infolge der antiparallelen Kopplung weisen die Elektronen im Leitungsband der Fe-Schichten (Majoritätsträger) eine andere Spinorientierung auf als die Majoritätsträger in den benachbarten Fe-Schichten, so dass diese an den Cr-Fe-Grenzschichten reflektiert werden und somit die Leitfähigkeit senkrecht zu den Schichten erniedrigt ist (Abb.1.1). Wird nun die Magnetisierung des antiparallel gekop-

pelten Schichtsystemen durch ein äußeres Feld parallel ausgerichtet, können die Majoritätsträger die Cr-Fe Grenzschicht unreflektiert durchdringen, so dass die Leitfähigkeit ansteigt (Abb.1.1). Diese Schichtsysteme wurden innerhalb kurzer Zeit für den Aufbau kleiner aber sehr empfindlicher Lesekopf-Systeme verwendet, was zu einer Erhöhung der Datendichte in magnetischen Speichersystemen um mehrere Größenordnungen geführt hat.

In kurzer Zeit folgten die Entdeckungen bzw. Anwendungsvorschläge weiterer Magnetwiderstands-Effekte wie den Kolossalmagnetwiderstand („colossal magneto-resistance“, CMR) [4, 5], den Tunnelmagnetwiderstand („tunnel magneto-resistance“, TMR) [6, 7] und den Pulvermagnetwiderstand („powder magneto-resistance“, PMR) [8]. Die verschiedenen Magnetwiderstands-Effekte ermöglichen es erstmals, den Stromfluss über magnetische Felder zu steuern. Damit wurde die Grundlage einer neuen Elektronik, der sogenannten Magnetoelektronik geschaffen.

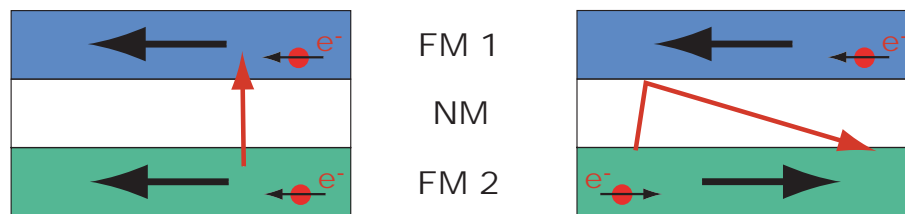


Abbildung 1.1: Streuung der Elektronen in einem GMR-Schichtsystem. FM1 und FM2 bezeichnet die ferromagnetischen Schichten, NM die nichtmagnetische Schicht [9].

Neben den großen Fortschritten in der Magnetoelektronik ist die Entwicklung einer auf Halbleitern basierenden Spin-Elektronik von großem Interesse. Die Halbleitertechnik wird schon seit geraumer Zeit in der konventionellen Elektronik genutzt. Entsprechend wäre die Integration neuer Spin-Elektronikbauteile in die vorhandene Technik unkompliziert. Eine technische Anwendung der Spin-Elektronik könnte die Entwicklung von neuartigen Spin-Transistoren und Spin-LEDs sein.

Neben der „Erzeugung“ von spinpolarisierten Elektronen mittels Spininjektion sind vor allem „echte“ magnetische Halbleiter von großem Interesse. Beispiele hierfür sind Manganite mit Perowskitstruktur wie $(\text{La},\text{Mn})\text{O}_3$ und Europium-Chalkogenide wie EuO , EuS und EuSe . Allerdings zeigen die meisten dieser Verbindungen bei Raumtemperatur ein paramagnetisches Verhalten mit Curie-Temperaturen deutlich unterhalb der Raumtemperatur, was den technischen Einsatz erschwert. Vielversprechender scheinen halbmetallische Ferromagnete zu sein, die eine 100%ige Spinpolarisierung aufweisen wie z.B. die Halb-Heusler-Verbindung NiMnSb .

Eine weitere Möglichkeit magnetische und halbleitende Eigenschaften zu kombinieren eröffnet sich über die Gruppe der sogenannten verdünnten magnetischen Halbleiter („diluted magnetic semiconductor“, DMS).

1.0.1 Verdünnte magnetische Halbleiter und Oxide

Bei den verdünnten magnetischen Halbleitern [10, 11] wird ein nichtmagnetischer Halbleiter (III-V und II-VI) mit einem magnetischen Element dotiert, um einen magnetischen Halbleiter zu erhalten.

Eine wichtige Voraussetzung für die technische Anwendung der DMS ist eine Curie-Temperatur deutlich oberhalb der Raumtemperatur, so dass ausreichend hohe magnetische Momente bei Raumtemperatur erzielt werden können. Leider zeigt eine Vielzahl der bisher bekannten DMS Materialien niedrige Curie-Temperaturen, wie z.B. Mn-dotierte GaAs (100 K) oder ZnTe (ca. 50 K) [12]. Dagegen sind Mn- und Cr-dotiertes GaN mit einer Curie-Temperatur von deutlich über 300K sehr vielversprechende Kandidaten [13]. Neben den III-V- und II-VI- Halbleitern wird auch die Verwendung oxidischer Halbleiter als DMS-Materialien diskutiert. So wurden die magnetischen Eigenschaften von mit Übergangselementen dotiertem ZnO , SnO_2 , TiO_2 , ATiO_3 ($A = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{La}$) und Cu_2O untersucht [11].

ZnO:

ZnO ist ein transparenter II-VI Isolator, der bei geringen Sauerstoffdefekt-Konzentrationen ein n-Halbleiter wird und so die Voraussetzungen an das Wirtsgitter eines verdünnten magnetischen Oxides (DMO) erfüllt. Entsprechend wurde ZnO mit verschiedenen magnetischen Übergangselementen dotiert. Bei Dotierungen mit V [14], Fe [15], Ni [16], und Co [17, 18] wurde bei Raumtemperatur von einem ferromagnetischen Verhalten berichtet. Aufgrund der hohen Löslichkeiten der Übergangselemente in ZnO (Co: 10at.% [17], V: 15at.% [14], Fe: 15at.% [15], Ni: 25at.% [17]) ist davon auszugehen, dass der Ferromagnetismus nicht von metallischen oder oxidischen Ausscheidungen verursacht wird. Allerdings weisen die magnetischen Eigenschaften eine deutliche Abhängigkeit von der Synthesemethode auf. Beispielsweise sind Co-dotierte ZnO-PLD-Filme (Pulsed Laser Deposition) ferromagnetisch [17], MBL-Filme (Oxygen Plasma Assisted Molecular Beam Epitaxy) nicht [19].

TiO₂:

Nach Berichten über ferromagnetische, mit Übergangselementen dotierten ZnO-Filme, rückten die TiO₂-Polymorphe Anatas und Rutil in den Fokus der Bemühungen um DMS-Materialien. Dotierungen von TiO₂ mit Co, Fe, Ni und Cr führen zu einem ferromagnetischen Verhalten bei Raumtemperatur [20, 21, 22, 23, 24, 25]. Allerdings zeigen die experimentellen Untersuchungen deutliche Abweichungen in Bezug auf die Löslichkeit der Übergangselemente und die beobachteten magnetischen Momente. Deshalb müssen auch magnetische Verunreinigungen als Verursacher des Ferromagnetismus in Betracht gezogen werden. Dies gilt vor allem für Kobalt, da hier ein Einbau auf Grund der Ladungs- und Ionenradiendifferenz erschwert scheint.

Die abweichenden experimentellen Beobachtungen zeigen die Notwendigkeit, mit weiteren systematischen Untersuchungen die Phasenbeziehungen und die Ursache der magnetischen Eigenschaften von dotiertem TiO₂ aufzuklären.

Umfang und Ziel der vorliegenden Arbeit soll die Untersuchung der Löslichkeit der Übergangselemente Kobalt und Eisen und deren Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften der beiden TiO_2 -Polymorphe Anatas und Rutil sein.

Bisherige Untersuchungen beschränken sich hauptsächlich auf dünne Filme. Da die Charakterisierung von Filmen erschwert ist und die Eigenschaften von Filmen deutliche Abhängigkeiten von den Synthesebedingungen zeigen, werden in **Kapitel 3** und **4** Kobalt- und Eisen-dotierte TiO_2 -Bulkproben umfassend charakterisiert. Zur Darstellung der Proben wird das Sol-Gel-Verfahren verwendet, so dass auch bei geringen Dotierungsgraden homogene Proben erhalten werden.

Für die Weiterentwicklung der Spin-Elektronik ist die Miniaturisierung von Bauteilen ein wichtiges Ziel. Die Voraussetzung dafür sind nanoteilige magnetische Halbleiter mit anisotropen Kristallmorphologien. Entsprechend wird in **Kapitel 5** über die Herstellung und Dotierung von TiO_2 -Nanodrähten berichtet. Die Löslichkeit von Kobalt und Eisen und die magnetischen Eigenschaften der TiO_2 -Nanodrähten werden analog zu den Bulkproben untersucht.

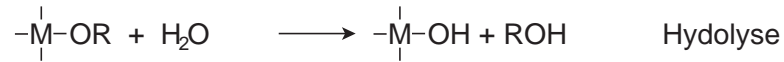
2 Methoden

2.1 Präparative Methoden

Das Sol-Gel-Verfahren [26, 27, 28] beruht auf der Umwandlung einer kolloidalen Lösung (Sol), in der die entsprechenden Partikel oder Makromoleküle dispergiert sind, in ein weitmaschiges dreidimensionales partiell mit Lösemittel durchsetztes Netzwerk (Gel). Entscheidend ist dabei, dass die „Partikel“ klein (im unteren nm-Bereich) genug sind und es so nicht zu der Bildung von Aggregaten im Sol kommen kann. Die Bildung des Gels erfolgt über Hydrolyse und Kondensations-Reaktionen (Abb.2.1). Verschiedene Faktoren, wie Änderungen des pH-Wertes, der Temperatur oder der Lösemittelkonzentration, können dabei die Bildung initiieren bzw. beeinflussen.

Als Ausgangsverbindungen kommen die verschiedensten Materialien in Frage. Es hat sich herausgestellt, dass sich Metall-Alkoxide besonders gut eignen, da sie in der Regel gut in organischen Lösemitteln löslich sind und eine nicht zu hohe Hydrolysebereitschaft zeigen.

Nachdem Ebelman [29] und Graham [30] schon im 19. Jahrhundert sich mit SiO_2 -Gelen beschäftigt haben, ist das Sol-Gel-Verfahren mittlerweile eine etablierte Synthesemethode der Materialwissenschaften. Die Vorteile dieses Verfahrens liegen in der Möglichkeit, auch bei komplexen Zusammensetzungen homogene Mischungen bei relativ niedrigen Temperaturen zu verwirklichen.



Kondensations-Reaktionen:

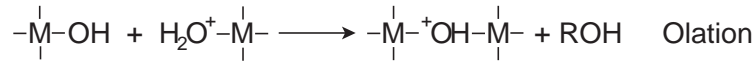
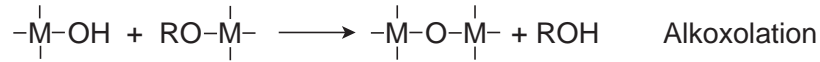
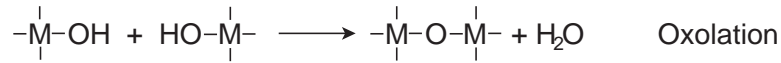
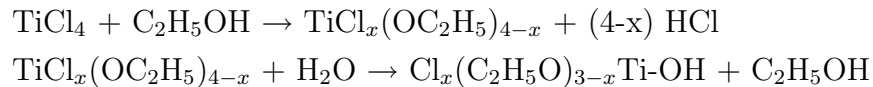


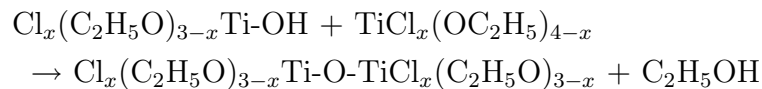
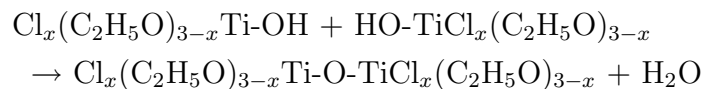
Abbildung 2.1: Hydrolyse und Kondensationsreaktionen während des Sol-Gel-Prozesses [27].

Für die Darstellung von TiO_2 , vor allem von nanoteiligen TiO_2 -Proben, über einen Sol-Gel-Prozess sind verschiedene Methoden bekannt. Die drei verbreitetsten Varianten werden im Folgenden kurz vorgestellt:

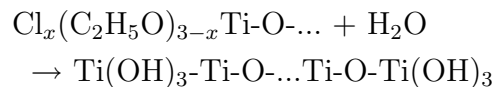
Darstellung aus TiCl_4 [31]:



Polymerisation:

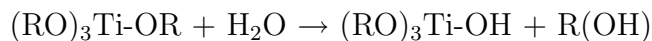


Hydrolyse:

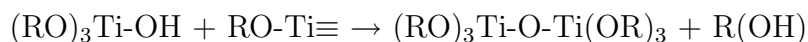
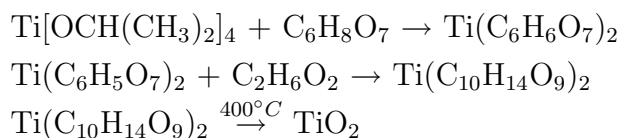


Darstellung aus Ti-Alkoxiden [32, 33]:

Hydrolyse:



Polymerisation:

**Darstellung über die Citrat-Methode [34]:****2.1.1 Synthese der Co- und Fe-dotierten TiO₂-Proben**

Bei der Darstellung der Co- und Fe-dotierten TiO₂-Proben über einen Sol-Gel-Prozess werden verschiedene Ausgangssubstanzen verwendet (Tab.2.1). Um eine Hydrolyse der Substanzen zu verhindern, erfolgt das Lagern und Einwiegen in einer Handschuhbox unter Argon. Die eigentliche Synthese lässt sich in drei Schritte gliedern: Herstellung des Sols, Herstellung des Gels und thermische Überführung.

Im ersten Schritt werden die Co- und Fe-Quellen in dem entsprechenden Lösemittel sorgfältig mittels einer KPG-Rührapparatur gelöst. Nach ca. 30 min wird eine Lösung des jeweiligen Ti-Alkoxides in einem entsprechenden Alkohol zugegeben (Tab.2.1).

Um die Bildung des Gels zu initiieren, werden einige Tropfen ammoniakalisches (pH9) bzw. salzsaures (pH3) Wasser (Millipore, 18.2 MΩ) zugegeben. Nach wenigen Sekunden kommt es zur Bildung eines blauen (Co) bzw. gelben (Fe) Gels. Das Gel wird bei 70°C unter Rückfluss und Rühren ca. 12 h

gealtert. Nach 12 h wird das Gel bei ca. 100°C getrocknet. Das so erhaltene sehr feinkörnige Material wird anschließend zu Pillen gepresst und bei 400°C bzw. 800°C in einem Carbolite Horizontal-Röhrenofen getempert. Die Temperaturbedingungen wurden so gewählt, dass sich bei 400°C das TiO₂-Polymorph Anatas bzw. bei 800°C Rutil bildet.

Zur Herstellung von reduzierten Proben wird ein Teil des Materials ein weiteres mal bei 350°C bzw. 750°C im Argon-7%H₂-Strom behandelt.

Tabelle 2.1: Ausgangssubstanzen

	Ti-Lieferant	Co- bzw. Fe-Lieferant	Lösemittel	Ref.
a) der Co_x: Ti_{1-x}O₂ Anatas- und Rutil-Reihe				
Co-Reihe 1	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	CoCl ₂ ·6H ₂ O	Ethanol	[35]
Co-Reihe 2	Ti[OC ₂ H ₅] ₄	Co(CH ₃ CO ₂) ₂ ·4H ₂ O	Ethanol	[35]
Co-Reihe 3	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	CoCl ₂ ·6H ₂ O	n-Butanol + n-Propanol = 1:1	[36]
b) der Fe_x: Ti_{1-x}O₂ Anatas- und Rutil-Reihe				
Fe-Reihe	Ti[OC ₂ H ₅] ₄	FeCl ₂ ·4H ₂ O	Ethanol	[37]
c) Variationen bei der Synthese der 3at.% Fe-dotierten Rutil-Proben				
3% Fe-1	Ti[OC ₂ H ₅] ₄	FeCl ₃ ·6H ₂ O	Ethanol	[37, 38]
3% Fe-2	Ti[OC ₂ H ₅] ₄	FeN ₃ O ₉ ·9H ₂ O	Ethanol	[39]
3% Fe-3	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	FeCl ₂ ·4H ₂ O	n-Butanol + n-Propanol = 1:1	[36]
3% Fe-4	Ti[OC ₂ H ₅] ₄	FeCl ₂ ·4H ₂ O	H ₂ O	[40]

Für die Synthese der TiO₂-Nanoproben werden zunächst ammoniakalische Co- und Fe-dotierte Gele wie oben beschrieben aus Ti[OCH(CH₃)₂]₄ und CoCl₂·6H₂O bzw. FeCl₂·4H₂O hergestellt. 1 g des entsprechenden Gels wird anschließend in 25 mL einer 10 M NaOH-Lösung gelöst und in einem 50 mL Teflon Gefäß gegeben. Die hydrothermale Reaktion erfolgt in einem Stahl-Autoklaven bei 160°C. Nach ca. 20 h lässt man den Autoklaven auf Raumtemperatur abkühlen. Das Produkt wird mit 0.1 M HNO₃, 1 N HCl und deionisiertem Wasser gewaschen und anschließend 3 h getrocknet.

2.2 Analytik

2.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenbeugungsuntersuchungen [41] wurden mit einem Siemens D5000 und einem Bruker D8 durchgeführt. Die Präparation der Pulverproben erfolgte auf Klebestreifen (Scotch-Tape) bzw. auf PMMA Probenträgern. Die Messbedingungen sind in Tabelle 2.2 aufgeführt. Die Gitterkonstanten wurden mittels LeBail-Anpassung mit Jana2000 [42] bestimmt.

Tabelle 2.2: Technische Daten der Röntgendiffraktometer.

	D5000	D8
Geometrie	Transmission	Reflektion
Strahlung	$\text{CuK}_{\alpha 1}$	CuK_{α} ; MoK_{α}
Generatorspannung	40 kV	40 kV; 50 kV
Generatorstrom	40 mA	40 mA; 30 mA
Schrittweite	0.0078	0.036; 0.008
Meßzeit pro Schritt	1.4 s	5.0 s; 4.0 s
Meßbereich	10-80 2Θ	10-80 2Θ ; 5-35 2Θ

2.2.2 Elektronenmikroskopie

Für die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen [43] der Bulkproben wurden Probenstücke in Epoxydharz eingebettet, einige mm heruntergeschliffen und anschliessend poliert. Die Messungen wurden an einem LEO 1530 (20 kV, Auflösung von ca. 1 μ) mit einem energiedispersiven Spektrometer durchgeführt.

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen der Nanoproben wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop LEO 1530 (6 kV), einem Transmissionselektronenmikroskop [44] Philips 420 TEM (120 kV) und einem hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop FEI Tecnai F30 ST HTME (300 kV) mit energiedispersivem Spektrometer durchgeführt. Dazu wurden kleine Mengen der Nanoproben mittels eines Ultraschallgerätes in Ethanol

dispergiert und auf kohlenstoffbedampfte Kupfernetze aufgebracht.

2.2.3 Elektronenstrahlmikrosonde

Bestimmungen der chemischen Zusammensetzung der Bulkproben erfolgte u.a. mit einer Jeol (JXA-8200) Elektronenstrahlmikrosonde [45], wahlweise mit einem wellenlängendispersiven (WDS) oder energiedispersiven (EDS) Spektrometer. Beschleunigungsspannung bzw. Strahlstrom betragen 15 kV bzw. 20 mA mit einem Strahldurchmesser von $< 0.5 \mu\text{m}$; für die Anregungsbirne ergab sich daraus ein Durchmesser von ca. $1 \mu\text{m}$.

Für die Anfertigungen der Elementverteilungskarten wurde ein Bereich von $200 \times 200 \mu\text{m}$ mit 100ms pro Pixel und einer Pixelgröße von $0.5 \mu\text{m}$ gemessen.

2.2.4 Differenzthermoanalysen

Im Bereich von 25°C bis 850°C mit einer Heizrate von $5^\circ\text{C}/\text{min}$ wurden an den pulverförmigen Bulkproben Differenzthermoanalysen (Netzsch 429 mit TG) durchgeführt [46].

2.2.5 Magnetische Untersuchungen

Das magnetische Verhalten der Proben wurde mit einem „superconducting quantum interference device“ (SQUID, Quantum Design MPMS-XL-5) bestimmt [47]. Dazu wurden die magnetischen Momente bei 300 K und 5 K in Abhängigkeit vom magnetischen Feld (40 bis -40 kOe) gemessen. Ferner wurden die magnetischen Momente bei 5 kOe in Abhängigkeit von der Temperatur (1.7-300 K) gemessen. Vorbereitend werden ca. 50 mg der Probe in einer handelsüblichen Gelatine-Kapsel eingewogen und mittig in einem Strohalm fixiert.

Die Elektronen-Paramagnetische Resonanz-Spektroskopie (EPR) Messungen [48] wurden an einem Bruker Elexsys E580-EPR-Spektrometer mit einem 4103TM-Resonator bei Raumtemperatur und einer Mikrowellenfrequenz von etwa 9.8 GHz (X-Band) durchgeführt. Dabei betrug die Modulationsamplitude 0.2 mT (peak-to-peak) und die Mikrowellenleistung 2 mW (20 dB Abschwächung). Es wurden jeweils 40 Spektren summiert, wobei das Feld in einem Bereich von 500 mT (zentriert bei 270 mT) variiert wurde. Die Zeitkonstante betrug 5.12 ms.

Die „x-ray magnetic circular dichroism“ (XMCD) -Messungen [49, 50, 51] erfolgten bei 1.6 Tesla an der Beamline PM-3, Bessy (Berlin).

2.2.6 Mößbauerspektroskopie

Die Mößbauerspektroskopie [52] der Pulverproben erfolgte an einem konventionellen Spektrometer mit einer $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ Quelle bei Raumtemperatur unter Konstant-Beschleunigungs-Bedingungen. Die Spektren wurden mit dem Mößbauer-Analyseprogramm Recoil 1.02 [53] angepasst. Die Isomeriever-schiebung wurde relativ zu den Werten von αFe bestimmt.

2.2.7 Software

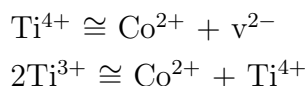
Auswertung und Darstellung der Messungen wurden mit dem Programm Origin 6.0 erstellt. Für die Auswertung der REM, TEM und HRTEM Bilder wurde das Programm ImageJ bzw. NIHImage des National Institute of Health (USA) verwendet.

3 Co:TiO₂

3.1 Einleitung

Mit den ersten Berichten über das ferromagnetische Verhalten von Co-dotierten TiO₂-Filmen bei Raumtemperatur [20, 21] erlangte das TiO₂-System, als mögliches Mitglied der „diluted magnetic oxides“, große Aufmerksamkeit. Bisherige Studien wandten eine Reihe unterschiedlicher Dünnschichtverfahren zur Herstellung von Co-dotierten TiO₂-Filmen an (Tab.3.1). Auffällig dabei ist, dass die experimentellen Daten der verschiedenen Studien stark streuen. Darüber hinaus ist bei den meisten Arbeiten unklar, ob die untersuchten Proben tatsächlich phasenrein sind. Es ist deshalb nicht zweifelsfrei gesichert, dass die gemessenen magnetischen Eigenschaften durch einen Kobalteinbau bestimmt werden und nicht von weiteren Phasen wie beispielsweise von metallischem Kobalt dominiert werden.

Geht man bei dem Einbau von Kobalt in TiO₂, ungeachtet der Modifikation, von einer normalen Substitutionsreaktion aus, ist diese aufgrund der Valenzunterschiede zwischen Ti⁴⁺ und Co²⁺ nicht ohne die Erzeugung von Sauerstoff-Leerstellen (v²⁻) bzw. das Vorhandensein von Ti³⁺ möglich:



Keine dieser Substitutionsreaktionen wurden in natürlichen Rutilen beobachtet. Es wurden lediglich höhere Gehalte an Fe³⁺ gemessen. In den ent-

sprechenden Proben fanden sich aber gleichzeitig erhöhte Gehalte an Nb⁵⁺ und Ta⁵⁺. Das Ladungsdefizit, das durch den Einbau von Fe³⁺ entsteht, wird somit in natürlichen Rutilen durch den Einbau von fünfwertigen Kationen ausgeglichen [54, 55]:



Ein zweiter Punkt, der bei dem Einbau von Kobalt in Anatas bzw. Rutil betrachtet werden muss, ist der Größenunterschied der Kationen. Der Ionenradius von Ti⁴⁺ beträgt nach Shannon [56] 61 pm. Co²⁺ (high-spin), besitzt einen Radius von 75 pm und ist somit um 23% größer als Ti⁴⁺. Typischerweise werden in Mischkristallreihen Ionenradiendifferenzen bis zu maximal 15% [57] beobachtet. Bei größeren Ionenradiendifferenzen erfolgt Substitution in der Regel nur in begrenztem Maße. Für Co²⁺ (low-spin) ergäbe sich zwar mit 65 pm eine geringere Ionenradiendifferenz, experimentell wurden jedoch meist Co²⁺ (high-spin) gefunden.

Die Substitution von Ti⁴⁺ durch Co³⁺ würde das Ladungsdefizit verringern. Allerdings ist Co³⁺ (low-spin) mit einem Ionenradius von 55 pm um 10% kleiner als Ti⁴⁺.

Aufgrund dieser Valenz- und Größenunterschiede ist die Substitution von Ti durch Co in TiO₂ deutlich erschwert. So sind dann auch, ungeachtet der zahlreichen Arbeiten über Co-dotierte TiO₂-Filme, grundlegende Fragen ungeklärt. Es scheint also sinnvoll, die Möglichkeit des Einbaus von Kobalt in Anatas bzw. Rutil zunächst an analytisch besser erfassbaren Bulkproben zu untersuchen.

Tabelle 3.1: Literaturüberblick zu den Co-dotierten TiO₂-Filmen.

	Co-Gehalt	Synthesebedingungen	μ_B/Co	elektronischer Zustand
MBE-und PLD-Filme				
Matasumoto et al. [20]	Anatas, x= 0.0-0.08	$P_{O_2} = 1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-6}$ Torr, 950-1000 K	0.32	Co ²⁺ /Co ³⁺ low-spin
Matasumoto et al. [21]	Rutil, x= 0.0-0.05	$P_{O_2} = 1 \cdot 10^{-6}$ Torr, 700°C	1.00	Co ²⁺ low-spin
Yanada et al. [58]	Anatas, x=0.0-0.1	$P_{O_2} = 1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-7}$ Torr, 600-800°C		
Murakami et al. [59]	Rutil, x=0.05	$P_{O_2} = 1 \cdot 10^{-6}$ Torr, 750°C		Co ²⁺ /Co ⁰
Kim et al. [60]	Anatas, x=0.04	$P_{O_2} = 1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-7}$ Torr, 600°C	≈ 1.7	Co ⁰
Kim et al. [61]	Anatas, x=0.04-0.1	$P_{O_2} = 1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-6}$ Torr, 650°C	≈ 1.55	Co ²⁺ high-spin
Li et al. [62]	Anatas, x=0.05	$P_{O_2} = 0.2$ mbar- Vakuum, 600-800°C	0.16	
OPA-MBE-Filme				
Chambers et al. [63]	Anatas, x=0.01-0.1	$P_{O_2} = 2 \cdot 0 \cdot 10^{-5}$ Torr, 300-750°C	1.26	Co ²⁺ low-spin
Kaspar et al. [64]	Anatas, x=0.01-0.04	$P_{O_2} = 1.5 \cdot 10^{-5}$ Torr, 550°C	2.6-3.1	Co ²⁺ /Co ³⁺ /Co ⁰
Reaktives Ko-Sputtern				
Park et al. [65]	Rutil, x=0.01-0.12	$P_{O_2} = 1 \cdot 10^{-4}$ Torr, 250-450°C	0.94	Co ²⁺ low-spin
Spray Pyrolyse				
Manivannan et al. [66]	Anatas, x=0.0-0.1	an der Luft, 500°C	paramagnetisch	

Torr ist keine SI-Einheit. Sie wird hier trotzdem verwendet, da sie in der Literatur der Dünnschichtsynthese fast ausschließlich verwendet wird (1 mbar = 0.751 Torr).

Stand der Forschung

Die ersten homogenen Co-dotierten ferromagnetischen TiO₂-Filme wurden mit der „Laser Molecular Beam Epitaxy“ (MBE) Methode hergestellt [20, 21]. Chambers et al. [63] zeigte, dass sich mit der „Oxygen Plasma Assisted Molecular Beam Epitaxy“ (OPA-MBE) Methode entsprechende Filme mit deutlich höheren magnetischen Momenten herstellen lassen. Beide Methoden haben gemeinsam, dass die Filme bei einem eher niedrigen Sauerstoffpartialdruck hergestellt wurden. Entsprechend ist die Bildung von Sauerstoff-Defekten möglich, was die Substitution von Ti⁴⁺ durch Co²⁺ unterstützt. Aber auch das Auftreten von metallischen Kobaltclustern kann nicht ausgeschlossen werden. Kim et al. [60] und Manivannan et al. [67] haben bei der Synthese von Co-dotierten TiO₂-Proben den Sauerstoffpartialdruck variiert. Sie konnten eine eindeutige Abhängigkeit zwischen den magnetischen Eigenschaften und dem Sauerstoffpartialdruck nachweisen. An der Luft hergestellte Proben sind paramagnetisch [67]. Diese werden bei weiterem Tempern unter reduzierenden Bedingungen ferromagnetisch. Filme, die bei $P_{O_2} = 1 \cdot 10^{-7}$ Torr hergestellt wurden, zeigen magnetische Momente von ca $2 \mu_B/\text{Co}$, die bei Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes auf $0.5 \mu_B/\text{Co}$ abfallen [60].

Um zu klären, ob die Bildung von metallischen Co-Clustern das ferromagnetische Verhalten hervorruft, wurden ausführliche Untersuchungen an Co-dotierten TiO₂-MBE-Filmen mittels Co „K-edge x-ray absorption near-edge structure“ (XANES), „extended x-ray absorption fine structure“ (EXAFS), „x-ray photoelectron spectroscopie“ (XPS) und „magnetic circular dichroismus“ (MCD) durchgeführt. Während in den Filmen von Murakami et al. [59] und Kim et al. [61] tatsächlich metallische Co-Cluster nachgewiesen wurden, zeigen die Filme von Yamada et al. [58] und Fukumura et al. [68] bei Kobaltgehalten bis 10% keinen Hinweis auf eine Kobaltsegregation. Allerdings verwendeten Yamada et al. [58] und Fukumura et al. [68] LaSrAlO₄ als Substrat, Murakami et al. [59] und Kim et al. [61] dagegen α -Al₂O₃ bzw. LaAlO₃. Da das Substrat durchaus einen entscheidenden Einfluß auf die Kristallinität und auf mechanische Spannungen der Filme hat, könnte dies auch das Auftreten bzw. Nichtauftreten der Co-Cluster erklären.

Wie oben erwähnt wurden an den Co-dotierten OPA-MBE-Filmen höhere magnetische Momente als an den MBE-Filmen gemessen (Tab.3.1). Das Vorhandensein von metallischen Kobalt-Clustern in den OPA-MBE-Filmen konnte mit Hilfe von XANES- und EXAFS-Messungen ausgeschlossen werden [69]. Stattdessen wurden an den Filmoberflächen Co-reiche TiO₂-Cluster gefunden, die als Verursacher des ferromagnetischen Verhaltens der Filme angenommen werden [70, 64].

Co-dotierte TiO₂-Filme, die aus kolloidalen Co²⁺-dotierten TiO₂- Nanokristallen unter aeroben Bedingung hergestellt wurden, zeigen ebenfalls trotz hoher Sauerstoffpartialdrücke ein ferromagnetisches Verhalten [71, 72]. Da auch keine Hinweise auf Co-reiche Cluster oder andere Co-Oxide gefunden wurden, gehen Bryan et al. [71] davon aus, dass in diesem Fall Co²⁺ homogen in Anatas eingebaut wurde.

Zur theoretischen Darstellung des Einbaus von Kobalt in Anatas bzw. Rutil wurden verschiedene Modelle entworfen, die die Substitution von Ti⁴⁺ durch Co²⁺ trotz des Ladungsdefizits erklären. Sullivan und Erwin [73] untersuchten den Zusammenhang zwischen dem Sauerstoffpartialdruck, der Art des Kobalteinbaus in TiO₂ und den magnetischen Momenten mit Hilfe von Dichtefunktionalrechnungen. Sie schließen aus ihren Ergebnissen, dass unter sauerstoffreichen Bedingungen Kobalt als Co⁴⁺ substitutional eingebaut wird. Unter sauerstoffarmen Bedingungen wird dagegen Kobalt als Co²⁺ auf den Zwischengitterplätzen eingebaut und die magnetischen Momente steigen auf über 1 μ_B /Co. Allerdings stehen diese Ergebnisse im Widerspruch zu den experimentellen Arbeiten. Co-dotierte TiO₂-Filme und -Nanopartikel, die unter sauerstoffreichen Bedingungen hergestellt wurden, zeigen keine Hinweise auf Co⁴⁺. Generell scheint das Vorliegen von Co⁴⁺ sehr unwahrscheinlich, da Co⁴⁺ eine schwer zu stabilisierende Spezies ist, die nur unter hohem experimentellen Aufwand, z.B. durch elektrochemische Deintercalation von M⁺ aus MCoO₂, darzustellen ist.

Der Einbau von Kobalt auf die Zwischengitterplätze von Anatas und Rutil wird auch von Geng et al. [74, 75] diskutiert. Sie berechnen eine Stabilisierung von interstitial eingebautem Kobalt durch gleichzeitigen substitutionalen Kobalteinbau. Die Struktur von LiFeO₂ lässt sich als aufgefüllte Anatas-

struktur beschreiben, wobei Lithium die leeren oktaedrischen Plätze (Zwischengitterplätze) besetzt. Die „oktaedrischen“ X-O Abständen von Anatas sind zwar kleiner als die Li-O Abstände verschiedener Verbindungen vom LiFeO₂-Typ (Tab. 3.2), für den Einbau von Kobalt aber durchaus groß genug. Es sind keine Strukturen bekannt, die sich auf eine „aufgefüllte“ Rutilstruktur zurückführen lassen. Lithium lässt sich bis zu max. 2at.% auf die Zwischengit-

Tabelle 3.2: *Aufgefüllte Anatasstrukturen sowie Größenabschätzungen der nicht besetzten „Oktaeder“-Lücken in Anatas und Rutil.*

Verbindung	Li-O [\AA]
LiFeO ₂ [76]	4 x 2.024 2 x 2.185
LiScO ₂ [77]	4 x 2.11 2 x 2.53
LiInO ₂ [78]	4 x 2.163 2 x 2.509
	X-O [\AA]
Anatas [79]	4 x 1.93 2 x 2.77
Rutil [80]	4 x 2.225 2 x 1,663

terplätze der Rutilstruktur einbauen [81]. Dagegen baut Anatas bis zu 4at.% Lithium ein [82]. Die Li-Oktaeder in der Rutilstruktur sind jeweils über zwei Flächen, die Li-Tetraeder über eine Fläche und eine Kante mit den nächsten Ti-Oktaedern verknüpft. Im Anatas sind dagegen die Li-Oktaeder über 8 Kanten, die Li-Tetraeder über zwei Flächen mit den nächsten Ti-Oktaedern verknüpft (Tab. 3.3). Nach der Pauling-Regel führt der Einbau von Lithium in Rutil zu einer weniger stabilen Verbindung als der Einbau in Anatas. Entsprechend lässt sich der Einbau von Kobalt auf die Zwischengitterplätze im Rutil ausschließen. Der Einbau von Kobalt auf die Zwischengitterplätze von Anatas erscheint demgegenüber prinzipiell möglich.

Tabelle 3.3: *Verknüpfung der [LiO₆]-Oktaeder bzw. [LiO₄]-Tetraeder.*

	[LiO ₆] [TiO ₆]	[LiO ₄] [TiO ₆]
Anatas	8 Kanten	2 Flächen
Rutil	2 Flächen	1 Fläche + 1 Kante

In der zitierten Literatur wurde die Bildung von Sauerstoffdefekten beim

Kobalteinbau nicht berücksichtigt. Jaffer et al. [83] konzentrieren sich, ausgehend von den Co-reichen TiO₂-Nanopartikeln, die in Co-dotierten OPA-MBE-Filmen [84] beobachtet wurden, auf die Berechnungen eines mit bis zu 40at.% Co-dotierten TiO₂-Systems. Dabei zeigen die substitutionalen Kobaltatome die Tendenz Cluster zu bilden, deren Stabilisierung über benachbarte Sauerstoffdefektstellen erfolgt. Das Vorhandensein von Sauerstoffdefektstellen stabilisiert ebenfalls die magnetische Ordnung des Systems. Wenn die resultierende Ladungsdifferenz über die Einführung von Leerstellen erfolgt, so ergibt sich bei 40at.% Co in TiO₂ die Zusammensetzung Co_{0.4}Ti_{0.6}O_{2-0.4}. Das entspricht der monoklinen Anosovit-Phase (Ti₃O₅). Ebenso soll die Substitution bei niedrigeren Kobaltgehalten von 10 bis 25at.% mit einer Phasenumwandlung von Anatas bzw. Rutil zu den Magnéli-Phasen (Ti_nO_{2n-1}, 4 ≤ n ≤ 9) [85] verbunden sein. Aus dem Vorhergehenden wird deutlich, dass keines der Modelle eine konsistente Begründung für die Substitution von Ti⁴⁺ durch größere Mengen Co²⁺ liefert.

Neben der Vielzahl an Arbeiten, die sich mit den magnetischen Eigenschaften Co-dotierter TiO₂-Filme beschäftigen, haben bisher nur zwei Gruppen Co-dotierte TiO₂-Pulverproben untersucht [86, 67]. Obwohl in beiden Arbeiten die Pulverproben mittels des Sol-Gel-Verfahrens hergestellt wurden, unterscheiden sich diese in ihren magnetischen Eigenschaften deutlich. An der Luft bei 220-450°C getemperte mit 6at.% dotierte Proben zeigen bei Soo et al. [86] ein ferromagnetisches Verhalten. Dagegen sind die unter analogen Bedingungen hergestellten Co_{0.1}Ti_{0.9}O_{2-δ}-Proben von Manivannan et al. [67] paramagnetisch. Erst nach weiterem Tempern unter reduzierenden Bedingungen wurde bei diesen Proben Ferromagnetismus beobachtet. Da in beiden Arbeiten mittels Röntgendiffraktion weitere Co-Oxide neben Anatas ausgeschlossen wurden, wird von einem vollständigen Kobalteinbau ausgegangen. Dabei wird angenommen, dass die Ladungsdifferenz, die sich bei der Substitution von Ti⁴⁺ durch Co²⁺ ergibt, durch Sauerstoffdefekte ausgeglichen wird [67]. Dann sollte allerdings, wie schon angesprochen, bei Co ≥ 10at.% eine Phasenumwandlung von Anatas zu der triklinen Magnéli-Phase beobachtet werden. Diese Phasenumwandlung wurde jedoch nicht beschrieben.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, den möglichen Einbau von Kobalt in die TiO₂-Modifikationen Anatas und Rutil zu untersuchen und deren magnetische Eigenschaften zu charakterisieren. Mit Hilfe von drei Versuchsreihen soll der Einfluss der Ausgangssubstanzen, des pH-Wertes, der Sintertemperatur und der Sauerstoff-Fugazität auf den Einbau bzw. die magnetischen Eigenschaften gezeigt werden. Um auch bei geringen Dotierungsgraden und Sintertemperaturen homogene Proben zu erhalten, wird zur Synthese die Sol-Gel-Methode angewandt (siehe Kapitel 2.1).

Ausgangssubstanzen:

Die drei Reihen unterscheiden sich in den verwendeten Ausgangssubstanzen (Tab.3.4). Der Kobaltgehalt variiert von 1at.% bis 30at.%.

Tabelle 3.4: Ausgangssubstanzen der drei Co_x: Ti_{1-x}O₂-Reihen

	Ti-Lieferant	Co-Lieferant	Lösemittel	Ref.
Reihe 1	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	CoCl ₂ ·6H ₂ O	Ethanol	[35]
Reihe 2	Ti[OC ₂ H ₅] ₄	Co(CH ₃ CO ₂) ₂ ·4H ₂ O	Ethanol	[35]
Reihe 3	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	CoCl ₂ ·6H ₂ O	n-Butanol + n-Propanol = 1:1	[36]

pH-Wert:

Ein weiterer Parameter, der die Eigenschaften des Produktes beeinflussen kann, ist der pH-Wert [87, 40, 37]. Um den Einfluss des pH-Wertes auf den Kobalteinbau zu untersuchen, erfolgt die Synthese jeder Probenzusammensetzung bei einem pH-Wert von 3 und 9.

Sintertemperatur:

Vorversuche haben gezeigt, dass bei einer Sintertemperatur von 400°C in Gegenwart von Kobaltionen reine Anatase bzw. bei 800°C reine Rutil erhalten werden. Entsprechend werden die Proben bei 400°C bzw. 800°C 72 h an der Luft getempert. Um weitere Informationen über den Einfluss von Kobalt auf den Anatas-Rutil-Phasenübergang zu erhalten, werden einige ausgewählte Proben zusätzlich bei 500°C und 700°C getempert.

Sauerstoff-Fugazität:

Da es einige Hinweise auf einen Zusammenhang zwischen der Sauerstoff-Fugazität und den magnetische Eigenschaften von Co-dotierten TiO₂- Phasen gibt [67, 88], wird ein Teil jeder Probe 24 h unter Argon-7%H₂ reduziert. Die Anatas-Proben bei 350°C, die Rutil-Proben bei 750°C.

Analytische Methoden:

Die magnetischen Eigenschaften werden mit einer „superconducting quantum interference device“ (SQUID) bestimmt. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit lassen sich auch sehr schwache magnetische Effekte sichtbar machen. Die Phasenbeziehungen in Abhängigkeit von Temperatur und Kobaltgehalt werden mit Hilfe der Röntgenpulverbeugung und Differenzthermoanalyse untersucht. Allerdings ist die Detektion gerade von kleinen Mengen einer Phase beschränkt. Reflexe von Phasen, die unter 5gew.% der Probe ausmachen, können gegebenenfalls nicht mit der Röntgenpulverbeugung aufgelöst werden. Da andererseits auch kleine Mengen einer Phase die magnetischen Eigenschaften stark beeinflussen können, werden weitere sensitive Methoden wie Rasterelektronenmikroskopie, Mikrosondenanalytik und Elektronen-Paramagnetische Resonanzspektroskopie (EPR) zur Untersuchung hinzugezogen.

Im Laufe der Untersuchungen hat sich herausgestellt, dass sich die drei Probenreihen nicht wesentlich in ihren Eigenschaften unterscheiden. Es gibt keinen Einfluss der verschiedenen Ausgangssubstanzen auf den Kobalteinbau und die magnetischen Eigenschaften. Auch zeigt sich keine nennenswerte pH-Abhängigkeit. Ausschließlich die magnetischen Eigenschaften der bei 350°C reduzierten Proben weisen eine gewisse Synthesen- und pH-Anhängigkeit auf. Aus diesem Grund, werden im Folgenden die Untersuchungsergebnisse am Beispiel der Probenreihe 1 bei pH 3 diskutiert. Die Details der Ergebnisse der Probenreihen 2 und 3 sind im Anhang 7.5-7.12 aufgeführt.

3.2 Röntgenographische Untersuchungen der Löslichkeit von Kobalt in Anatas bzw. Rutil

Anatas, Brookit und Rutil sind die drei natürlich vorkommenden Polymorphe von TiO₂, wobei Rutil die thermodynamisch stabile Phase ist. Im Temperaturbereich von 200-700°C tritt Anatas als metastabile TiO₂-Phase auf [89], bei höheren Temperaturen erfolgt die Umwandlung zu Rutil. Die Übergangstemperatur hängt von einer Vielzahl von Faktoren ab (Ausgangssubstanzen, Partikelgröße usw.). Unter reduzierenden Bedingungen geht Rutil in die trikline Magnéli-Phase (Ti_nO_{2n-1}, 4 ≤ n ≤ 9) [85] über und bei weiterem Reduzieren entsteht der monokline Anosovit (Ti₃O₅) [90]. Eine Phasenumwandlung von Anatas unter reduzierenden Bedingungen ist bis jetzt nicht beschrieben worden. Es ist aber anzunehmen, dass auch Anatas bei entsprechenden Bedingungen in die Magnéli-Phasen übergeht. Nach dem CoO-TiO₂-Phasendiagramm von Brežný et al. [91] ist für niedrige Kobaltgehalte bei T < 1140°C der Ilmenit CoTiO₃ neben Rutil stabil. Die Phasenbeziehungen unterhalb 1000°C wurden bisher wenig untersucht. Inagaki et al. [92] berichtet, dass im kobaltreichen Phasenbereich bei T < 800°C der Spinell Co₂TiO₄ in CoTiO₃ + Co₃O₄ übergeht. Im Co-O-System liegt der Stabilitätsbereich für Co₃O₄ zwischen 200°C und 900°C [93].

Um die Löslichkeit von Kobalt in TiO₂ zu ermitteln, wurden Proben mit Kobaltgehalten von 0 bis 30at.% hergestellt und bei 400°C bzw. 800°C für 72 h an der Luft getempert. Ein Teil der Proben wurde anschließend 24 h unter reduzierenden Bedingungen (Argon + 7% H₂) bei 350°C bzw. 750°C getempert. Die Co_x : Ti_{x-1}O₂ Mischungsreihen wurden nach dem Tempern röntgenographisch untersucht.

Bei 400°C getemperte Proben:

In den Proben, die bei 400°C getempert wurden ist Anatas die einzige beobachtete TiO₂-Modifikation (Abb. 3.1.a). Bei Dotierungen von $\geq 6\text{at.}\%$ treten neben dem Anatas weitere Reflexe auf, die sich eindeutig dem Kobaltoxid Co₃O₄ zuordnen lassen. Proben mit 2at.% und 4at.% Kobalt zeigen ausschließlich das Beugungsbild von reinem Anatas. Es ist aber nicht auszuschließen, dass auch in den niedrig dotierten Proben Co₃O₄ in geringen Mengen unterhalb der Nachweisgrenze auftritt. Vor allem das Überlagern des intensitätsstarken (311) Reflexes von Co₃O₄ durch den Anatasreflex (103) erschwert die Identifikation von geringen Mengen Co₃O₄.

Nach dem Reduzieren sind röntgenographisch keine Veränderungen zu erkennen (Abb. 3.1.b). Die Proben mit 2at.% und 4at.% Kobalt zeigen neben Anatas keine weiteren Reflexe. Ab 6at.% Kobalt tritt neben Anatas metallisches hexagonales Kobalt auf. Da auch geringe Mengen an kubischem Kobalt als dritte Phase nicht auszuschließen sind, wurde eine reine Kobaltprobe hergestellt und derselben thermischen Behandlung unterzogen. Das Röntgendiffraktogramm (Abb.3.2) dieser Probe zeigt nun eindeutig neben den Reflexen der hexagonalen auch die Reflexe der kubischen Phase.

Bei 800°C getemperte Proben:

In allen bei 800°C getemperten Proben ist ausschließlich die TiO₂-Modifikation Rutil zu erkennen (Abb. 3.1.c). Allerdings wird schon bei 2at.% Kobalt das Auftreten von CoTiO₃ neben Rutil beobachtet.

Nach Reduktion im Argon-7%H₂-Strom bei 750°C ist CoTiO₃ nicht mehr vorhanden. Ab 4% Kobalt wird stattdessen metallisches kubisches Kobalt neben Rutil beobachtet (Abb. 3.1.d).

Gitterkonstanten:

Die Gitterkonstanten von Rutil bleiben trotz Zunahme des Kobaltgehaltes) unverändert (Abb. 3.3.a-b. Beim Anatas nimmt die Gitterkonstante c geringfügig ab (Abb. 3.4.b). Der Ionenradius von Ti^{4+} beträgt 61 pm (nach Shannon). Co^{2+} low-spin hat einen Radius von 65 pm, Co^{2+} high-spin einen Radius von 75 pm. Die Substitution von Ti^{4+} durch Co^{2+} sollte also eigentlich nach der Vegarschen Regel mit einer Expansion von a und b oder c verbunden sein. Co^{3+} low-spin ist mit einem Radius von 55 pm um 10% kleiner als Ti^{4+} . Die Substitution durch Co^{3+} sollte also zu einer deutlicheren Abnahme von c führen. Der geringe Einfluss der Kobaltgehalte auf die Gitterkonstanten deutet auf keinen bzw. nur geringen Einbau von Co^{2+} in Rutil bzw. Anatas hin. Die reduzierten Anatas- und Rutil-Proben verhalten sich jeweils analog.

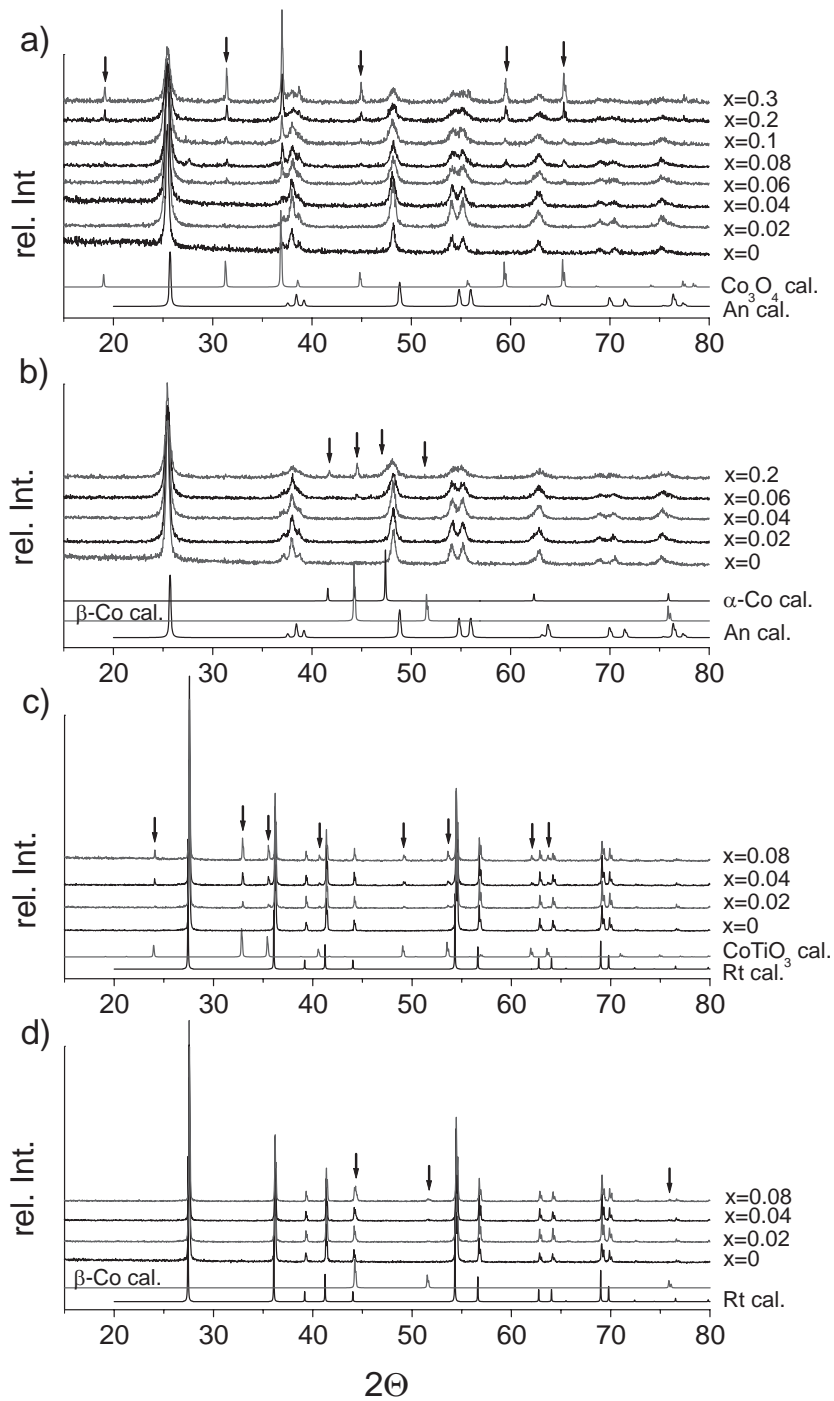


Abbildung 3.1: Röntgendiffraktogramme der Probenreihe 1-pH3 getempert bei a) 400°C, c) 800°C an der Luft, b) 350°C und d) 750°C unter Argon-7 %H₂; die Pfeile markieren jeweils die Reflexlagen der zusätzlichen Phasen ($x=n_{\text{Co}}/(n_{\text{Co}}+n_{\text{Ti}})$).

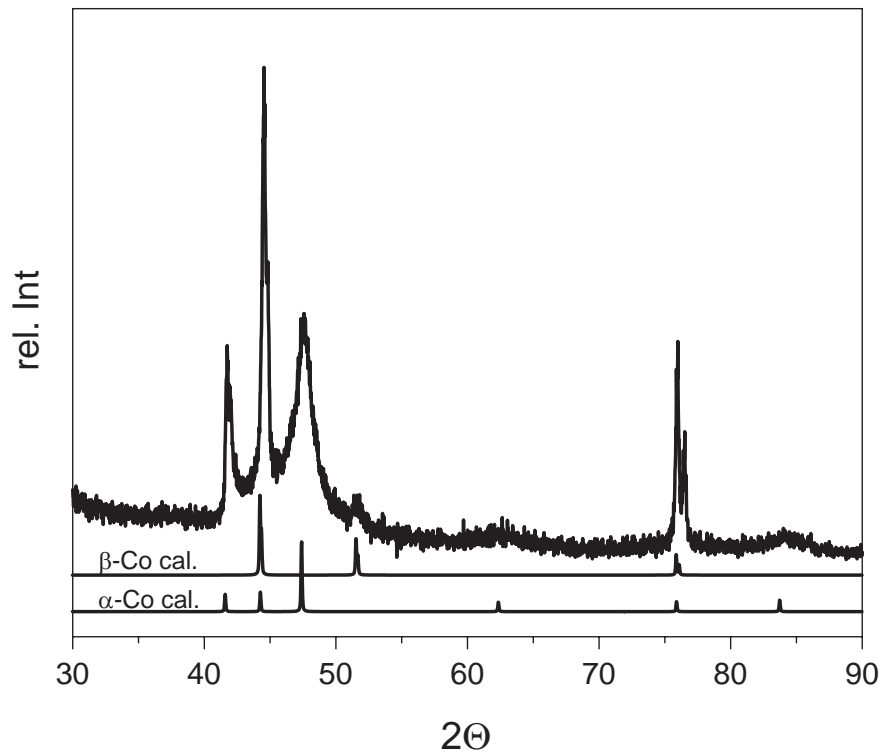


Abbildung 3.2: Röntgendiffraktogramme der bei 350°C unter Argon-7%H₂ getemperten Kobaltprobe.

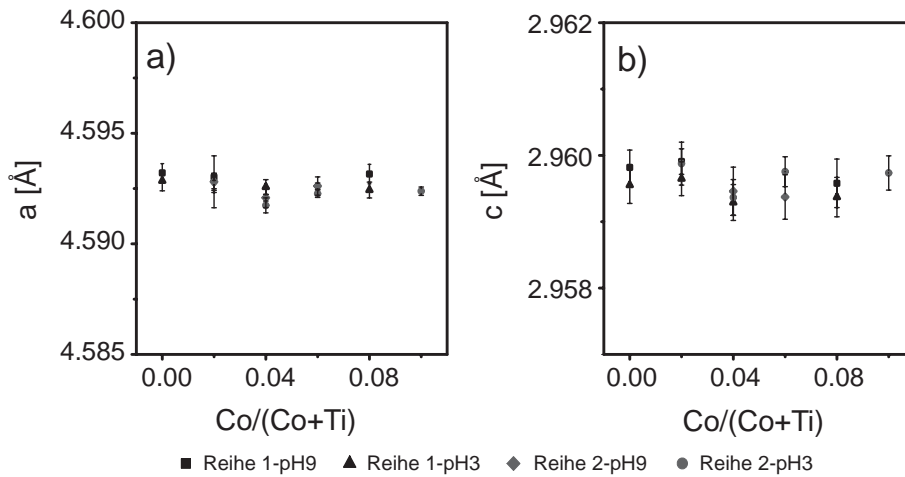


Abbildung 3.3: Abhängigkeit der Gitterkonstante a) a und b) c verschiedener Rutilproben vom Kobaltgehalt. Die Fehlerbalken entsprechen dem Signifikanzkriterium von $\pm 3\sigma$.

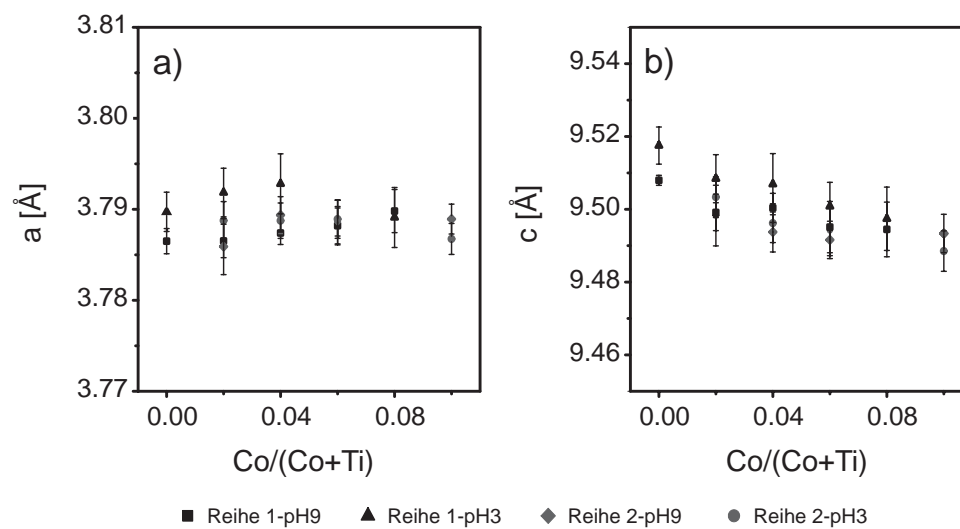


Abbildung 3.4: Abhängigkeit der Gitterkonstante a) a und b) c verschiedener Anatasproben vom Kobaltgehalt. Die Fehlerbalken entsprechen dem Signifikanzkriterium von $\pm 3\sigma$.

3.3 Morphologie und chemische Zusammensetzung der Co_x:Ti_{1-x}O₂-Reihe

An ausgewählten Proben wurde die Morphologie und die chemische Zusammensetzung mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM), energie-dispersiver Röntgenspektroskopie (EDS) und Elektronenstrahlmikrosonde (EMS) untersucht. Die Proben wurden dazu in Epoxydharz eingebettet, mehrere mm herunter geschliffen und poliert. Diese Art der Probenvorbereitung stellt sicher, dass bei den Messungen die innere Zusammensetzung einzelner Kristalle bestimmt wird und die Elementverhältnisse nicht durch anhaftende, eventuell kobaltreiche Partikel verfälscht werden.

Bei 400°C getemperte Proben:

Die REM-Untersuchungen zeigen ein brekziöses ¹ Gefüge aus grobkörnigen, eckigen Kristallen, die von einer feinkörnigeren porösen Matrix umgeben sind (Abb.3.5.a-d). Die Kristalle sind relativ homogen, weisen aber vereinzelt helle, sehr kleine (<10 μm) Einschlüsse auf (Abb.3.5.b). Die Matrix besteht aus kleineren, eckigen Kristallen und Rissen, die teilweise mit hellem Material gefüllt sind. Die Anzahl und Größe der Einschlüsse und Risse nehmen mit steigendem Kobaltgehalt zu. Im homogenen Bereich der mit 4at.% Kobalt dotierten Proben wurden zwischen 3.1 und 3.5at.% Kobalt gemessen (Tab.3.5.a). Mit steigender Dotierung nehmen die Kobaltgehalte der homogenen Bereiche nur geringfügig zu. In einer 10%-Probe wurden zum Beispiel 6.7at.% Kobalt gemessen. Die heterogenen und vor allem die rissreichen Bereiche zeigen dagegen deutlich höhere Kobaltgehalte von 16 bzw. 38at.% Kobalt. Die EMS-Messungen bestätigen den Trend in der Kobaltverteilung, allerdings streuen die Messungen der Kobaltgehalte stärker und sind teilweise höher als die EDS-Messungen. Die kleinen Co-reichen Einschlüsse sind mit der Mikrosonde deutlich schlechter zu erkennen. Daher ist nicht auszuschließen, dass es sich bei den EMS-Messungen um Mischanalysen zwischen Matrix und Co-reichen Einschlüssen handelt.

¹Def. brekziös: verkittete, kantige Kristallbruchstücke

Zur Klärung ob in den Rissbereichen und in den Einschlüssen eine Kobaltanreicherung stattgefunden hat, wurden von einer 6%- und 4%-Probe Elementverteilungskarten mit der EMS angefertigt (Abb. 3.6.a-d). In beiden Proben zeigen die Kristalle sehr geringe Kobaltgehalte, während in den Rissen Bereiche mit mittleren bis hohen Gehalten auftreten (Abb. 3.6.b und 3.6.d).

Bei 800°C getemperte Proben:

Die 800°C-Proben zeigen ein ähnliches Gefüge wie die 400°C-Proben mit großen kantigen Kristallen in einer feinkörnigeren Grundmatrix. Allerdings finden sich deutlich weniger Risse in der Matrix, dafür sind die hellgrauen Kristalle stark von kleinen ($<2 \mu\text{m}$) hellen Einschlüssen (Abb.3.5.e-f) durchsetzt. Die homogenen Bereiche einer 4%- bzw. 8%-Probe enthalten 1.4 bzw. 2.9at.% Kobalt (Tab.3.5.b). Der Hauptanteil des Kobalts befindet sich in den einschlussreichen Bereichen mit bis zu 20at.% Kobalt. Bei den Einschlüssen scheint es sich also um eine Co-reichere Phase zu handeln.

Der Hauptunterschied zwischen den bei 400°C und bei 800°C getemperten Proben liegt in der Verteilung des Kobalts. Bei 400°C befinden sich ca. 4at.% Kobalt in den Anataskörnern und bis zu 30at.% in den Einschlüssen und Rissen. Im Fall der homogenen Anataskörner kann allerdings nicht eindeutig zwischen einem Einbau von Kobalt oder der Bildung von CoO_x Kristalliten in Anatas unterschieden werden. Bei 800°C konzentriert sich dagegen fast der gesamte Kobaltanteil in den Einschlüssen. Da das Auftreten dieser Co-reichen Einschlüsse mit der Phasenumwandlung von Anatas zu Rutil einhergeht, handelt es sich wahrscheinlich um eine Entmischung, die auf eine geringere Löslichkeit von Kobalt in Rutil hinweist. Dies wird durch den sehr geringen Kobaltgehalt in den homogenen Rutil-Bereichen bestätigt.

Das Gefüge und die Eisenverteilung der reduzierten Proben entspricht dem der nichtreduzierten Proben (siehe Tabelle 7.2 im Anhang).

Tabelle 3.5: Co-Anteil ($x=n_{Co}/(n_{Co}+n_{Ti})$) der bei 400°C (a) und bei 800°C (b) getemperten Proben, bestimmt aus den EDS- (REM) und WDS- Messungen (ESM)

x	homogener Bereich		Risse		Bereich mit Einschlüssen	
	EDS	WDS	EDS	WDS	EDS	WDS
a) 400°C						
x= 0.04	0.035-0.031	0.043-0.036	0.037-0.032	0.08-0.033	0.127-0.028	-
x= 0.06	0.047	0.07-0.048	0.162-0.116	0.247-0.103	0.063-0.049	0.07-0.051
x= 0.1	0.067-0.048	0.079-0.058	0.381-0.079	0.123-0.067	-	-
b) 800°C						
x= 0.04	0.014	0.039-0.024	-	0.063-0.018	0.203-0.045	0.123-0.067
x= 0.08	0.029	0.088-0.064	-	0.087-0.041	0.228-0.042	-

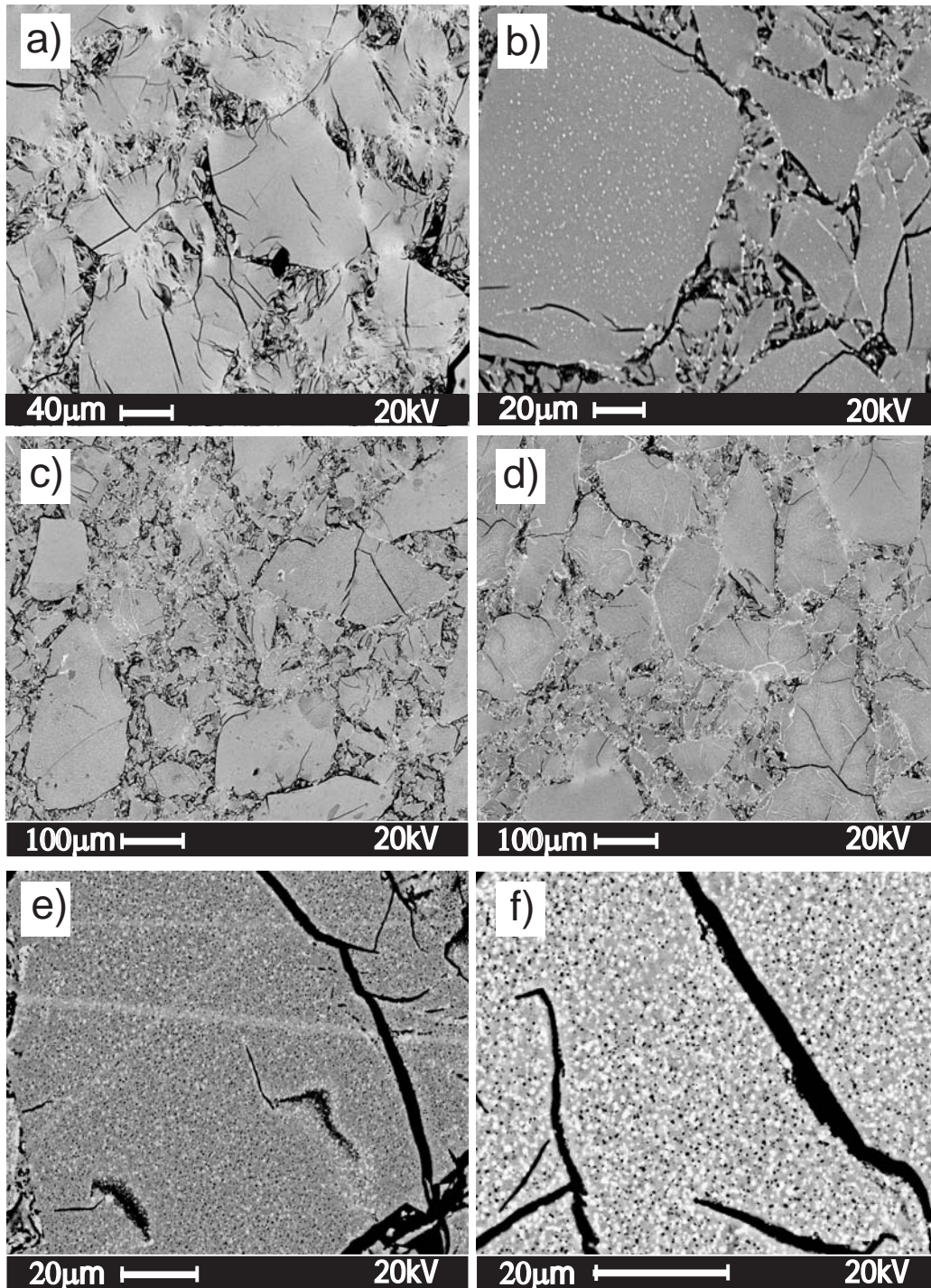


Abbildung 3.5: REM-Bilder von TiO₂-Proben mit 4at.% Co (a,b), 6at.% Co (c), 10at.% Co (d) nach Tempern bei 400°C und 4at.% Co (e), 10at.% Co (f) nach Tempern bei 800°C.

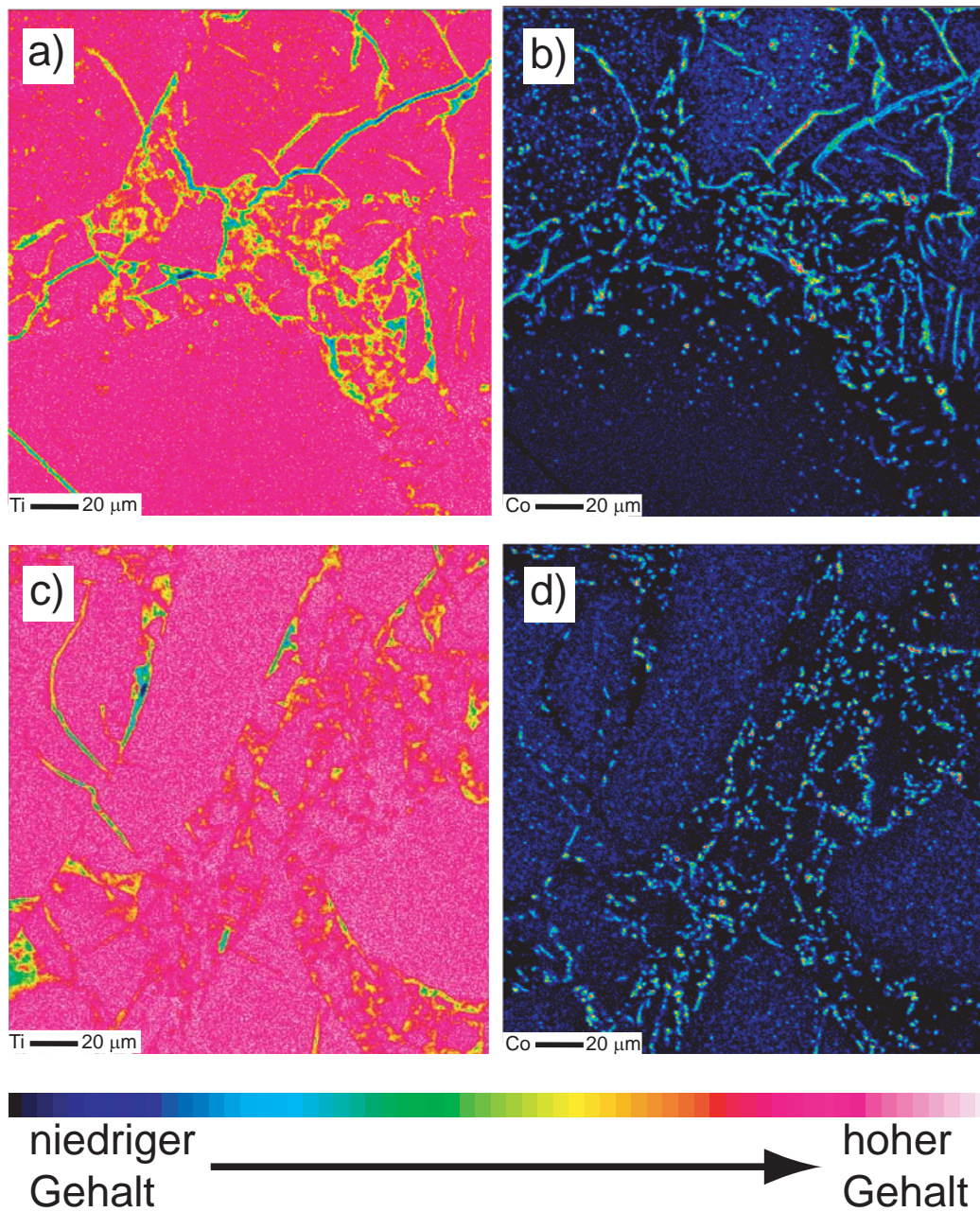


Abbildung 3.6: Elementkarte von a) Ti und b) Co in einer 4at.% Kobalt, c) Ti und d) Co in einer 6at.% Kobalt Anatase-Probe (400°C).

3.4 Differenzthermoanalyse der Co_x:Ti_{1-x}O₂-Reihe

Als metastabile TiO₂-Modifikation besitzt Anatas kein Stabilitätsfeld. Dementsprechend ist der monotropen Anatas-Rutil-Phasenumwandlung keine charakteristische Übergangstemperatur zuzuordnen. Die in der Literatur beschriebenen Phasenübergangstemperaturen variieren in Abhängigkeit von den Synthesebedingungen von 400°C bis 1000°C [89, 94]. Untersuchungen haben gezeigt, dass neben der Synthesebedingungen auch die Partikelgröße und der Einbau von Fremdionen die Kinetik des Anatas-Rutil-Phasenüberganges beeinflussen [95, 96, 97, 98, 99]. Barakat et al. [100] berichtet eine Verschiebung der Anatas-Rutil Umwandlung in Co-dotierten TiO₂-Nanopartikeln mit steigenden Kobaltgehalten zu niedrigeren Temperaturen. Gleichzeitig kommt es zu einer Verringerung der Aktivierungsenergie, was die Umwandlung bei niedrigeren Temperaturen begünstigt. Allerdings muss angemerkt werden, dass es sich hier um Untersuchungen an Nanopartikeln handelt, deren geringe Größe ebenfalls die Kinetik der Phasenumwandlung beeinflusst [95, 96, 101, 102]. Die Untersuchungen von Barakat et al. [100] lassen sich somit nur bedingt auf das allgemeine Co:TiO₂-System übertragen.

Um den Einfluss von Kobalt auf die Anatas-Rutil-Transformation in den Bulkproben zu untersuchen, wurden an allen drei Probenreihen Differenzthermoanalysen (DTA) durchgeführt.

Die DTA-Kurven der Anatas-Proben zeigen wenig ausgeprägte, breite Effekte (Abb.3.7 und 3.8). Die Kurven der undotierten Proben steigen kontinuierlich an bis 800°C (Abb.3.7). Es kann kein definierter Phasenübergang zugeordnet werden. In Anwesenheit von Kobalt treten in allen Proben jeweils zwei endotherme Effekte auf. Der erste endotherme Effekt ist allerdings zum Teil nur sehr schwach ausgeprägt. Vergleicht man alle Messungen, so zeigen sich folgende Trends:

- Mit steigenden Kobaltgehalten verschieben sich die Maxima zu niedrigeren Temperaturen.
- Mit steigenden Kobaltgehalten verringert sich die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Effekten.

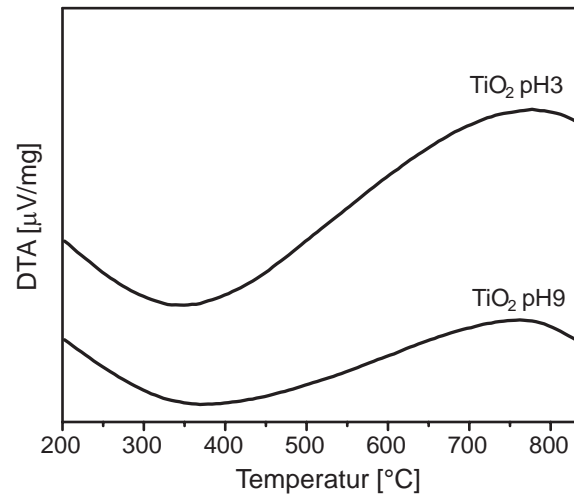


Abbildung 3.7: DTA-Messung der undotierten TiO₂-Proben.

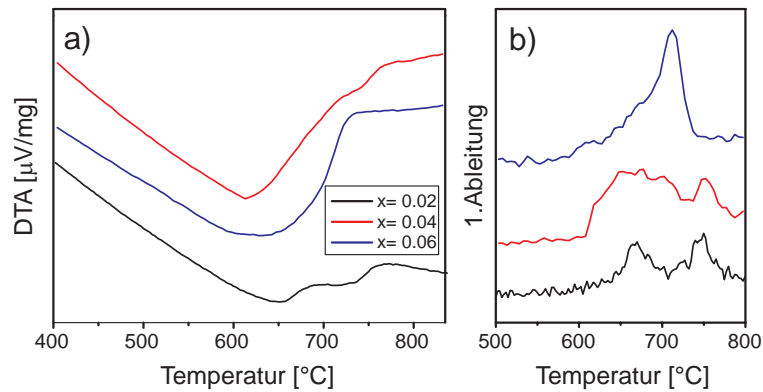


Abbildung 3.8: DTA-Messung (a) und 1. Ableitung der DTA-Kurven (b) der Probenreihe 1-pH3 Co_x:Ti_{1-x}O₂ mit x=0.02 bis 0.06.

Um die beobachteten Effekte der DTA-Messungen zu charakterisieren, wurden systematisch Anatasproben mit jeweils 2, 4 und 6at.% Kobalt bei dementsprechenden Temperaturen getempert und anschließend abgeschreckt. Das Röntgendiffraktogramm der 2% Kobalt-Probe (Abb.3.9.a) zeigt bei 700°C die Reflexe von Rutil, CoTiO₃ und Anatas. Im Gegensatz dazu zeigen die röntgenographischen Untersuchungen einer 4%-Probe bei 700°C keine Reflexe von Anatas. Es treten lediglich die Reflexe von Rutil und CoTiO₃ auf (Abb.3.9.b). Der Übergang von Anatas zu Rutil + CoTiO₃ wandert also mit steigenden Kobaltgehalten zu niedrigeren Temperaturen. Entsprechend besteht die bei 650°C getemperte 6%-Probe nur aus Rutil und CoTiO₃ (Abb.3.9.c).

Vergleicht man die Ergebnisse der Phasenanalyse mit den DTA-Messungen, so kann der erste Effekt eindeutig dem Phasenübergang Anatas → Rutil + CoTiO₃ bzw. Anatas + Co₃O₄ → Rutil + CoTiO₃ zugeordnet werden. Dieser verschiebt sich in Analogie zu den Ergebnissen von Barakat et al. [100] mit steigenden Kobaltgehalten zu niedrigeren Temperaturen. Im Temperaturbereich des zweiten Effektes zwischen 700°C und 800°C lassen sich keine strukturellen Veränderung beobachten. Geht man davon aus, dass Anatas geringe Mengen an Kobalt einbaut, dann muss der Phasenübergang zu Rutil mit einer Entmischung von CoTiO₃ verbunden sein. Es ist vorstellbar, dass diese Entmischung aufgrund einer kinetischen Verzögerung bis 800°C anhält und den zweiten Effekt hervorruft. Eine weitere Erklärung des zweiten Effektes wäre eine temperaturabhängige Änderung der CoTiO₃-Zusammensetzung. Die Existenz einer stabilen Co₂O₃-Phase ist nicht gesichert, allerdings ist eine zumindest eingeschränkte Mischkristallbildung der Form Co_xTi_{1-x}O₃ vorstellbar.

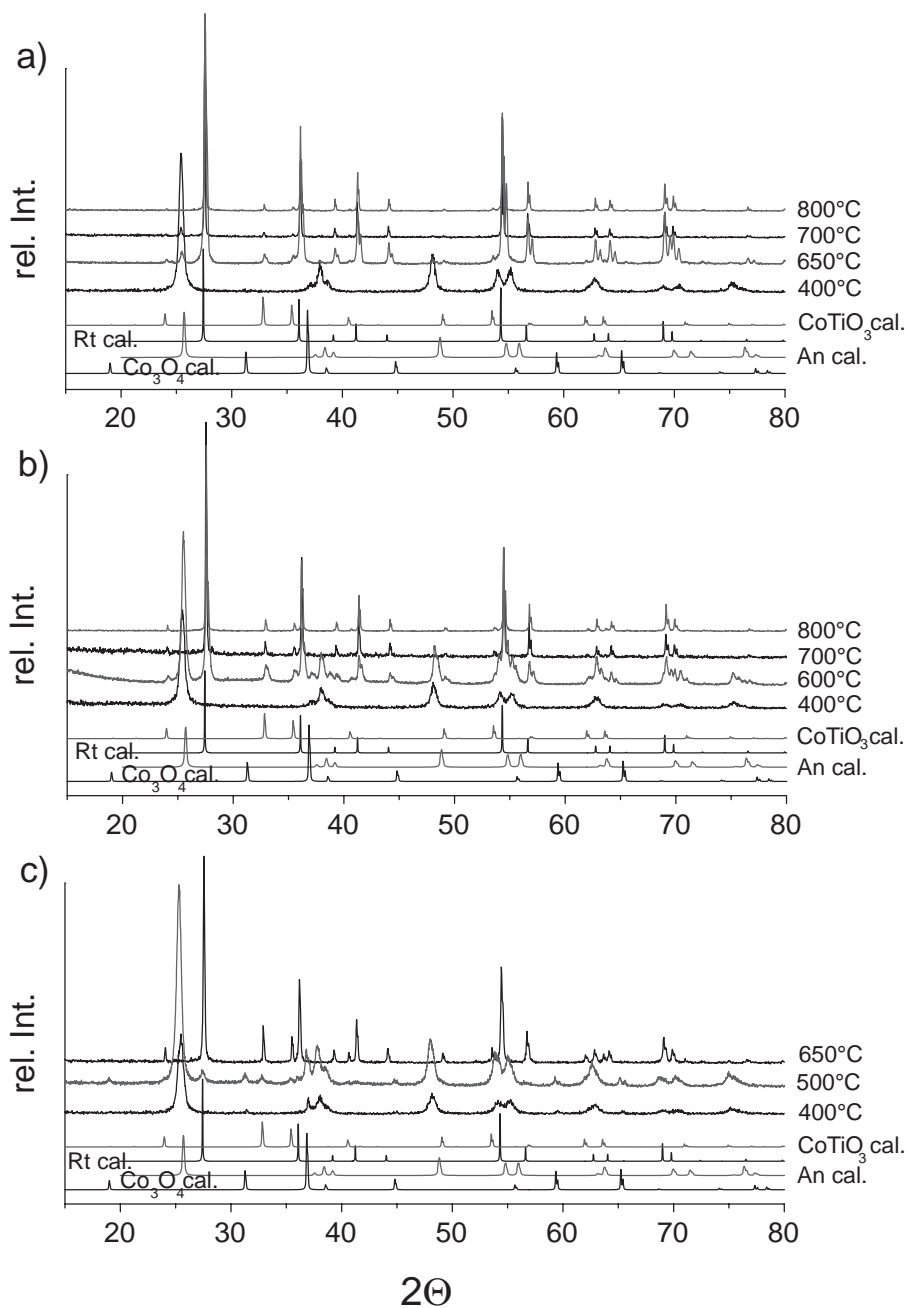


Abbildung 3.9: Röntgendiffraktogramm der Probenreihe 1-pH3 mit Kobaltgehalten von a) $x = 0.02$, b) $x = 0.04$ und c) $x = 0.06$ getempert bei 400°C-800°C ($x = n_{Co} / (n_{Co} + n_{Ti})$).

3.5 Magnetische Eigenschaften der Co_x:Ti_{1-x}O₂-Reihe

Stöchiometrisch zusammengesetzter Anatas und Rutil sind diamagnetisch. Geringe Sauerstoffdefekte der TiO₂-Proben bewirken einen Van Vleck Paramagnetismus [103, 104, 105]. Die beiden Oxide Co₃O₄ und CoTiO₃ sind antiferromagnetisch mit einer Neel-Temperatur von 33 K [106, 107] bzw. 38 K [108, 34]. Metallisches Kobalt ist ferromagnetisch mit einer Curie-Temperatur von 1388 K [109].

Bei 400°C getemperte Proben:

Alle Proben, die bei 400°C getempert wurden, zeigen unabhängig von den Synthesebedingungen bei 300 K und 5 K ein paramagnetisches Verhalten (Abb.3.10). Da sich die drei Probenreihen in ihrem magnetischen Verhalten kaum unterscheiden, werden die Eigenschaften am Beispiel der Reihe 1 diskutiert. Die Magnetisierung ist reversibel und die magnetischen Momente (μ_B/Co) nehmen mit steigenden Kobaltgehalten ab.

Der antiferromagnetische Beitrag, der bei > 6at.% Kobalt auftretenden Co₃O₄-Phase wird erst bei sehr hohen Kobaltgehalten sichtbar. So ist in den temperaturabhängigen Messungen der magnetischen Momente (Abb.3.11) erst bei 30% Kobalt der antiferromagnetische Übergang der Phase Co₃O₄ (Abb.3.11.b) bei 33 K zu beobachten.

Die $1/\chi$ -Werte ² (Abb.3.12) zeigen in Abhängigkeit von der Temperatur für alle Proben im Bereich 30-300 K ein Curie-Weiss Verhalten: $\chi=C/(T-\Theta)$. Die paramagnetische Curie-Temperatur Θ liegt für niedrige Kobaltgehalte zwischen -20 und -30 K ³ und nehmen mit steigenden Kobaltgehalten ab. Bei 30at.% beträgt Θ -70 K. Unterhalb 30 K kommt es zu einem Abknicken der $1/\chi$ Kurven, was mit der Néel-Temperatur von Co₃O₄ übereinstimmt.

²Berechnung von $\chi = (M_m/H) + 0.0000142$

³Bei den angegebenen Temperaturen handelt es sich um hypothetische Werte, die deshalb auch negativ sein können

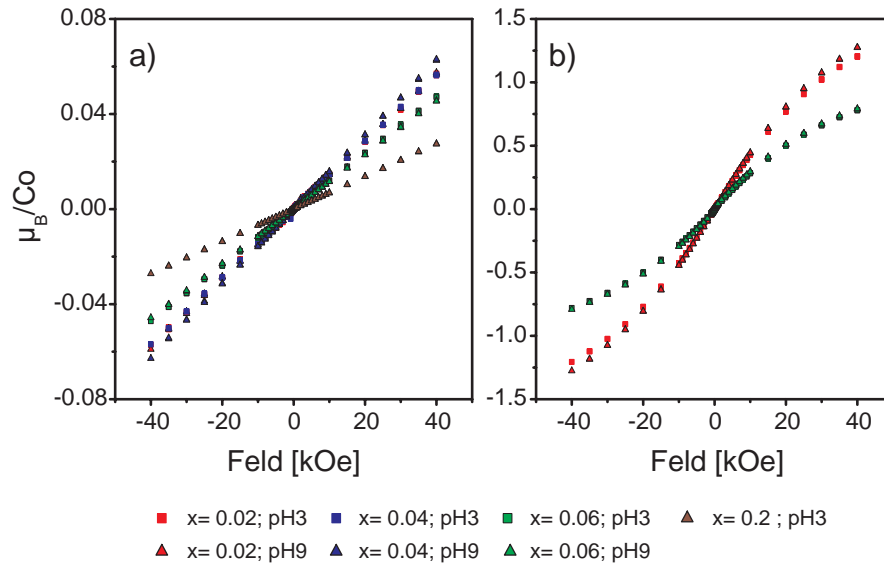


Abbildung 3.10: Magnetische Momente der Co-dotierten Anatas-Proben (Reihe 1) bei a) 300 K und b) 5 K ($x=n_{Co}/(n_{Co}+n_{Ti})$).

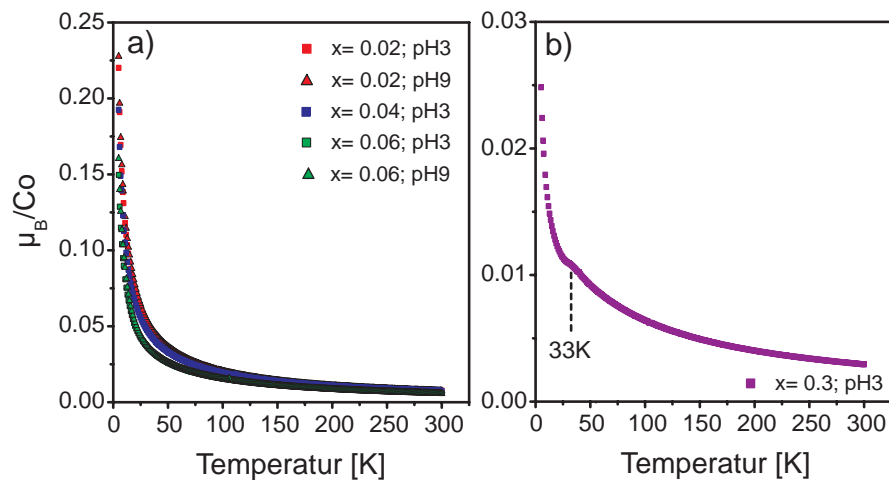


Abbildung 3.11: Magnetische Momente der Co-dotierten Anatas-Proben (Reihe 1) in Abhängigkeit von der Temperatur; a) $x=0.02-0.06$ und b) $x=0.03$ ($x=n_{Co}/(n_{Co}+n_{Ti})$).

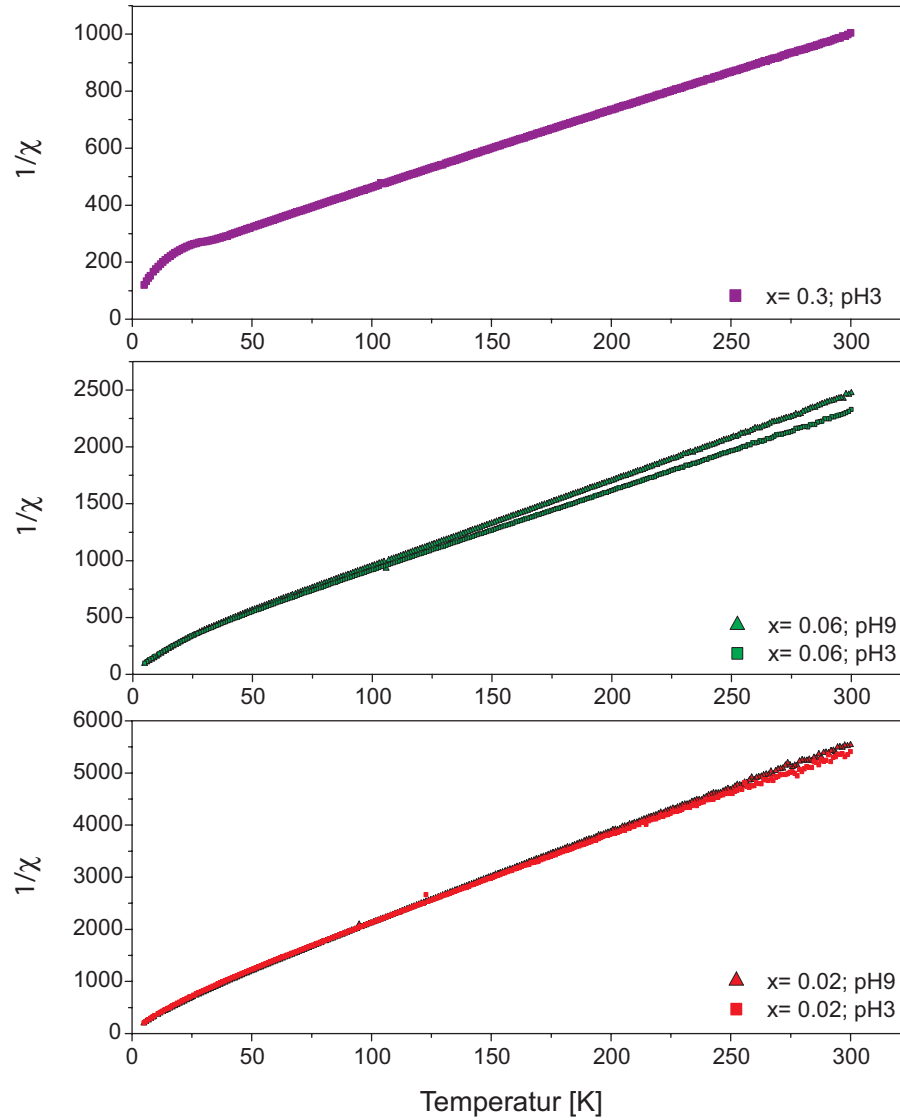


Abbildung 3.12: $1/\chi$ der Co-dotierten Anatase-Proben (Reihe 1) in Abhängigkeit von der Temperatur ($x=n_{Co}/(n_{Co}+n_{Ti})$).

Nach dem Tempern im Argon-7% H_2 -Strom zeigen die Proben ein deutlich verändertes magnetisches Verhalten (Abb.3.13). Alle Proben sind ab einem Kobaltgehalt von 4at.% bei Raumtemperatur ferromagnetisch, mit Ausnahme der Probenreihe 1 bei pH9 (Abb.3.13), die ein reproduzierbares paramagnetisches Verhalten zeigt. Die 2%-Proben aller Probenreihen sind ebenfalls paramagnetisch. Die magnetischen Momente der verschiedenen Proben weisen eine starke Streuung auf, nehmen aber alle mit steigendem Kobaltgehalt zu. Die pH3-Proben zeigen jeweils höhere Momente als die entsprechenden pH9-Proben (Tab.3.6).

Tabelle 3.6: Magnetische Momente der reduzierten $Co_x:TiO_2$ 400° C-Proben bei 300 K ($x=n_{Co}/(n_{Co}+n_{Ti})$).

Reihe1	μ_B/Co	Reihe2	μ_B/Co	Reihe3	μ_B/Co
x= 0.04 pH3	0.07	x= 0.04 pH3	0.35	-	-
x= 0.04 pH9	-	x= 0.04 pH9	0.14	x=0.04 pH9	0.15
x= 0.06 pH3	1.03	x= 0.06 pH3	0.52	-	-
x= 0.06 pH9	0.69	x= 0.06 pH9	0.17	x= 0.06 pH9	0.33
x= 0.2 pH3	1.26	-	-	-	-

Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Momente der reduzierten Proben mit 2at.% und 4at.% Kobalt zeigen ein analoges Verhalten zu den nicht reduzierten Proben (Abb.3.14.b). Im Gegensatz dazu durchlaufen die magnetischen Momente der reduzierten 6at.% Kobalt Proben im Bereich 50-300 K einen minimalen Abfall. Bei einem Kobaltgehalt von 20at.% ist dieser Abfall deutlich ausgeprägt (Abb.3.15). Den röntgenographischen Untersuchungen zufolge liegt in den reduzierten Proben mit 20at.% Co metallisches Kobalt in hexagonaler und kubischer Form vor. Die auffällige Kurvenform der magnetischen Momente in Abhängigkeit von der Temperatur ist ein Hinweis auf das Vorhandensein von metallischem Kobalt in den 6at.% Proben.

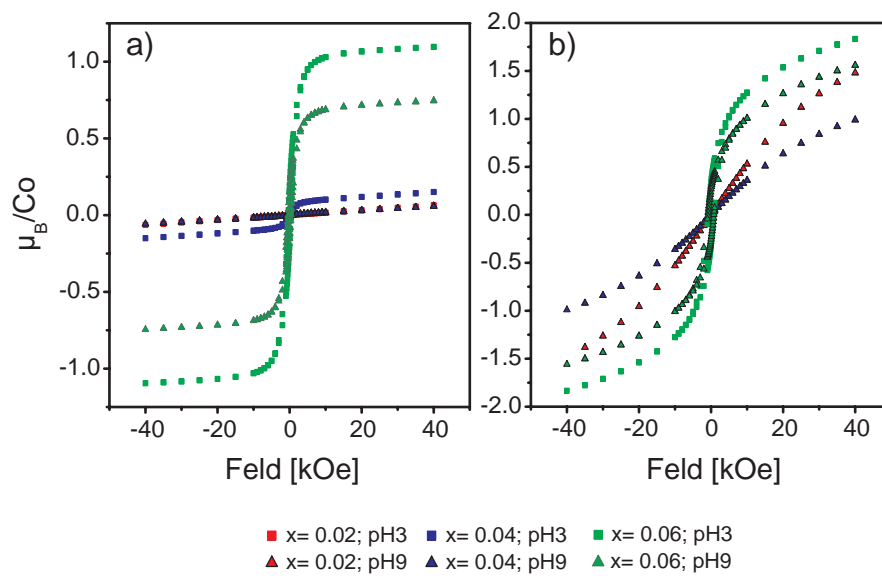


Abbildung 3.13: Magnetische Momente der reduzierten, Co-dotierten Anatas-Proben (Reihe 1); a) bei 300 K und b) bei 5 K ($x=n_{\text{Co}}/(n_{\text{Co}}+n_{\text{Ti}})$).

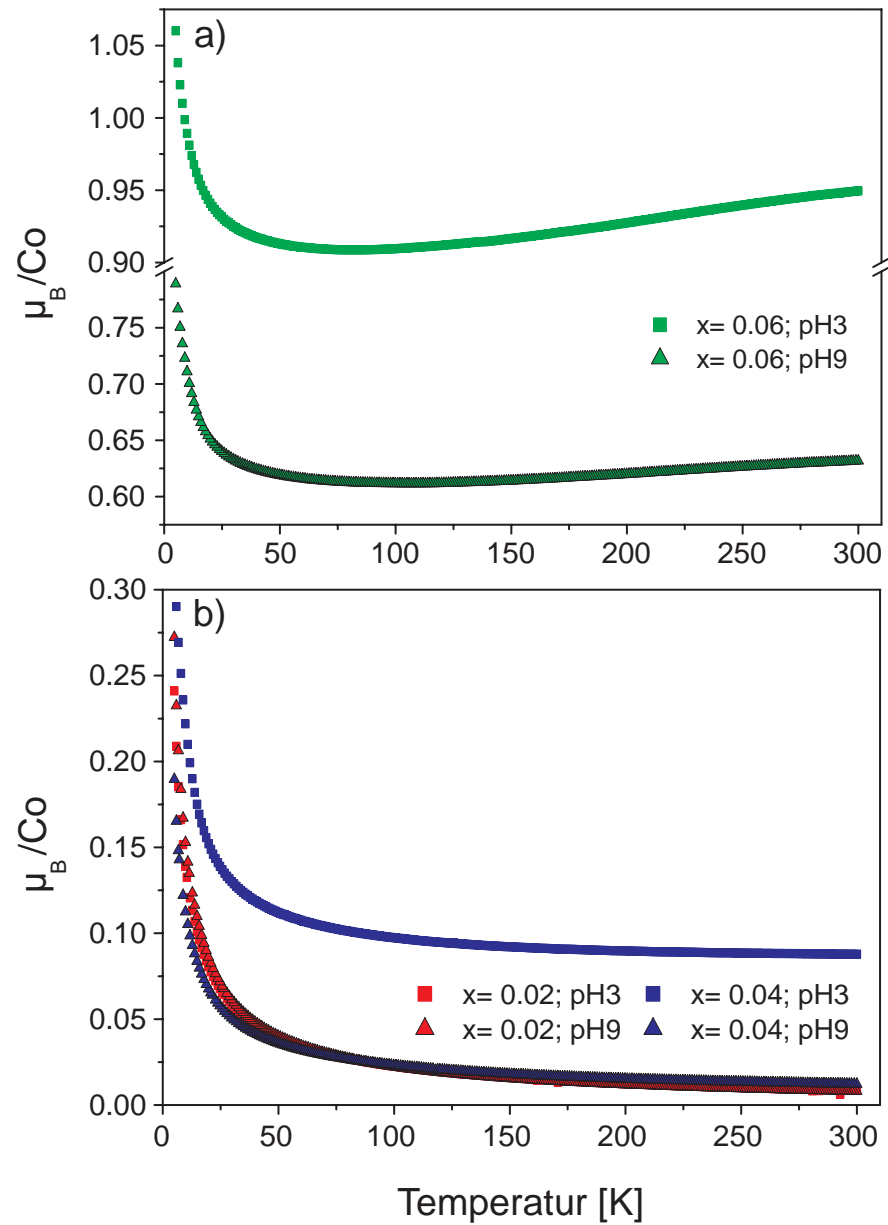


Abbildung 3.14: Magnetische Momente der reduzierten, Co-dotierten Anatas-Proben (Reihe 1) in Abhängigkeit von der Temperatur ($x=n_{Co}/(n_{Co}+n_{Ti})$).

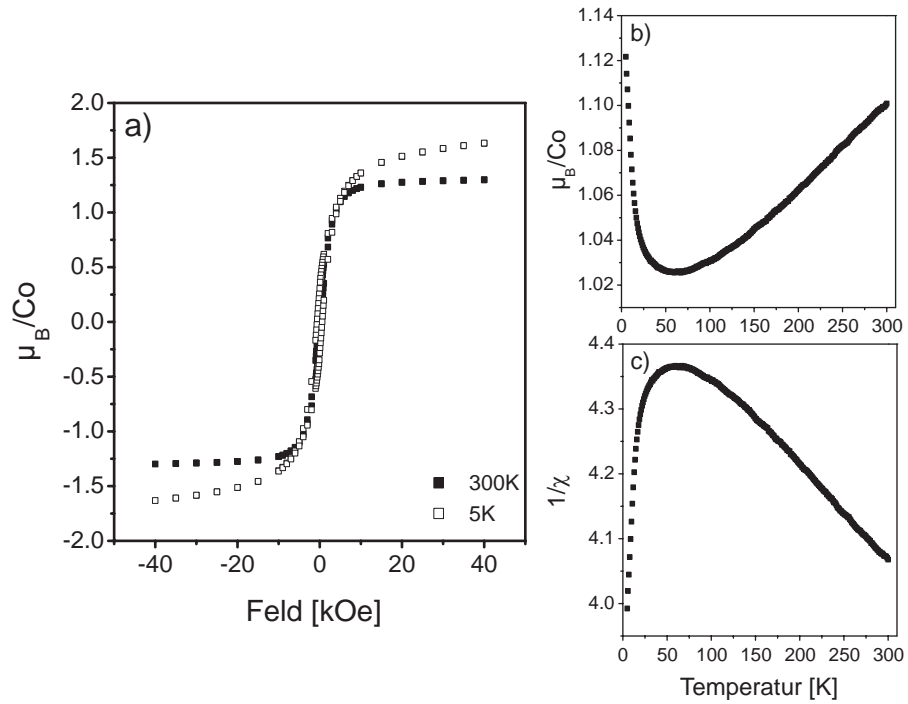


Abbildung 3.15: Magnetische Momente einer reduzierten, mit 20% Cobalt dotierten Anatas-Probe, a) bei 300 K und 5 K; magnetische Momente (b) und $1/\chi$ (c) in Abhängigkeit von der Temperatur.

Bei 800°C getemperte Proben:

Proben, die bei 800°C getempert wurden, sind wie die bei 400°C getemperten Proben im Bereich von 300 K und 5 K paramagnetisch (Abb.3.16). Die Änderung der magnetischen Momente in Abhängigkeit vom Kobaltgehalt sind im Gegensatz zu den 400°C-Proben gering und unsystematisch. Der Verlauf der temperaturabhängigen magnetischen Messkurven entspricht zwischen 40 K und 300 K dem Curie-Weiss Gesetz (Abb.3.17). Bei etwa 38 K ist ein antiferromagnetischer Übergang zu erkennen, der auf die antiferromagnetische Phase CoTiO₃ zurückzuführen ist. Ausnahme ist hier die Probe 4%-pH9, die diesen Übergang nicht zeigt.

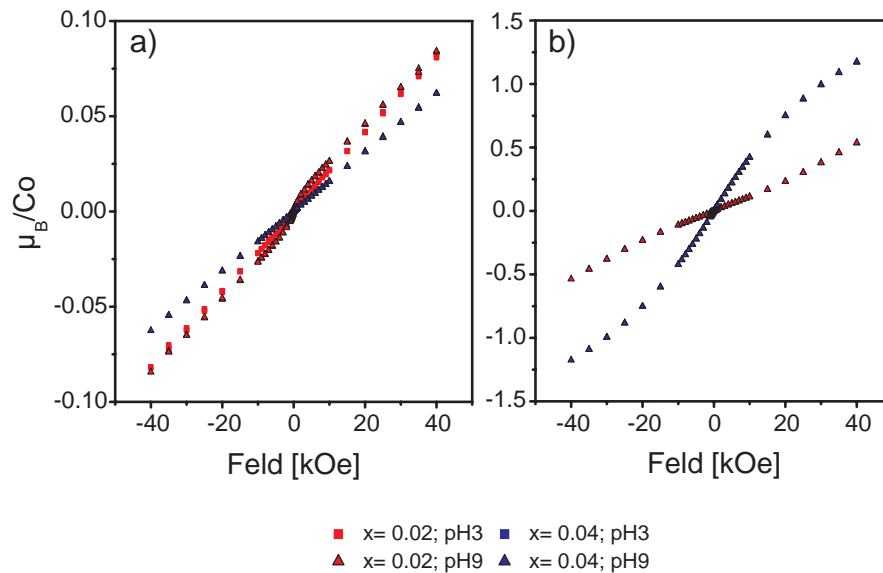


Abbildung 3.16: Magnetische Momente der Co-dotierten Rutil-Proben (Reihe 1); a) bei 300 K und b) bei 5 K ($x=n_{Co}/(n_{Co}+n_{Ti})$).

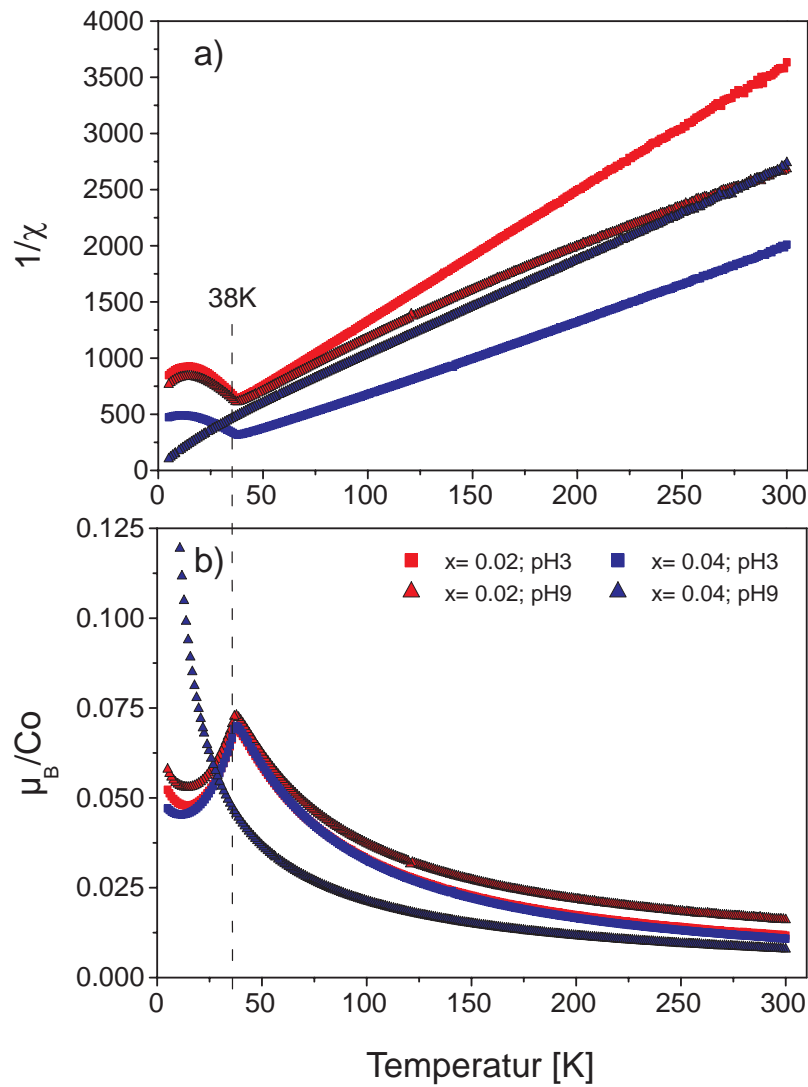
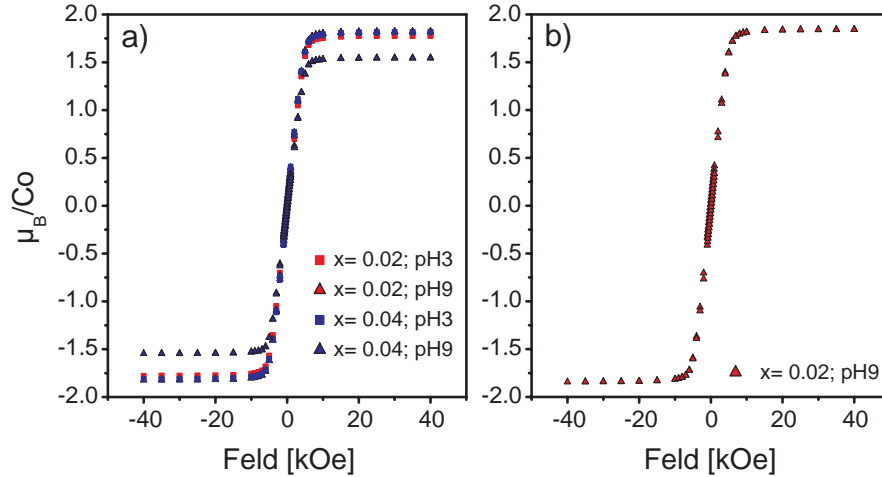


Abbildung 3.17: magnetische Momente der Rutil-Proben (Reihe 1) (b) und $1/\chi$ (a) in Abhängigkeit von der Temperatur ($x=n_{Co}/(n_{Co}+n_{Ti})$).

Tabelle 3.7: Magnetische Momente der reduzierten Co_xTiO₂ 800°C-Proben.

Reihe1	μ_B/Co	Reihe2	μ_B/Co
x= 0.02 pH3	1.78	x= 0.02 pH3	1.84
x= 0.02 pH9	1.79	x= 0.02 pH9	1.89
x= 0.04 pH3	1.79	x= 0.04 pH3	1.93
x= 0.04 pH9	1.53	x= 0.04 pH9	1.93

Abbildung 3.18: Magnetische Momente der reduzierten, Co-dotierten Rutil-Proben (Reihe 1); a) bei 300 K und b) bei 5 K ($x=n_{\text{Co}}/(n_{\text{Co}}+n_{\text{Ti}})$).

Die reduzierten Proben sind, analog zu den bei 350°C reduzierten Proben, ferromagnetisch (Abb. 3.18). Sowohl bei 300 K, als auch bei 5 K liegen die magnetischen Sättigungsmomente bei $\approx 1.8 \mu_B/\text{Co}$ (Tab. 3.7). Das entspricht etwa der Sättigungsmagnetisierung von metallischem Kobalt [109]. Wie bei den nicht reduzierten Proben weicht auch hier die Probe 4%-pH9 mit $1.53 \mu_B/\text{Co}$ ab. Die magnetischen Momente und die $1/\chi$ -Werte verhalten sich nahezu temperaturunabhängig und unterscheiden sich damit deutlich von den reduzierten 400°C-Proben. Dies kann eventuell durch das Vorliegen der beiden unterschiedlichen Kobaltallotrope in Abhängigkeit von der thermischen Vorbehandlung erklärt werden (vgl. Kapitel 3.2).

Alle Messungen der 4%-pH9-Proben weisen ein abweichendes Verhalten auf. Um einen Synthesefehler auszuschließen, wurden die Proben ein zweites Mal hergestellt. Die Untersuchungen zeigten ein analoges Verhalten. Wu et al.

[110] berichten, dass Co-dotierte Nanoröhen, die unter basischen Bedingungen hergestellt wurden, einen deutlichen Kobaltverlust aufweisen. Dies würde auch erklären, warum bei den reduzierten 400°C-Proben die pH9-Proben niedrigere magnetische Momente als die pH3-Proben zeigen. AAS- und EMS-Untersuchungen zufolge konnten keine systematisch niedrigere Kobaltgehalte der pH9-Proben festgestellt werden. Darüber hinaus zeigen die 4%-pH9-Probe der Reihe 2 kein abweichendes Verhalten.

Um Informationen über den elektronischen Zustand der Kobaltatome zu erhalten, wurden die magnetischen Momente niedrig dotierter Anatas-Proben bei < 2 K gemessen (Abb. 3.20). Die Kobaltgehalte wurden mittels Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt. Unter den gewählten Messbedingungen erreichen die 0.9at.% Co Probe nicht den Sättigungszustand, das magnetische Moment nähert sich jedoch dem Wert von $\geq 3.45 \mu_B/\text{Co}$. Dieser Wert ist nur geringfügig kleiner als der spin-only Wert für Co^{2+} high-spin ($\mu_{eff}^{S.O.} = 3.87 \mu_B/\text{Co}$). Bei geringer Zunahme des Kobaltgehaltes auf 1.8at.% nehmen die Momente auf $\mu = 2.05 \mu_B/\text{Co}$ ab. Die Verringerung der Momente bei steigendem Kobaltgehalt kann verschiedene Gründe haben. Ein Teil des Kobalts könnte als Co^{2+} low-spin ($\mu_{eff}^{S.O.} = 1.73 \mu_B/\text{Co}$) vorliegen. Auch das Vorhandensein von Co_3O_4 ($1.08 \mu_B/\text{Co}$) neben Anatas würde die Abnahme der Momente erklären. Allerdings wurden bei einer Probe mit 3.6at.% Kobalt Momente von nur $0.85 \mu_B/\text{Co}$ gemessen. Nur wenn ein Teil des Kobalts als diamagnetische Co^{3+} low-spin Ionen vorliegen, kann diese drastische Abnahme erklärt werden.

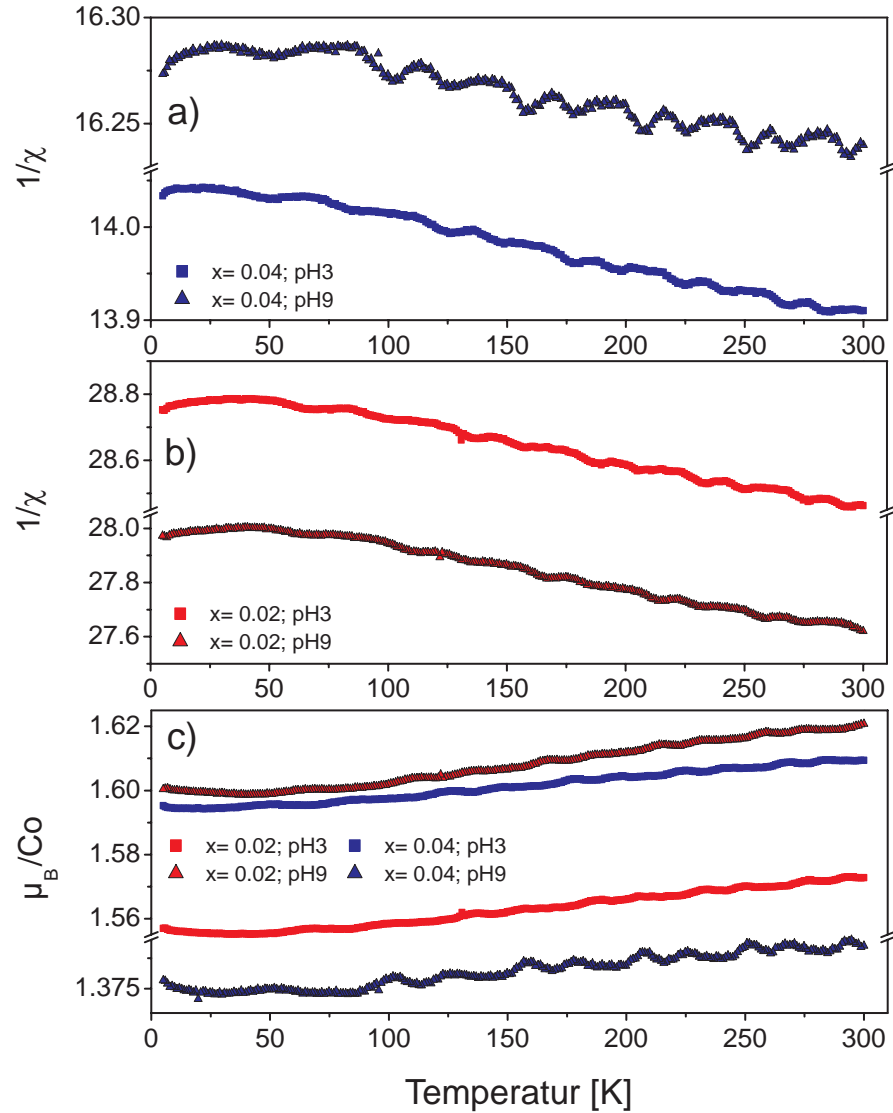


Abbildung 3.19: Magnetische Momente der reduzierten, Co-dotierten Rutil-Proben (Reihe 1) (c) und $1/\chi$ (a, b) in Abhängigkeit von der Temperatur ($x=n_{Co}/(n_{Co}+n_{Ti})$).

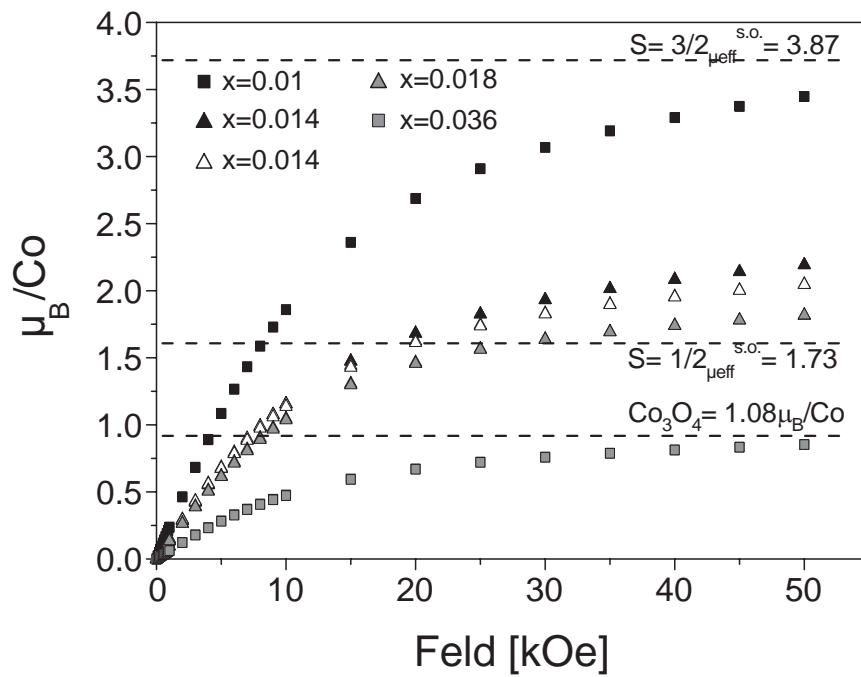


Abbildung 3.20: magnetische Momente der Co-dotierten Anatas-Proben bei 1.7 K ($x = n_{\text{Co}} / (n_{\text{Co}} + n_{\text{Ti}})$).

3.6 Elektronen-Paramagnetische Resonanz - Spektroskopie an Co-dotiertem Anatas

Co²⁺ gehört zu den Nebengruppenmetallionen mit ungepaarten Elektronen und lässt sich somit auch über die Elektronen-Paramagnetische Resonanz-Spektroskopie (EPR) detektieren. In Tabelle 3.8 sind die g-Werte der verschiedenen elektronischen Zustände von Kobalt aufgelistet. Die Werte liegen teilweise sehr eng beieinander, so dass eine Unterscheidung allein über die g-Werte von beispielsweise metallischem Kobalt und oktaedrischem low-spin Co²⁺ nicht möglich ist. Andererseits zeigen EPR-Spektren nicht nur die elektronischen Zustände isolierter Kobaltatome. Auch Spinwechselwirkungen zwischen den Kobaltatomen beeinflussen die EPR-Spektren.

Tabelle 3.8: g-Werte der verschiedenen elektronischen Kobaltzustände.

			g-Wert
Co ³⁺	oktaedrisch	low-spin	diamagnetisch
Co ²⁺	oktaedrisch	low-spin	2
Co ²⁺	oktaedrisch	high-spin	4.23
Co ²⁺	tetraedrisch	high-spin	2.2-2.3
metallisch	-	-	2.15

In Abbildung 3.21 sind die EPR-Spektren der mit verschiedenen Kobaltgehalten dotierten Anatase dargestellt. In allen Spektren ist eine scharfe Resonanz bei 0.345 mT mit einem g-Wert von ≈ 2 zu erkennen. Diese scharfe Resonanz wird mit steigender Kobaltdotierung zunächst deutlicher und erreicht bei einer Dotierung von 6at.% Kobalt die maximale Ausbildung. Bei weiterer Dotierung nimmt die Signalstärke wieder ab. Da die aeroben Bedingungen bei der Synthese der Proben und vorangegangene Untersuchungen das Vorhandensein von metallischem Kobalt ausschließen, kann die scharfe Resonanz eindeutig isolierten Co²⁺ low-spin -Ionen zugeordnet werden. In der 20%-Probe ist nur noch ein sehr schwaches Signal bei $g=2$ vorhanden. Es wird weitestgehend von einer zweiten, relativ breiten Resonanz bei ca. 0.23 mT überdeckt. Diese breite Resonanz zeigt eine deutliche Übereinstimmung mit

EPR-Spektren von reinem Co₃O₄ [111, 112]. Die ausgeprägte Linienbreite des Co-Spinells wird durch die antiferromagnetische Kopplung der tetraedrisch koordinierten Co²⁺ high-spin-Ionen verursacht. In der 6%-Probe ist ebenfalls ein antiferromagnetischer Anteil sichtbar, allerdings deutlich schwächer und zu höherem Feld verschoben. Wiederholte Messungen gleichartiger Kontrollproben ergaben für 4at.% Co ein uneinheitliches Bild. Bei einigen Proben ist ein sehr schwacher antiferromagnetischer Anteil neben den isolierten Co²⁺-Resonanzen vorhanden, bei anderen nicht. Daraus lässt sich schließen, dass sich bei Kobaltgehalten um 4at.% die Dotierungsgrenze von Anatas befindet.

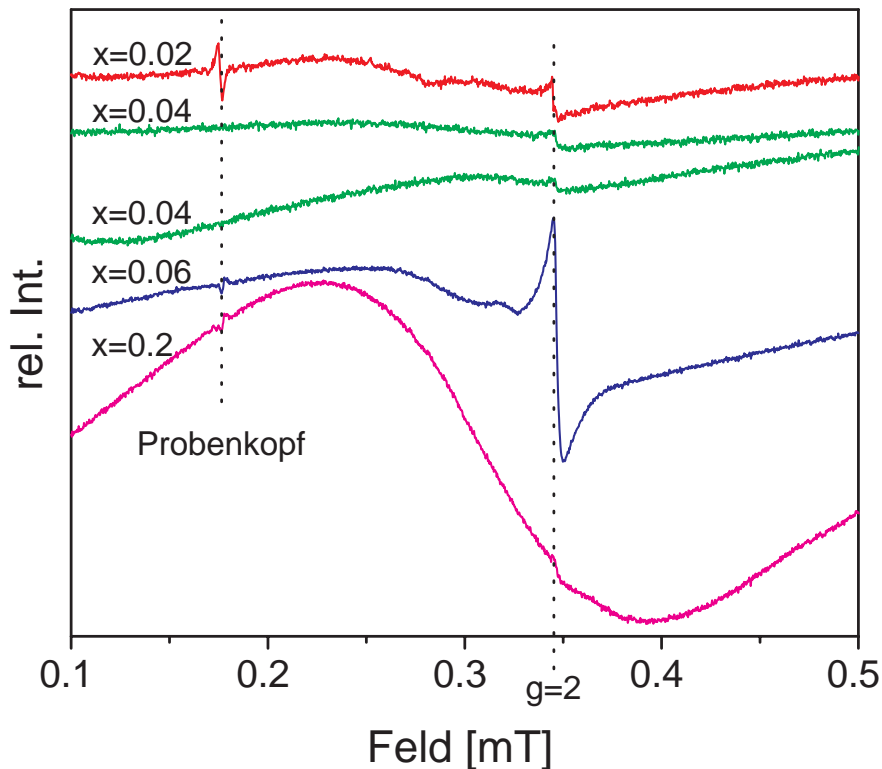


Abbildung 3.21: EPR-Spektrum, der bei 400°C getemperten Co_x·Ti_{1-x}O₂-Proben, aufgenommen bei Raumtemperatur ($x = n_{Co} / (n_{Co} + n_{Ti})$).

3.7 Diskussion und Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Löslichkeit von Kobalt in Rutil- bzw. Anatas-Bulkproben und die magnetischen Eigenschaften dieser Proben untersucht. Die Ergebnisse weichen teilweise deutlich von den in der Literatur beschriebenen Untersuchungen an Co-dotierten TiO₂-Filmen ab.

Rutil:

Bei der Darstellung von Rutil über einen Sol-Gel-Prozess und anschließender thermischer Behandlung führt das Beimischen von von Co²⁺ nicht zu Co:TiO₂, sondern zur Bildung von CoTiO₃ neben TiO₂ (Rutil). Rutil baut, wenn überhaupt, nur sehr geringe Mengen Kobalt ein. Entsprechend zeigt das Gefüge der Proben einzelne Rutilkörner, die gleichmäßig von kleinen kobaltreichen, wahrscheinlich aus CoTiO₃ bestehenden Einschlüssen durchsetzt sind. Dies entspricht einer typischen Entmischung im Solvusbereich, die während der Anatas-Rutil-Umwandlung stattfindet. Die antiferromagnetische CoTiO₃-Phase bestimmt weitestgehend die magnetischen Eigenschaften der Proben.

Diese Beobachtungen stehen im Widerspruch zu den Ergebnissen von Joh et al. [113], die an mittels Festkörperreaktionen hergestellten, Co-dotierten TiO₂ Bulkproben ein ferromagnetisches Verhalten beobachtet haben. Dies ist überraschend, da auch die Proben von Joh et al. ab 2-3at.% Co die antiferromagnetische Phase CoTiO₃ röntgenographisch nachweisbar enthalten [113]. Ein weiteres Ziel der Arbeit war es, den Einfluss reduzierender Bedingungen auf den Einbau von Kobalt und die magnetischen Eigenschaften zu untersuchen. Entsprechend der Phasenvergesellschaftung von Rutil und CoTiO₃ führt die thermische Behandlung im Argon-H₂-Strom zu einer Reduktion von CoTiO₃ zur kubischen Form von metallischem Kobalt. Damit verbunden ist ein Wechsel des magnetischen Verhaltens von paramagnetisch/antiferromagnetisch nach ferromagnetisch.

Anatas:

Im Fall der Synthese von Co-dotiertem Anatas kann bei geringen Kobaltgehalten nicht eindeutig zwischen zwei Grenzfällen unterschieden werden. Elementaufgelöste rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen an homogenen Anataskörnern ergaben Kobaltgehalte bis ca. 3at.%. Dies könnte sowohl auf den Einbau von Co²⁺ als auch auf das Vorliegen von CoO_x-Einschlüssen in den Anataskörnern weisen. Röntgenographische Untersuchungen zeigen bei Proben mit Kobaltgehalten oberhalb 4at.% Co₃O₄ neben Anatas. Analog finden sich in der Elementverteilung kobaltreiche Partien zwischen den Anataskörnern. Unterhalb 4at.% Kobalt zeigen sowohl die reduzierten wie auch die nichtreduzierten Proben ein paramagnetisches Verhalten. Im Gegensatz dazu ist das magnetische Verhalten der reduzierten und nichtreduzierten Proben bei höheren Gehalten unterschiedlich. So sind die nichtreduzierten Proben paramagnetisch mit einem bei sehr hohen Kobaltgehalten sichtbaren antiferromagnetischen Übergang bei 33 K. Dagegen zeigen die reduzierten Proben > 4at.% Kobalt ein ferromagnetisches Verhalten. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem Nachweis von Co₃O₄ bzw. metallischem Kobalt. Das unterschiedliche magnetische Verhalten in Abhängigkeit von den Kobaltgehalten deutet auf den Einbau von Co²⁺ bis etwa 4at.% hin. Im Gegensatz zu Co₃O₄, das sich zwischen den Anatas-Korngrenzen befindet, ist das eingebaute Co²⁺ nicht reduzierbar, was den Paramagnetismus dieser Proben erklärt. Dies erklärt auch die deutlichen Abweichungen zwischen den gemessenen Sättigungsmomenten der reduzierten Proben und dem für metallisches Kobalt zu erwartenden Sättigungsmoment.

In welcher Form Kobalt in Anatas eingebaut wird, ließ sich nicht eindeutig feststellen. Die EPS-Messungen zeigen eindeutig Co²⁺ low-spin. Im Gegensatz dazu weisen die magnetischen Untersuchungen auf Co²⁺ high-spin hin. In der Regel bildet Co²⁺ bevorzugt high-spin Komplexe. Es ist also davon auszugehen, dass auch in Anatas Co²⁺ high-spin vorliegt, wie zum Beispiel in der strukturell ähnlichen Verbindung CoTiO₃. Die abweichenden EPS Ergebnisse bleiben ungeklärt.

In dieser Arbeit konnte eindeutig gezeigt werden, dass Rutil kein und Anatas nur in geringen Mengen Kobalt einbaut. Die Tatsache, dass auch die Synthesebedingungen (Ausgangssubstanzen, pH-Wert, Sauerstoffpartialdruck) keinen Einfluss auf den Einbau zeigen, bestärkt den Verdacht, dass der Einbau strukturellen Einschränkungen unterliegt. Die Verschiebung des Anatas-Rutil-Phasenübergangs zu niedrigeren Temperaturen durch steigende Kobaltgehalte weist darauf hin, dass ein Co-dotierter Anatas geringer kinetisch stabilisiert ist als Rutil + CoTiO₃. Co-Ionen in der Anatasstruktur wirken als Defekte und unterstützen somit die Keimbildung des Rutils.

Die abweichenden Ergebnisse vorheriger Arbeiten, speziell der Co-dotierten TiO₂-Filme, lassen sich möglicherweise auf die Schwierigkeit zurückführen, kleine Mengen an Verunreinigungen wie beispielsweise Co-Cluster zu detektieren. Zum anderen könnten alternative Synthesemethoden wie MBE und OPA-MBE durch die Wahl der Synthesebedingungen und des Substrates unter Umständen einen erhöhten Kobalteinbau forcieren.

4 Fe:TiO₂

4.1 Einleitung

Nach den Berichten über das ferromagnetische Verhalten von Co-dotierten TiO₂ Materialien [20, 21], stellt sich die Frage, ob die Fe-Dotierung von TiO₂ ebenfalls zu einem ferromagnetischen Verhalten führt. Analog zu den Co-Dotierungen (siehe Kapitel 3) zeigte sich dabei die Schwierigkeit, magnetische Verunreinigungen wie beispielsweise die ferromagnetische Phase Fe₂O₃ als Auslöser des beobachteten Ferromagnetismus eindeutig auszuschließen. Die deutliche Streuung der experimentellen Daten aus der Literatur bestärkt diesen Verdacht (Tab.4.1).

Ein Hauptproblem bei der Synthese der ferromagnetischen Co-dotierten TiO₂-Filme waren die niedrigen Sauerstoffpartialdrücke, die teilweise zu der Bildung metallischer Co-Cluster führten. Die Gefahr der Bildung metallischer Fe-Cluster bei Fe-dotierten TiO₂-Filmen ist dagegen geringer, da Eisen erst bei deutlich geringeren Partialdrücken in der metallischen Form vorliegt (siehe Anhang Abb.7.4).

Ob eine Substitution von Ti⁴⁺ durch Eisen in TiO₂ stattfindet, hängt von der Ionenradiendifferenz und den Valenzunterschieden ab. Mit einem Ionenradius von 65 pm ist Fe³⁺ nur geringfügig größer als Ti⁴⁺ (61 pm). Dagegen zeigt Fe²⁺ (78 pm) eine deutliche Ionenradiendifferenz (Tab.4.2). Geht man davon aus, dass die maximalen Ionenradiendifferenzen in Mischkristallreihen bei 15% liegen [57], ist eine Substitution von Ti⁴⁺ durch Fe³⁺ sicherlich gegenüber Fe²⁺ bevorzugt.

Tabelle 4.1: Literaturüberblick zu den ferromagnetischen Fe-dotierten TiO₂-Proben.

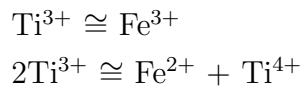
	Fe-Gehalt	Synthesebedingungen	μ_B/Fe	elektronischer Zustand
MBE- und PLD-Filme				
Z. Wang et al. [23]	Rutil, $x = 0.02-0.08$	P _{O₂} = $2 \cdot 10^{-6}$ Torr, 700°C	2.3-2.4	
Hong et al. [114]	Rutil, $x = 0.08$ und 0.12	P _{O₂} = $2 \cdot 10^{-6}$ Torr, 700°C	0.051	
OPA-MBE-Filme				
Kim et al. [115]	Rutil, $x = 0.07$	P _{O₂} = $2 \cdot 10^{-5}$ Torr, 600°C		Ti ⁴⁺ , Fe ²⁺ und Fe ³⁺
Nanoproben				
Glaspell et al. [116]	Anatas, $x = 0.1$	Sol-Gel, 450°C an der Luft Sol-Gel, 300°C unter H ₂	paramagnetisch 0.05 (emu/g)	
Pulver-Methoden				
W. Wang et al. [22]	Rutil, $x = 0.07$	Kugelmühle	5.8 (emu/g)	Fe ²⁺

Torr ist keine SI-Einheit. Sie wird hier trotzdem verwendet, da sie in der Literatur der Dünnschichtsynthese fast ausschließlich verwendet wird (1 mbar = 0.751 Torr).

Tabelle 4.2: Ionenradien nach Shannon [56] der elektronischen Eisenzustände in oktaedrischer Umgebung.

		Ionenradius [pm]
Fe ²⁺	low-spin	61
Fe ²⁺	high-spin	78
Fe ³⁺	low-spin	55
Fe ³⁺	high-spin	65

Die Ladungsdifferenz zwischen Ti⁴⁺ und Fe³⁺ bzw. Fe²⁺ muss bei einer Substitution ausgeglichen werden. Folgende Substitutionsreaktionen sind dabei vorstellbar:



Bisherige Untersuchungen weisen darauf hin, dass die Löslichkeit von Eisen in Rutil eher gering ist [117, 118]. Zwar konnten in natürlichem Rutil bis zu 10at.% Eisen gemessen werden, dies war aber immer mit erhöhten Gehalten an Nb⁵⁺ und Ta⁵⁺ verknüpft [54, 55]. Der Ladungsausgleich erfolgt in diesem Fall über den gleichzeitigen Einbau von fünfwertigen Kationen:



Um den Ferromagnetismus Fe-dotierter Rutil- und Anatas-Filme beurteilen zu können, ist es wichtig, die Eisenlöslichkeit zu bestimmen und zwar zunächst an analytisch besser charaktisierbaren Bulkproben. Ein weiterer Punkt ist der Einfluss der Fe-Dotierungen auf die magnetischen Eigenschaften des Anatas, die bisher kaum untersucht wurden.

Stand der Forschung

Nachdem berichtet wurde, dass sich durch Dotierungen mit Übergangsmetallelementen wie Eisen die photokatalytischen Eigenschaften von TiO₂ optimieren lassen [119], wurde der Synthese Fe-dotierter TiO₂-Katalysatoren und ihren photokatalytischen Eigenschaften viel Aufmerksamkeit gewidmet. Die Untersuchungen ergaben dabei deutliche Unterschiede in Bezug auf die Löslichkeit von Eisen in Anatas und Rutil. So wurde in Fe-dotierten TiO₂-Rutilproben schon bei Eisengehalten > 1at.% Hämatit (Fe₂O₃) [39] bzw. bei höheren Temperaturen Pseudobrookit (Fe₂TiO₅) [120] neben Rutil beobachtet. Dagegen zeigen Fe-dotierte TiO₂-Anatasproben verschiedener Arbeiten erst bei Eisengehalten > 20at.% Hämatit (Fe₂O₃) neben Anatas [121]. Es wurde jedoch auch von geringeren Eisenlöslichkeiten in Anatas berichtet [122]. Eine weitere Beobachtung ist die Verschiebung des Anatas-Rutil-Phasenübergangs zu niedrigeren Temperaturen bei ansteigenden Eisengehalten [123, 122]. Neben den Eisengehalten zeigt auch die Wahl der Synthesemethode einen Einfluss auf den Einbau von Eisen und die Anatas-Rutil-Übergangstemperatur [120], was sich sicherlich auf den metastabilen Charakter des Anatases zurückführen lässt.

Zum magnetischen Verhalten dotierter Anatase und Rutilen zeigten W. Wang et al. [22], dass sich Fe-dotierte TiO₂-Pulverproben und PLD-Filme analog zu Co-dotierten Proben bei Raumtemperatur ferromagnetisch verhalten. Die Ergebnisse weitere Untersuchungen an ferromagnetischen Fe-dotierten TiO₂ „pulsed-laser deposition“ (PLD) und „Oxygen Plasma Assisted Molecular Beam Epitaxy“ (OPA-MBE) Filmen sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt. Für das Auftreten des Ferromagnetismus werden zwei Möglichkeiten diskutiert. Zum einen die Substitution von Ti⁴⁺ durch Fe³⁺ bzw. Fe²⁺, zum anderen ferromagnetische Verunreinigungen wie (Fe₂O₃) oder metallische Fe-Cluster [22, 23]. In Fe-dotierten OPA-MBE-Filmen wurden ferrimagnetische Fe₃O₄-Cluster nachgewiesen [115]. Hong et al. [114] und Z. Wang et al. [23] schließen auf Grund der magnetischen Eigenschaften ihrer Filme Fe-Verunreinigungen aus. Sie argumentieren, dass die magnetischen Momen-

te zu hoch sind für Fe₂O₃ oder Fe₃O₄ bzw. die Filme eine Curie-Temperatur von 400 K aufweisen und so metallisches Eisen ($T_C=1045$ K) ausgeschlossen werden kann. Es wurden allerdings keine magnetischen Messungen bei > 400 K durchgeführt. Als weiteres Argument wird der außergewöhnliche Hall-Effekt, der an Fe-dotierten Rutil-Filmen beobachtet wurde, herangezogen [124]. Es fehlen bislang sensitivere Untersuchungen wie „K-edge x-ray absorption near-edge structure“ (XANES), „extended x-ray absorption fine structure“ (EXAFS), „x-ray photoelectron spectroscopy“ (XPS) und „magnetic circular dichroismus“ (MCD) an den Fe-dotierten Filmen, die in der Lage sind, auch geringe Mengen an Verunreinigungen nachzuweisen bzw. auszuschließen. Auffällig ist, dass die meisten Arbeiten Fe-dotierte Rutil behandeln. Dies liegt möglicherweise daran, dass in Anwesenheit von Eisen der Anatas-Rutil-Phasenübergang verschoben wird und so Rutil an Stelle von Anatas schon bei niedrigeren Temperaturen auftritt (Tab.4.1). Lediglich Glaspell [116] hat Fe-dotierte Anatas Proben über einen Sol-Gel-Prozess dargestellt. Die Proben zeigen ein paramagnetisches Verhalten, das erst nach thermischer Behandlung in einer H₂-Atmosphäre in ein ferromagnetisches Verhalten übergeht.

Im Gegensatz zu den umfangreichen theoretischen Arbeiten über den Einbau von Kobalt in Anatas und Rutil gibt es bisher keine theoretischen Untersuchungen, die sich mit dem Einbau von Eisen befassen. Geht man von einer normalen Substitution von Ti⁴⁺ durch Fe³⁺ bzw. Fe²⁺ aus, so ist die gleichzeitige Bildung von Sauerstoffdefektstellen nötig, um einen Ladungsausgleich zu ermöglichen. Tatsächlich konnte dies auch experimentell in Fe-dotierten Rutil-Filmen beobachtet werden, welche bei Eisengehalten oberhalb von 6% eine Verschiebung der Bragg-Reflexe zu niedrigeren 2Θ Winkeln zeigen. Die Verschiebung lässt sich auf die Bildung der triklinen Magnéli-Phase (Ti_nO_{2n-1}, $4 \leq n \leq 9$) [85], einer reduzierte Rutil-Phase, zurückführen [23, 124].

Ziel dieser Studie ist die Untersuchung der Löslichkeit von Eisen in den TiO₂-Modifikationen Anatas und Rutil in Abhängigkeit von den Synthesebedingungen. Da die Löslichkeit in Rutil nur gering ist [117], wird versucht, diese über die Variation der Ausgangssubstanzen zu erhöhen. Die Sol-Gel-Methode soll sicherstellen, dass auch bei geringen Dotierungsgraden und Temperaturen homogene Proben erzeugt werden (siehe Kapitel 2.1). Neben dem Einbau von Eisen ist vor allem die Untersuchung des Einflusses von Eisen auf die magnetischen Eigenschaften ein Hauptziel dieser Arbeit.

Ausgangssubstanzen:

Die Synthese der Co-dotierten TiO₂-Proben hat gezeigt, dass die Wahl der Ausgangssubstanzen keinen Einfluss auf die Löslichkeit und magnetischen Eigenschaften ausübt (siehe Kapitel 3). Entsprechend werden bei der Synthese der Fe-dotierten Anatas- und Rutil-Reihe die Ausgangssubstanzen lediglich für die Rutilproben mit einer Fe-Dotierung von 3at.% variiert (Tab.4.3). Die gewählten Dotierungsgrade liegen zwischen 1at.% und 30at.%.

Tabelle 4.3: *Verwendete Ausgangssubstanzen bei der Synthese der Fe_x:Ti_{1-x}O₂-Proben.*

Ti-Lieferant	Fe-Lieferant	Lösemittel	Ref.
a) der Fe_x: Ti_{1-x}O₂ Anatas- und Rutil-Reihe			
Ti[OC ₂ H ₅] ₄	FeCl ₂ ·4H ₂ O	Ethanol	[37]
b) Variationen bei der Synthese der 3at.% Fe-dotierter Rutil-Proben			
Ti[OC ₂ H ₅] ₄	FeCl ₃ ·6H ₂ O	Ethanol	[37, 38]
Ti[OC ₂ H ₅] ₄	FeN ₃ O ₉ ·9H ₂ O	Ethanol	[39]
Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	FeCl ₂ ·4H ₂ O	n-Butanol + n-Propanol = 1:1	[36]
Ti[OC ₂ H ₅] ₄	FeCl ₂ ·4H ₂ O	H ₂ O	[40]

pH-Wert:

Der pH-Wert bei der Sol-Gel-Synthese kann einen Einfluss auf die Eigenschaften des Produktes haben [87, 40, 37]. Entsprechend erfolgt die Synthese jeder Probenzusammensetzung bei pH-Werten von 3 und 9.

Sintertemperatur:

Die Tempertemperaturen beeinflussen das Auftreten der verschiedenen TiO₂-Modifikationen. Es hat sich gezeigt, dass bei 400°C reiner Anatas bzw. bei 800°C reiner Rutil in Gegenwart von Eisen erhalten wird. Entsprechend wer-

den die Proben bei 400°C bzw. 800°C drei Tage an der Luft getempert. Um weitere Informationen über den Einfluss von Eisen auf den Anatas-Rutil-Phasenübergang zu erhalten, werden einige ausgewählte Proben zusätzlich bei 500°C, 600°C und 700°C getempert.

Sauerstoff-Fugazität:

Die Sauerstoff-Fugazität steuert die Oxidationsstufe des Eisens. Es besteht also ein Einfluss auf die Stabilität von Fe-Phasen und entsprechend auf die magnetischen Eigenschaften. Um den Zusammenhang zwischen der Syntheseatmosphäre, der Eisenlöslichkeit und den magnetischen Eigenschaften zu untersuchen, wird ein Teil jeder Fe-dotierten Probe einen Tag unter Argon-7%H₂ reduziert. (Anatas bei 350°C, Rutil bei 750°C)

Analytische Methoden:

Zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften der Fe-dotierten TiO₂ Proben wird eine „superconducting quantum interference device“ (SQUID) verwendet. Die hohe Empfindlichkeit ermöglicht es, auch schwache magnetische Effekte zu erkennen. Aus diesem Grund ist eine genaue Bestimmung der auftretenden Phasen wichtig. Diese werden in Abhängigkeit von der Temperatur mit Hilfe der Röntgenpulverbeugung und Differenzthermoanalyse bestimmt. Da gerade die Detektion von kleinen Mengen einer Phase beschränkt ist und somit die Bragg-Reflexe von Phasen, die unter 5gew.% der Probe ausmachen, ggf. nicht mit der Röntgenpulverbeugung aufgelöst werden können, wurden weitere sensitive Methoden wie Rasterelektronenmikroskopie, Mikrosondenanalytik und Mößbauerspektroskopie zur Untersuchung eingesetzt.

Wie schon bei den Co-dotierten TiO₂-Proben zeigen die Ergebnisse keine pH-Abhängigkeit. Auch die Variation der Ausgangssubstanzen bei der Synthese der Rutilproben zeigt keinen Einfluss auf den Einbau von Eisen und die magnetischen Eigenschaften. Aus diesem Grund werden im Folgenden die Untersuchungsergebnisse am Beispiel der Probenreihen bei pH3 (Tab.4.3.a) diskutiert. Die Ergebnisse der weiteren Proben sind im Anhang (7.13-7.16) aufgeführt.

4.2 Röntgenographische Untersuchungen der Löslichkeit von Eisen in Anatas bzw. Rutil

Die Phasenbeziehungen des Fe-Ti-O-Systems zwischen 400°C und 1300°C sind weitestgehend bekannt [125, 90]. Bei > 1150°C wird das System von Rutil (TiO₂), Pseudobrookit-Ferropseudobrookit (Fe₂TiO₅-FeTi₂O₅), Hämatit-Ilmenit (Fe₂O₃-FeTiO₃), Magnetit-Ulvöspinell (Fe₃O₄-Fe₂TiO₄) und Wüstit (FeO) bestimmt [125] (Phasendiagramm siehe Anhang 7.3). Unterhalb 1140°C ist der Ferropseudobrookit nicht mehr stabil. Die untere Stabilitätsgrenze des Pseudobrookit liegt bei 585°C [126]. Die Mischkristallreihe Hämatit-Ilmenit ist bis zu tiefen Temperaturen lückenlos, dagegen tritt in der Reihe Magnetit-Ulvöspinell bei < 500-600°C eine Mischungslücke auf. Bei niedrigen Temperaturen treten die metastabilen TiO₂-Polymorphe Brookit und Anatas auf. Es ist nicht möglich charakteristische Übergangstemperaturen anzugeben, da eine Vielzahl von Faktoren die Umwandlung bzw. Bildung beeinflussen [89]. Der Einfluss der Sauerstoff-Fugazität auf die Phasenbeziehungen des Fe-Ti-O-Systems ist ebenfalls untersucht worden [127, 90]. Dabei ist neben einer Zunahme des Fe²⁺/Fe³⁺-Verhältnisses und einer Verschiebung der Zusammensetzung zu den Ti-reicheren Endgliedern vor allem eine Zunahme von Ti³⁺ bei Abnahme der Sauerstoff-Fugazität interessant. Bei sehr niedrigen Sauerstoff-Fugazitäten geht Rutil schließlich in die trikline Magnéli-Phase (Ti_nO_{2n-1}, 4 ≤ n ≤ 9) über. Ein Auftreten von Anatas wurde nicht beschrieben; es liegen keine Informationen über das Verhalten von Anatas unter reduzierenden Bedingungen vor. Es ist aber anzunehmen, dass sich Anatas analog zu Rutil verhält und ebenfalls in die Magnéli-Phase übergeht.

Die Probenreihe Fe_x:Ti_{1-x}O₂ mit x= 0-0.3, wurde analog zu den Kobalt-Reihen bei 400°C bzw. 800°C 72 h an der Luft getempert und röntgenographisch untersucht. Um den Einfluss des Sauerstoffpartialdruckes auf die Löslichkeit von Eisen in Anatas bzw. Rutil zu untersuchen, wurde ein Teil der Proben einen weiteren Tag unter Argon-H₂ bei 350°C bzw. 750°C getempert.

Bei 400°C getemperte Proben:

Bei Dotierungen unter 10at.% Eisen zeigen die Röntgendiffraktogramme der 400°C-Proben ausschließlich Reflexe, die sich eindeutig der TiO₂-Phase Anatas zuordnen lassen (Abb.4.1.a). Ab 12at.% treten neben Anatas weitere Reflexe auf, die aber erst ab 17at.% Eisen deutlich genug sind, dass sie eindeutig dem Eisenoxid Hämatit (Fe₂O₃) zugeordnet werden können. Bei sehr hohen Eisengehalten wird Hämatit zur Hauptphase und neben Anatas werden deutliche Mengen Rutil beobachtet.

Nach dem Reduzieren setzt sich die 30%-Probe aus Ilmenit (FeTiO₃), Magnetit (Fe₃O₄), elementarem Eisen, Rutil und Anatas zusammen. Die Probe befindet sich also am Tripelpunkt, an dem die drei Oxidationsstufen des Eisens nebeneinander vorliegen (siehe Anhang 7.4). Rutil und Anatas zeigen keine strukturellen Veränderungen. Zwischen 12at.% und 30at.% Eisen werden die Reflexe von Anatas und einer weiteren Phase beobachtet. Dabei handelt es sich aufgrund der Reflexlage wahrscheinlich Ilmenit. Unter 10at.% liegt ausschließlich Anatas vor.

Bei 800°C getemperte Proben:

Bei 800°C ist Rutil die stabile TiO₂-Phase. Wie Abbildung 4.1.c zeigt, treten schon bei 2-3at.% Eisen neben Rutil weitere Reflexe auf, die sich dem Eisen-Titan-Oxid Pseudobrookit Fe₂TiO₅ zuordnen lassen. Das Tempern im Argon-H₂-Strom führt zur Reduktion von Fe₂TiO₅ zu metallischem Eisen.

Gitterkonstanten:

Die Eisengehalte der 800°C Proben zeigen keinen Einfluss auf die Gitterkonstanten a und c von Rutil (Abb.4.2). Verbunden mit dem Auftreten von einer weiteren Fe-Ti-Oxidphase bei geringen Mengen Eisen ist dies ein deutlicher Hinweis, dass Rutil kaum Eisen einbaut. Die Gitterkonstanten a und b des Anatas nehmen bei steigendem Eisengehalt minimal zu (Abb.4.3). Die Eisenabhängigkeit von c verhält sich dagegen deutlich komplexer. Bis 10at.% Eisen nimmt c bei steigendem Eisengehalt ab. Zwischen 10 und 14at.% Eisen erfolgt ein Anstieg von c , gefolgt von einer weiteren Abnahme. Es muss allerdings angemerkt werden, dass Abnahme bzw. Anstieg der Gitterkonstanten kleiner als der Fehler (3σ) ausfällt.

Fe²⁺ high-spin ist mit einem Ionenradius von 78 pm 28% größer als Ti⁴⁺ (61 pm). Eine Substitution von Ti⁴⁺ durch Fe²⁺ high-spin sollte nach der Vegarschen Regel eine Expansion von a und b oder c hervorrufen. Der Ionenradius von Fe³⁺ high-spin beträgt 64.5 pm, ist dem von Ti⁴⁺ also sehr ähnlich.

Anhand der vorliegenden Daten kann, insbesondere wegen des großen Fehlers der verfeinerten Gitterkonstanten, keine Aussage über den Valenzzustand des in Anatas eingebauten Eisens getroffen werden.

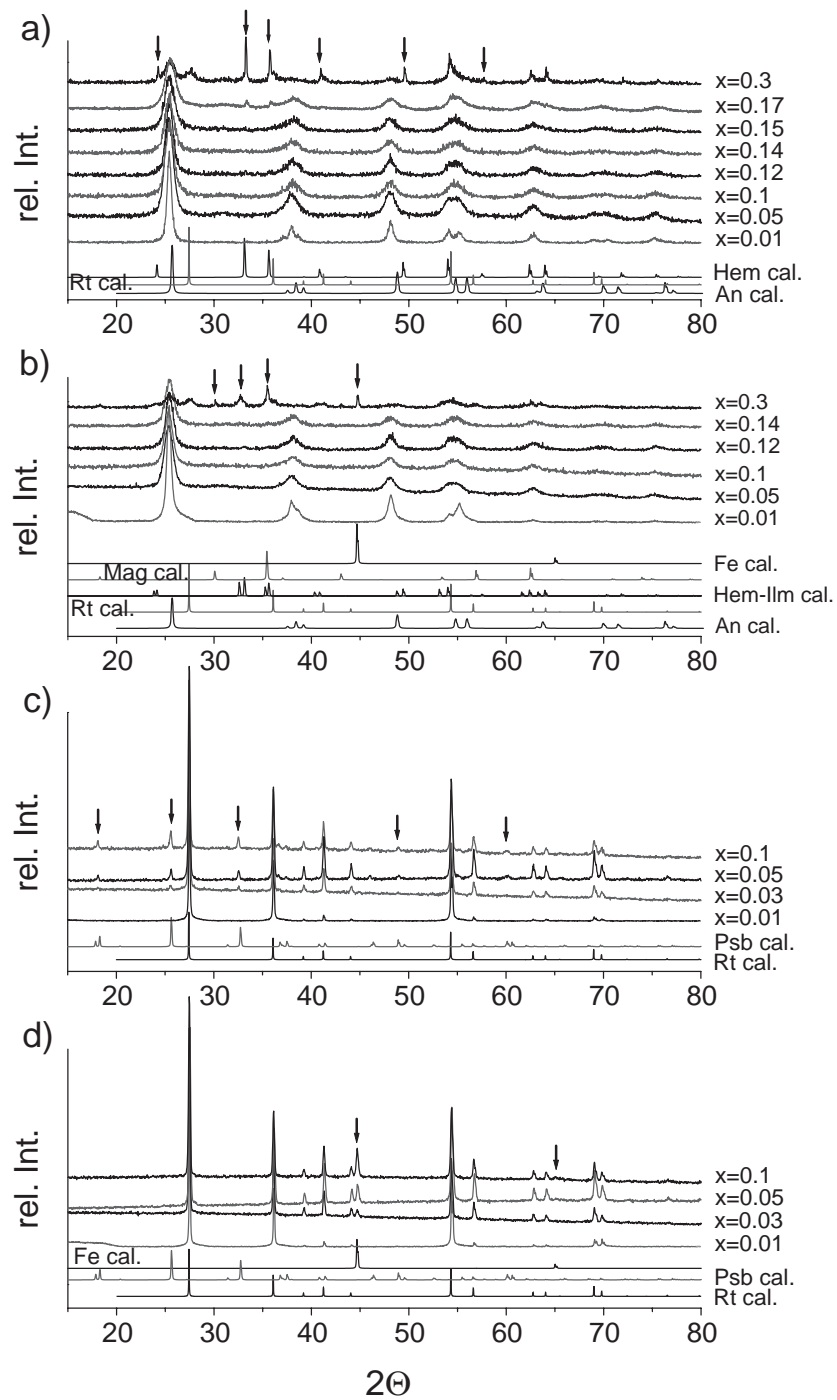


Abbildung 4.1: Röntgendiffraktogramme der Probenreihe 1-pH3 getempert bei a) 400°C, c) 800°C an der Luft, b) 350°C und d) 750°C unter Argon-7%H₂; die Pfeile markieren jeweils die Reflexlagen der zusätzlichen Phasen ($x=n_{Fe}/(n_{Fe}+n_{Ti})$).

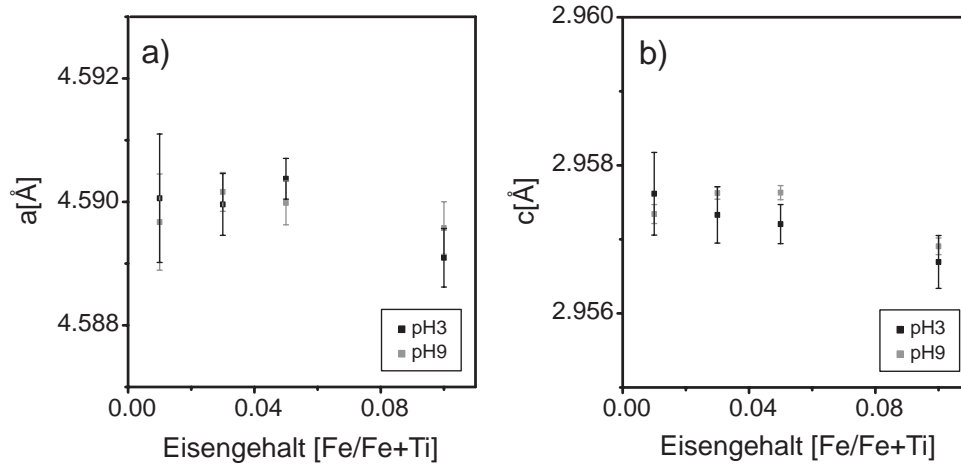


Abbildung 4.2: Abhängigkeit der Gitterkonstante a) a und b) c verschiedener Rutilproben vom Eisengehalt. Die Fehlerbalken entsprechen dem Signifikanzkriterium von $\pm 3\sigma$.

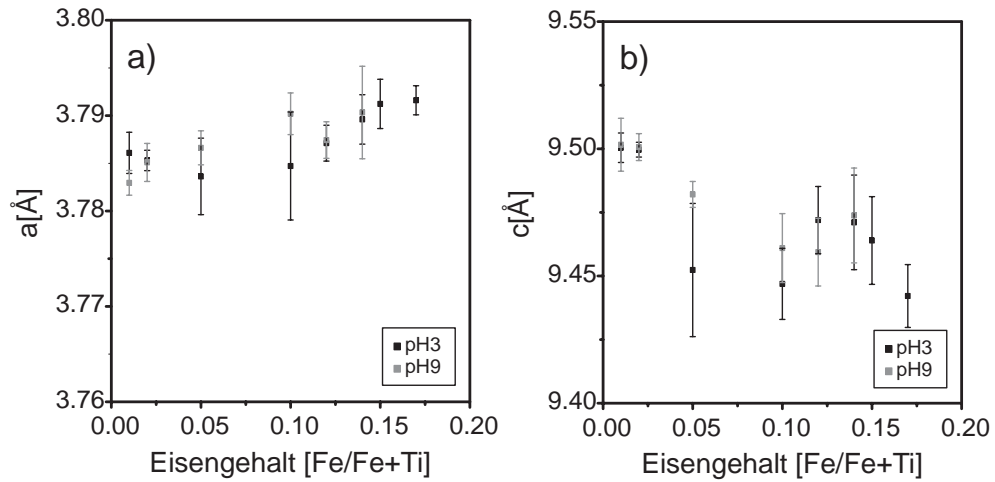


Abbildung 4.3: Abhängigkeit der Gitterkonstante a) a und b) c verschiedener Anatasproben vom Eisengehalt. Die Fehlerbalken entsprechen dem Signifikanzkriterium von $\pm 3\sigma$.

4.3 Morphologie und chemischen Zusammensetzung der Fe_x:Ti_{1-x}O₂-Reihe

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM), energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDS) und Elektronenstrahlmikrosonde (EMS) wurde die Morphologie und die chemische Zusammensetzung einiger Fe_x:Ti_{1-x}O₂-Proben untersucht. Um sicherzustellen, dass die Messungen nicht durch anhaftende Partikel verfälscht werden, wurden die Proben in Epoxydharz eingebettet, einige mm herunter geschliffen und poliert.

Bei 400°C getemperte Proben:

Bei 400°C besitzen alle Proben ein brekziöses Gefüge. Grobkörnige, eckige, homogene Kristalle befinden sich in einer porösen Matrix, die aus kleineren, splitterartigen Kristallen aufgebaut ist. Sowohl die großen Kristalle als auch die Matrix werden von Rissen durchzogen (Abb.4.4.a-d). Ab Eisengehalten von 12at.% sind die Risse mit sehr hellen, kleinen Körnern gefüllt (Abb.4.4.c). Die chemischen Zusammensetzungen der großen Kristalle in den Proben mit 5at.% und 10at.% Eisen spiegeln die Probenzusammensetzung wider (Tab.4.4a). Das gesamte Eisen wurde also in die TiO₂ Kristalle eingebaut. Mit 11.4-12.3at.% Eisen bauen auch die Kristalle der 12%-Proben einen Großteil des Eisens ein, allerdings finden sich in den kleinen, sehr hellen Körnchen der Risse Eisengehalte bis zu 26at.%.

Um weitere Informationen über die Eisenverteilung der 12%-Probe zu erhalten, wurde eine Elementverteilungskarte mittels der EMS erstellt. Die Karte zeigt eine deutliche Eisenanreicherung in den Rissen (Abb.4.5.a-b).

Ein Teil der 400°C-Proben lässt hellere Kernbereiche in der Gesamtprobe bzw. in einzelnen Kristallen erkennen (Abb.4.4.d). Diese Bereiche unterscheiden sich chemisch nicht von den restlichen Probenbereichen. Dies Phänomen tritt vor allem in den pH9-Proben auf. Es wäre möglich, dass es sich hier um unterschiedlich oxidierte Bereiche handelt. Phasen mit einem hohen Gehalt an Fe²⁺ wie FeO stellen sich im REM heller da als Fe³⁺-haltige Verbindungen wie Fe₂O₃.

Tabelle 4.4: Fe-Anteil $n_{Fe}/(n_{Fe}+n_{Ti})$ der bei 400°C (a) und bei 800°C (b) getemperten Proben, bestimmt aus den EDS-Messungen am REM und WDS-Messungen am ESM.

x	homogener Bereich		Risse mit hellen Körnern		Bereich mit Einschlüssen	
	EDS	WDS	EDS	WDS	EDS	WDS
a) 400°C						
x= 0.05	0.054	0.05	-	0.049	-	-
x= 0.1	0.091-0.104	0.097-0.100	-	0.094-0.105	-	-
x= 0.12	0.114-0.123	0.117-0.119	0.221-0.26	0.11-0.137	-	-
b) 800°C						
x= 0.02	0.011-0.038	-	-	-	-	-
x= 0.05	0.019-0.066	0.013-0.062	-	0.023-0.07	bis 0.252	-

Bei 800°C getemperte Proben:

Die 800°C-Proben weisen ein den 400°C-Proben ähnliches brekziöses Gefüge auf. Sie bestehen aus porösen, grobkörnigen, eckigen Kristallen, die allerdings im Gegensatz zu den 400°C-Proben von kleinen weißen und hellgrauen Einschlüssen durchsetzt sind (Abb.4.4.e-f). Die Kristalle befinden sich ebenfalls in einer porösen Matrix aus kleineren, splitterartigen Kristallen und ungefüllten Rissen. Aufgrund dieses Gefüges weisen die EDS- und WDS-Messungen eine relativ breite Streuung der Messwerte auf (Tab.4.4.b). Es ist nicht möglich, die Eisengehalte der einzelnen Kristalle und Einschlüsse mit großer Genauigkeit anzugeben. Trotzdem wird deutlich, dass es sich bei den Einschlüssen um eine bis zu 25at.% eisenreiche Phase handelt, während die umgebenden Kristalle ca. 2at.% Eisen aufweisen.

Das Gefüge und die Eisenverteilung der reduzierten Proben entspricht dem der nichtreduzierten Proben (siehe Tabelle 7.3 im Anhang).

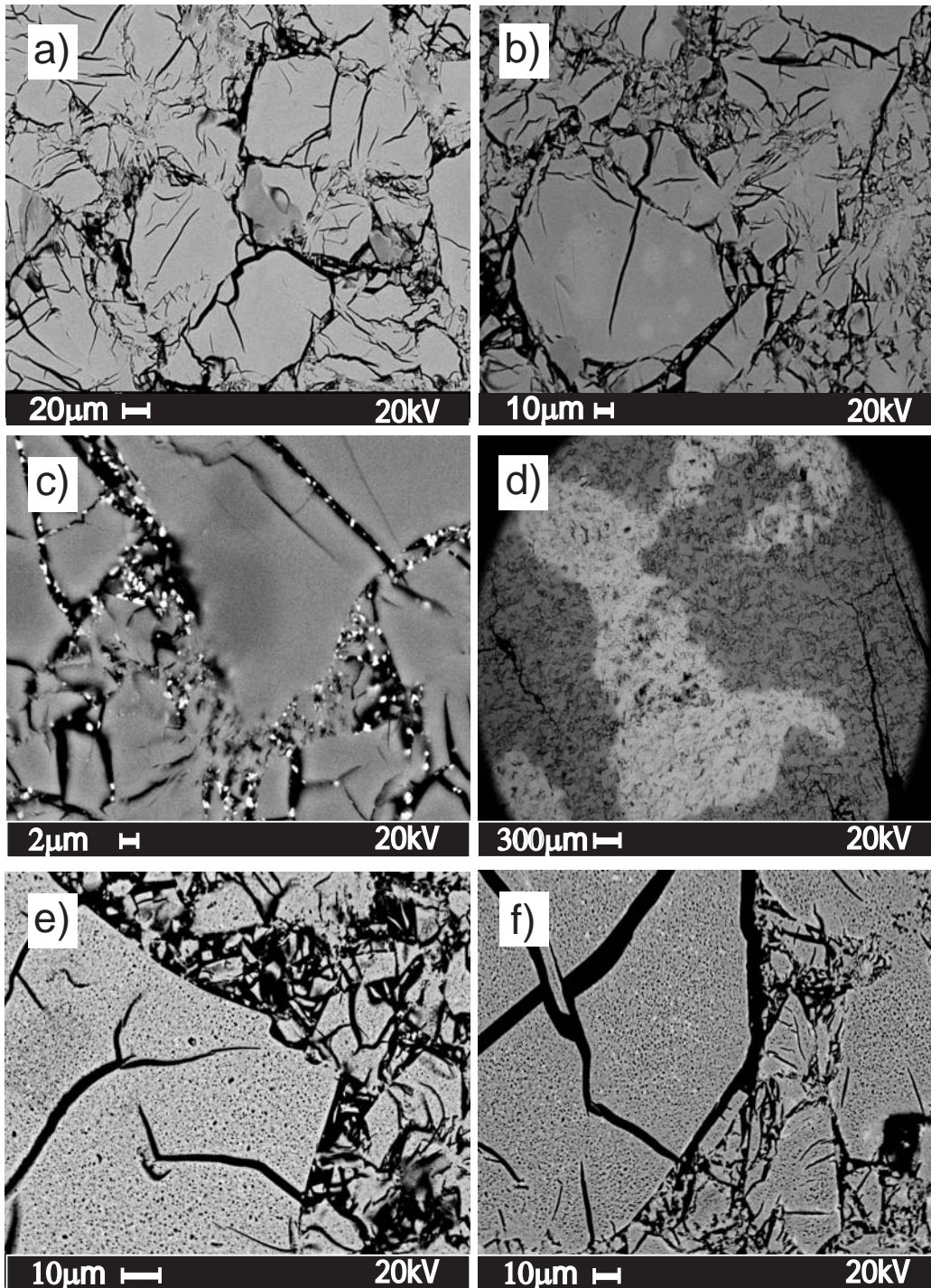


Abbildung 4.4: REM-Bilder von TiO₂-Proben mit 5at.% Fe (a), 10at.% Fe (b), 12at.% Fe (c, d) nach Tempern bei 400°C und 2at.% Fe (e), 5at.% Fe (f) nach Tempern bei 800°C.

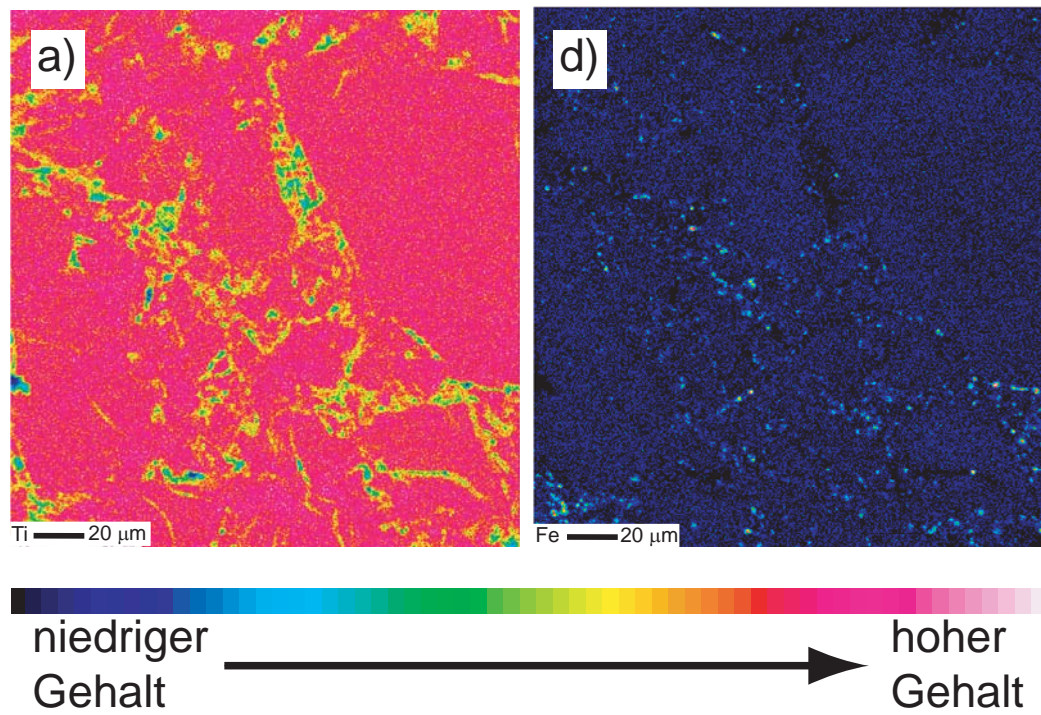


Abbildung 4.5: Elementkarte von a) Ti und b) Fe in einer 12at.% Fe:Ti_{1-x}O₂ Anatas-Probe (400°C).

4.4 Differenzthermoanalyse der Fe_x:Ti_{1-x}O₂-Reihe

Die Bildung und Umwandlung der metastabilen TiO₂-Phase Anatas wird durch verschiedene Faktoren wie die Synthesebedingungen, Partikelgröße, Fremdionen usw. bestimmt. Dies wirkt sich auch auf den monotropen Anatas-Rutil-Phasenübergang aus, der syntheseabhängig zwischen 400°C und 1000°C beobachtet wurde. Wie schon beschrieben wurde, zeigt die Anwesenheit einer Eisenphase bzw. die Dotierung mit Eisen als „Verunreinigung“ einen Einfluss auf die Anatas-Rutil-Transformation [99, 123, 128]. Es wird davon ausgegangen, dass der Einbau von Fe³⁺ bzw. Fe²⁺ in Anatas mit der Ausbildung von Sauerstoffdefekten verbunden ist [99]. Während der rekonstruktiven Phasenumwandlung Anatas → Rutil müssen Ti-O-Bindungen gelöst werden, um neue Ti-O-Bindungen bilden zu können, was durch die Sauerstoffdefekte erleichtert wird. Die Anwesenheit von Fe³⁺- bzw. Fe²⁺-Ionen beschleunigt den Phasenübergang [99] und verschiebt diesen zu niedrigeren Temperaturen [123, 128]. Bisher stützten sich alle Beobachtungen auf strukturelle Untersuchungen. Um weitere Informationen über den Einfluss von Eisen auf den Anatas-Rutil-Phasenübergang zu erhalten, wurden die 400°C Proben langsam auf 800°C hochgeheizt. Die dabei ablaufenden Vorgänge wurden mittels der Differenzthermoanalyse (DTA) erfaßt.

Die DTA-Messungen der Fe_x:Ti_{1-x}O₂-Proben zeigen für x=0.02 und 0.05 zwei relativ breite, endotherme Effekte (Abb.4.6.a). Diese Effekte wandern mit steigenden Eisengehalten zu niedrigeren Temperaturen. Ab x=0.1 wird nur noch ein Effekt beobachtet. Ein weiterer Anstieg der Eisengehalte bewirkt nur eine sehr geringe Temperaturverschiebung. Es wäre möglich, dass der zweite Effekt bei hohen Dotierungen vom ersten Effekt überdeckt wird. Hinweise dafür liefert die Ableitung der Messkurven (Abb.4.6.b-c). Um die beobachteten Effekte der DTA-Messungen zu charakterisieren, wurden systematisch Anatasproben mit jeweils 2, 4 und 6at.% Kobalt bei dementsprechenden Temperaturen getempert und anschließend abgeschreckt. Die verschiedenen Phasenbeziehungen wurden mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt

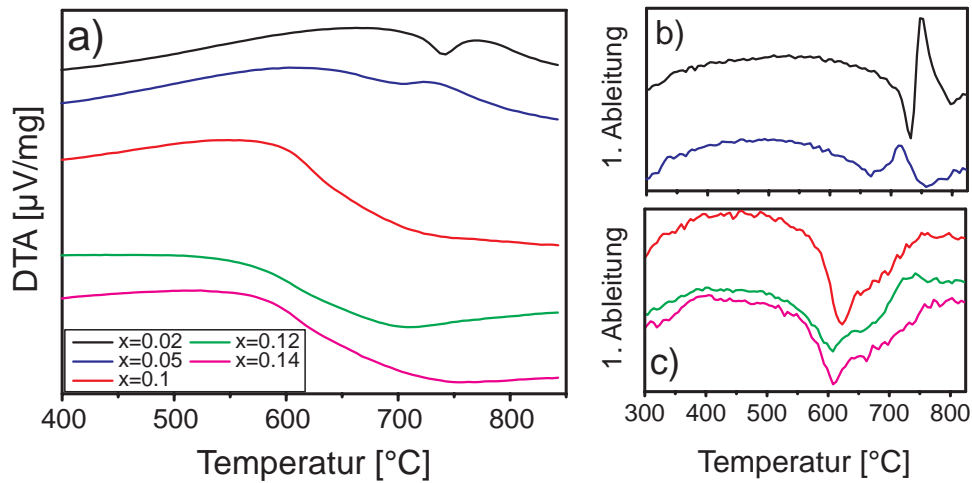


Abbildung 4.6: DTA-Messung (a) und 1. Ableitung der DTA-Kurven (b und c) der Fe_x:Ti_{1-x}O₂ Reihe mit x=0.02 bis x=0.14 ($x=n_{Fe}/(n_{Fe}+n_{Ti})$).

(Abb.4.7). Eine Probe mit 1at.% Eisen besteht bei 600°C hauptsächlich aus Anatas und sehr geringen Mengen Rutil. Dagegen ist in einer 5%-Probe bei 600°C Rutil die Hauptphase, gefolgt von Anatas. Bei einem weiteren Eisenanstieg auf 12at.% sind keine Bragg-Reflexe des Anatas mehr zu erkennen. Die Probe besteht bei 600°C aus Rutil + Hämatit + Pseudobrookit.

Eine weitere strukturelle Veränderung in Abhängigkeit vom Eisengehalt betrifft die Bildung von Pseudobrookit. In den 2%-Proben tritt der Pseudobrookit erst bei > 730°C auf. Bei 730°C liegt ausschließlich Rutil vor. Dagegen lassen sich in den 5%-Proben schon bei 700°C neben Rutil Pseudobrookit und sehr geringe Mengen Hämatit ausmachen. Bei 12at.% Eisen hat die Pseudobrookitbildung schon bei 600°C stattgefunden. Dies ist im Einklang mit der berichteten Umwandlung von Hämatit in Pseudobrookit bei 585°C [126].

Aus dem Vergleich der DTA-Messungen mit den Röntgenphasenanalysen, lassen sich die beiden endothermen Effekte den folgenden Phasenübergängen zuordnen: Anatas → Rutil + Hämatit und Rutil + Hämatit → Rutil + Pseudobrookit.

Beide Phasenübergänge verschieben sich mit steigendem Eisengehalt zu niedrigeren Temperaturen. Bei etwa 12at.% Eisen überlagern sich beide Effekte, was auf eine nahezu synchrone Abfolge zweier Umwandlungen hindeutet.

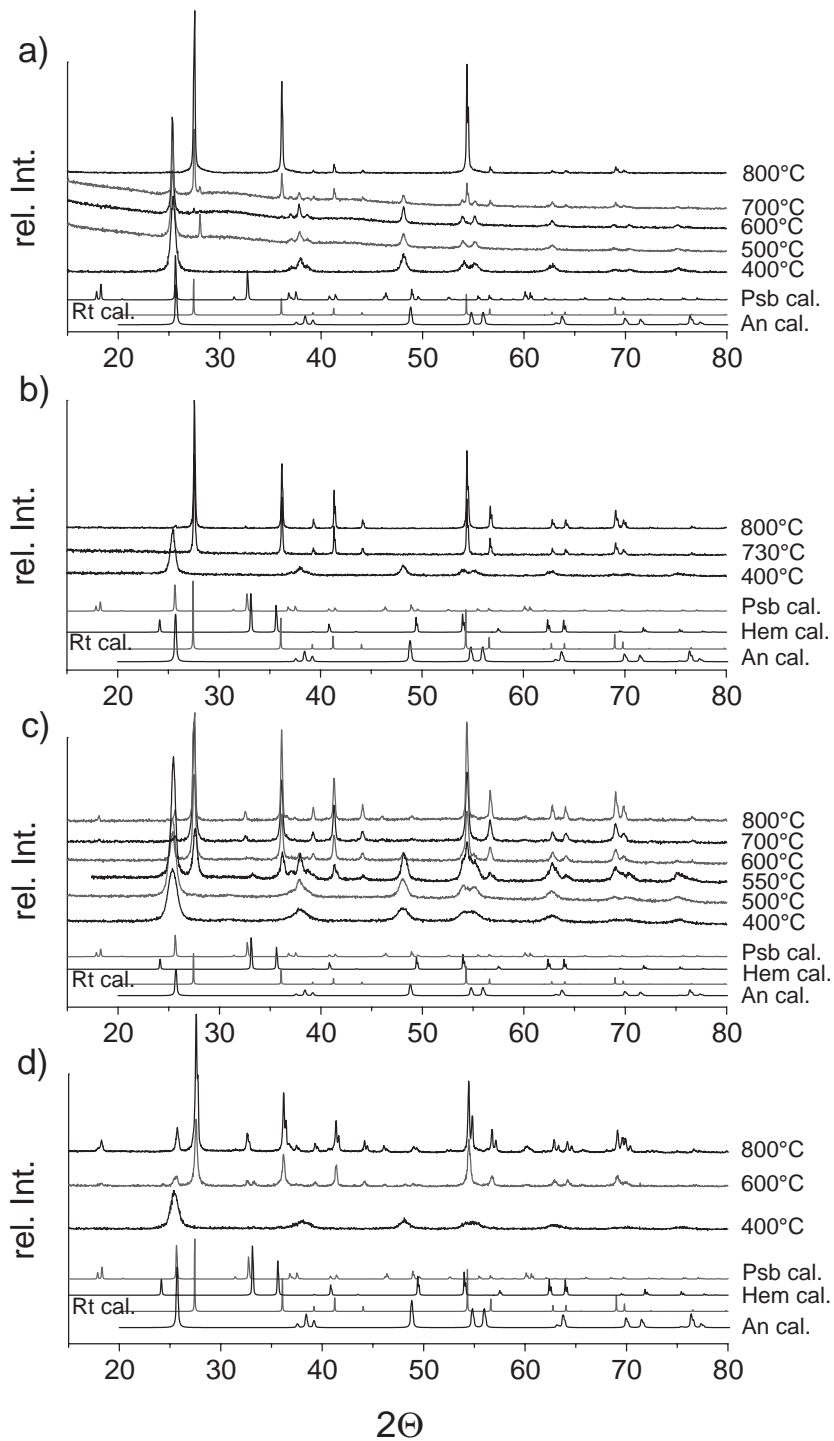


Abbildung 4.7: Röntgendiffraktogramm der $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ -Reihe mit Eisengehalten von a) $x=0.01$, b) $x=0.02$, c) $x=0.05$ und d) $x=0.12$ getempert bei 400°C-800°C ($x=n_{\text{Fe}}/(n_{\text{Fe}}+n_{\text{Ti}})$).

4.5 Magnetische Eigenschaften der Fe_x:Ti_{1-x}O₂-Reihe

Die beiden TiO₂-Modifikationen Anatas und Rutil sind diamagnetisch. Allerdings verursachen schon geringe Mengen von Sauerstoffdefektstellen in den beiden Polymorphen einen Van Vleck-Paramagnetismus [103, 104, 105]. Die magnetischen Eigenschaften der verschiedenen Phasen des Fe-O- und Fe-Ti-O-Systems sind vielfältig (Tabelle 4.5). Hämatit (Fe₂O₃) beispielsweise ist oberhalb von 956 K paramagnetisch, darunter ferromagnetisch. Bei 260 K erfolgt ein weiterer Übergang, der sogenannte Morin-Übergang [129]. Die magnetische Struktur von Hämatit wird durch zwei Untergitter gebildet, deren Spins antiparallel zueinander ausgerichtet sind. Allerdings sind oberhalb der Morin-Temperatur die Spins nicht mehr exakt antiparallel ausgerichtet und es kommt zur Ausbildung eines ferromagnetischen Verhaltens. Charakteristisch für Magnetit (Fe₃O₄) ist ein ferrimagnetisches Verhalten und der sogenannte Verwey-Übergang bei 120 K. Bei dem Verwey-Übergang handelt es sich um einen Phasenübergang von der kubisch inversen Spinellstruktur zu einer orthorombisch verzerrten Struktur [130]. Damit verbunden ist eine Elektronen-Delokalisierung.

Bei hohen Temperaturen verhält sich der Pseudobrookit paramagnetisch. Zwischen 650 und 55 K verhält sich der Pseudobrookit ebenfalls paramagnetisch, allerdings folgt die Suszeptibilität nicht dem Curie-Weiss-Gesetz [131]. Aufgrund der strukturellen Anordnung der Fe³⁺-Ionen kommt es bei 55 K zu einer Spin-Frustration und es erfolgt der Übergang in ein Spin-Glas-Verhalten.

Bei 400°C getemperte Proben:

Bei 400°C getemperte Proben zeigen ein paramagnetisches Verhalten (Abb.4.8). Die Magnetisierung ist reversibel und die magnetischen Momente nehmen mit steigendem Eisengehalt ab. Aus den 1/χ-Darstellungen ¹ wird deutlich, dass die Proben mit niedrigen Eisengehalten im Bereich von 300 K bis

¹Berechnung von $\chi = (M_m/H) + 0.0000142$

Tabelle 4.5: *Magnetische Eigenschaften verschiedener Fe- und Fe-Ti-Oxide.*

Verbindung	Übergangstemperatur [K]	magnetisches Verhalten
Fe ₃ O ₄	850 T _C 120 (Verwey-Übergang)	ferrimagnetisch
Fe ₂ TiO ₄	120 T _N	antiferromagnetisch
Fe ₂ O ₃	956 T _C 260 T _M	schwach ferromagnetisch antiferromagnetisch
FeTiO ₃	80 T _N	antiferromagnetisch
FeTiO ₃ - Fe ₂ O ₃	50-38	Spin-Glas-Übergang
Fe ₂ TiO ₅	>650 <650 55	paramagnetisch kein Curie-Weiss-Verhalten Spin-Glas-Übergang

T_C: Curie-Temperatur; T_N: Néel-Temperatur; T_M: Morin-Übergang

100 K dem Curie-Weiss-Gesetz: $\chi=C/(T-\Theta)$ folgen (Abb.4.9.b). Allerdings wird der Temperaturbereich, in dem das Curie-Weiss-Gesetz anwendbar ist, mit steigendem Eisengehalt kleiner, so dass bei 10at.% Eisen χ nur im Bereich 300-150 K dem Curie-Weiss-Gesetz folgt. Im gleichen Maß verschieben sich die paramagnetischen Curie-Temperaturen Θ von -55K nach -100 K ². Bei Eisengehalten oberhalb von 10at.% ändert sich das magnetische Verhalten deutlich. Es gibt keinen bzw. nur einen sehr kleinen Bereich, in dem ein Curie-Weiss-Verhalten auftritt; dafür wird zwischen 240 und 260 K ein Übergang sichtbar (Abb.4.9.a). Dieser Übergang steht in guter Übereinstimmung mit dem Morin-Übergang der Hämatit-Phase, die röntgenographisch bei > 14at.% Eisen in den Proben bestimmt werden konnte. Die abweichenden magnetischen Eigenschaften weisen darauf hin, dass sich schon bei Eisengehalten oberhalb von 10at.% Hämatit in den Proben befindet. Das für die Hämatit-Phase charakteristische ferromagnetische Verhalten oberhalb von 260 K ist nur in der 30%-Probe zu erkennen.

²Bei den angegebenen Temperaturen handelt es sich um hypothetische Werte, die deshalb auch negativ sein können

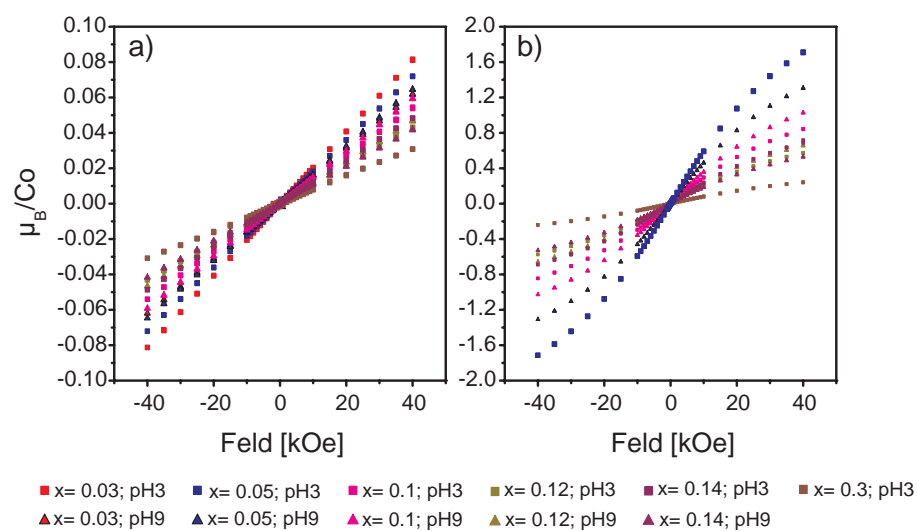


Abbildung 4.8: Magnetische Momente der Fe-dotierten Anatas-Proben bei a) 300 K und b) 5 K ($x=n_{Fe}/(n_{Fe}+n_{Ti})$).

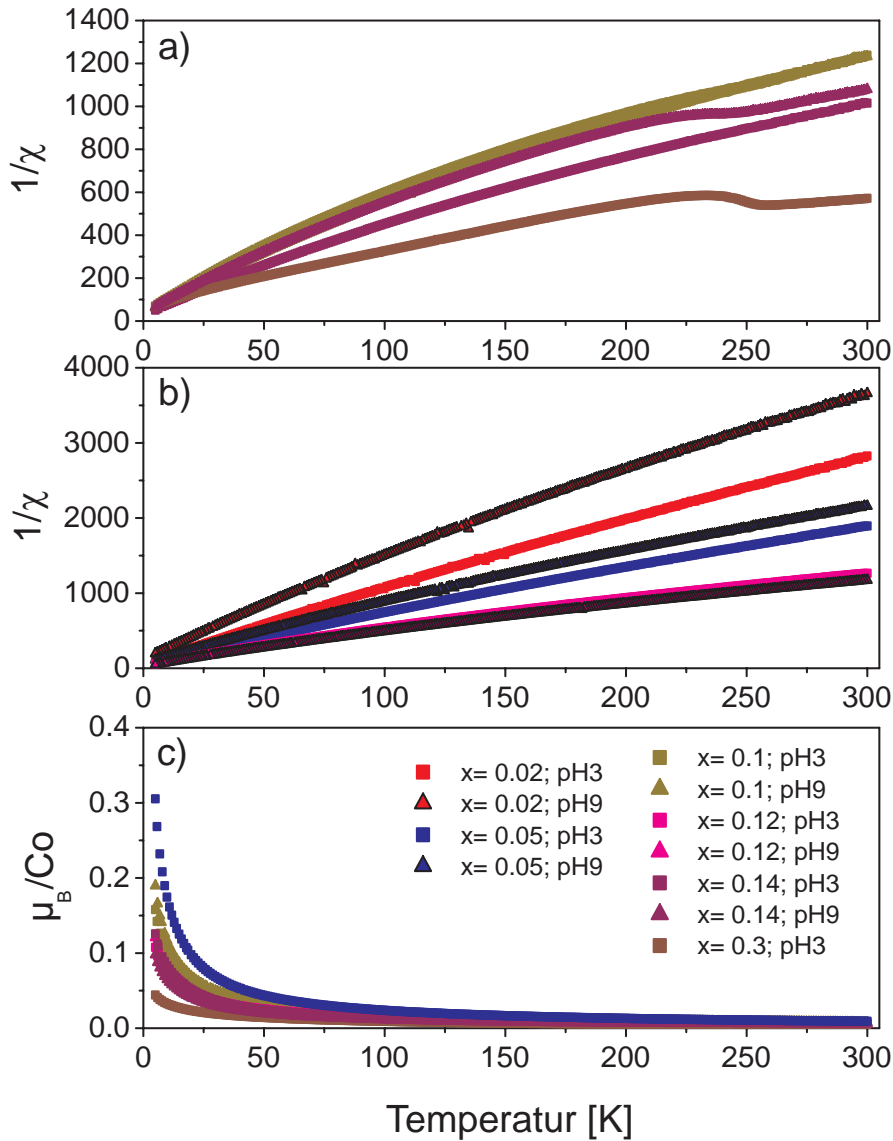


Abbildung 4.9: Magnetische Momente (c) und $1/\chi$ (a, b) der Fe-dotierten Anatas-Proben in Abhängigkeit von der Temperatur ($x=n_{Fe}/(n_{Fe}+n_{Ti})$).

Oberhalb von 10at.% Eisen verhalten sich alle reduzierten Proben ferromagnetisch (Abb.4.10 und Tab.4.6). Dabei sind jeweils die magnetischen Sättigungsmomente der bei pH=9 hergestellten Proben höher als die Momente der bei pH=3 hergestellten Proben. Die magnetischen Sättigungsmomente nehmen mit steigenden Eisengehalten zu. Bis 10at.% Eisen zeigen alle Proben ein paramagnetisches Verhalten, das wie bei den nichtreduzierten Proben dem Curie-Weiss-Gesetz entspricht (Abb.4.11.e-d). Bei Eisengehalten $> 10\%$ folgen die $1/\chi$ Kurven nicht dem Curie-Weiss-Gesetz. Oberhalb 14% Eisen wird bei 128 K ein Übergang sichtbar, der sich auf den Verwey-Übergang des Magnetits zurückführen lässt (Abb.4.11.c-b). Die 30%-Probe zeigt bei ≈ 50 K einen zweiten nur sehr schwach ausgeprägten Übergang (Abb.4.11.a). Aus den röntgenographischen Untersuchungen ist bekannt, dass neben Magnetit auch deutliche Mengen Ilmenit vorhanden sind. Mischkristalle der beiden Endglieder Ilmenit und Hämatit durchlaufen je nach Zusammensetzung bei 50-38 K einen Spin-Glas-Übergang.

Die magnetischen Messungen weisen darauf hin, dass nur unterhalb von 10at.% Eisen reiner Anatas in den Proben vorliegt. Oberhalb von 10at.% treten sowohl in den nicht reduzierten als auch in den reduzierten Proben magnetische Verunreinigungen auf.

Tabelle 4.6: *Magnetische Momente der reduzierten Fe_x:TiO₂ 400° C-Proben bei 300 K.*

x	pH	μ_B/Fe
0.12	3	0.045
0.12	9	0.13
0.14	3	0.043
0.14	9	0.12
0.30	3	0.35

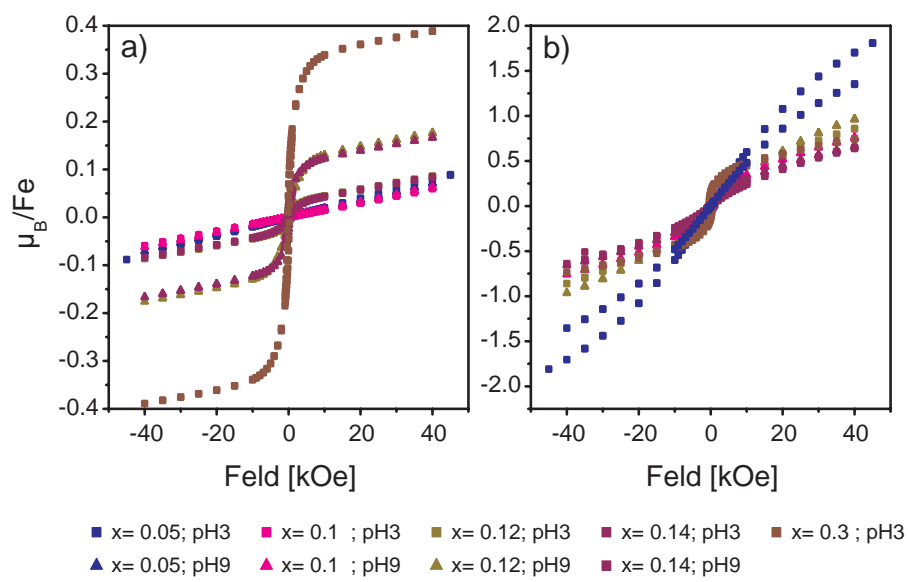


Abbildung 4.10: Magnetische Momente der reduzierten, Fe-dotierten Anatas-Proben bei a) 300 K und b) 5 K ($x=n_{Fe}/(n_{Fe}+n_{Ti})$).

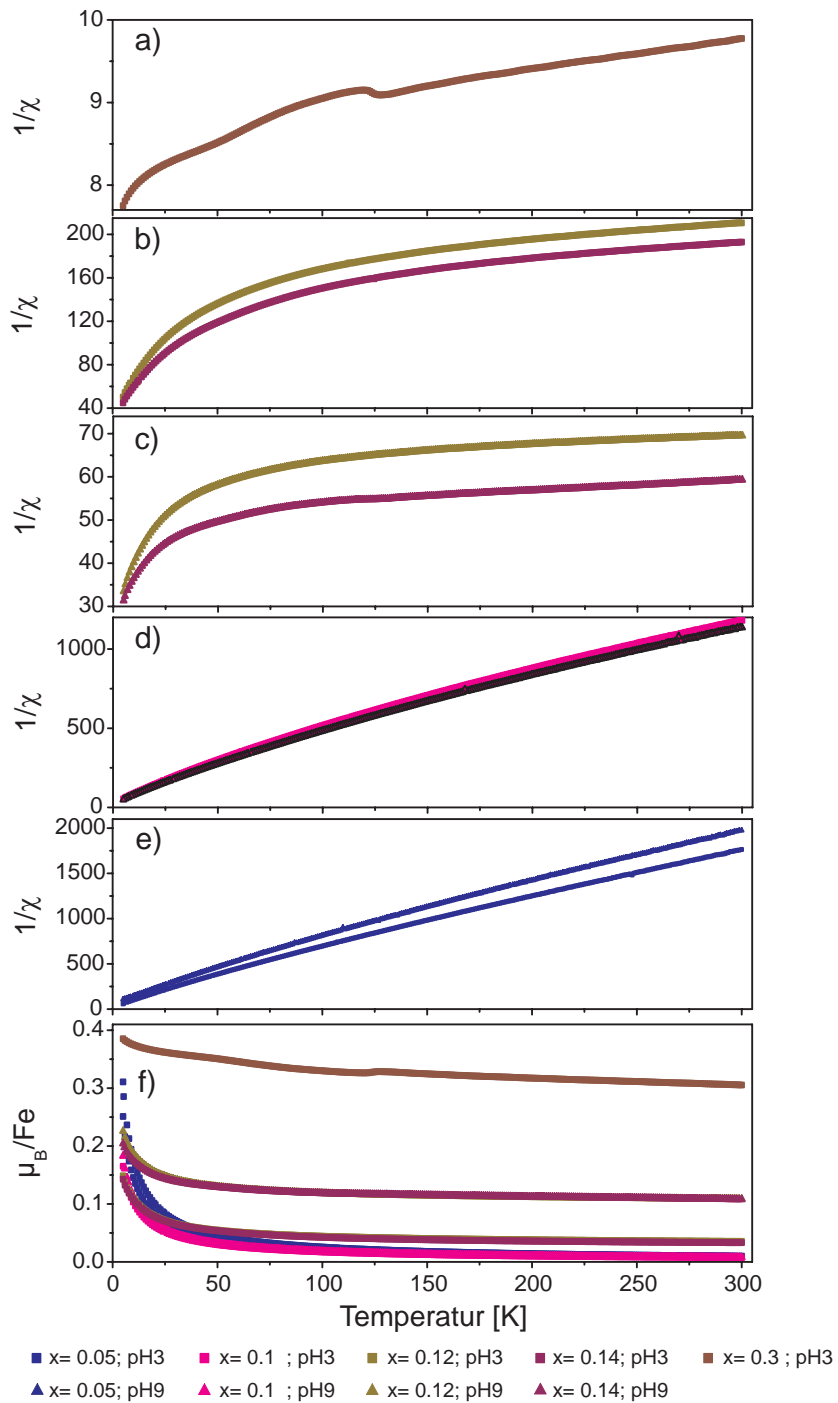


Abbildung 4.11: Magnetische Momente (f) und $1/\chi$ (a-e) der reduzierten, Fe-dotierten Anatase-Proben in Abhängigkeit von der Temperatur ($x=n_{\text{Fe}}/(n_{\text{Fe}}+n_{\text{Ti}})$).

Bei 800°C getemperte Proben:

Messungen der magnetischen Eigenschaften bei 300 K zeigen für die bei 800°C getemperten Proben ein paramagnetisches Verhalten (Abb.4.12). Die magnetischen Momente sind von den Eisengehalten unabhängig. Die Temperaturabhängigkeit der $1/\chi$ Kurven entspricht nicht dem Curie-Weiss-Gesetz (Abb.4.13.a). In der 10%-Probe erfolgt bei 57 K ein Übergang, der sich auch schon bei niedrigeren Eisengehalten andeutet. Dieser entspricht dem Spin-Glas-Übergang des Pseudobrookites, der auch röntgenographisch in den Proben bestimmt werden konnte.

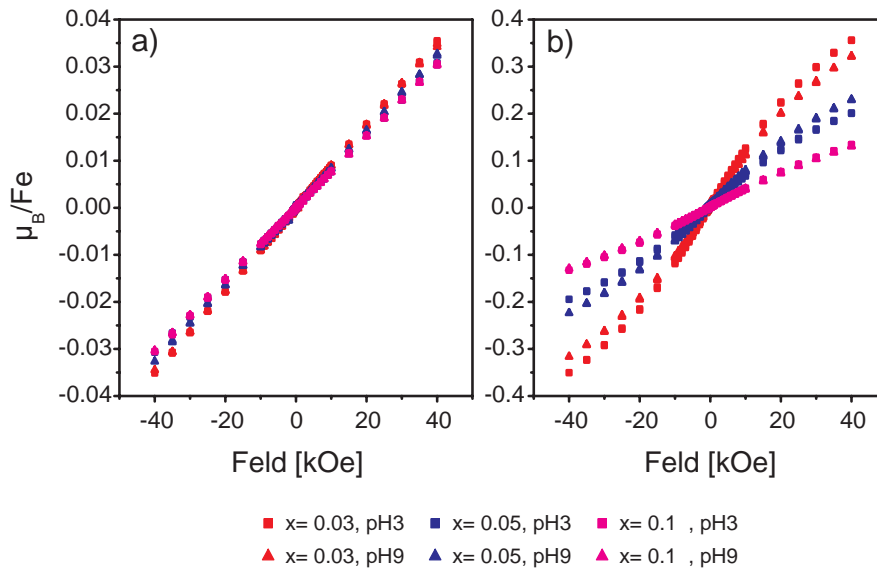


Abbildung 4.12: Magnetische Momente der Fe-dotierten Rutil-Proben bei a) 300 K und b) 5 K ($x=n_{Fe}/(n_{Fe}+n_{Ti})$).

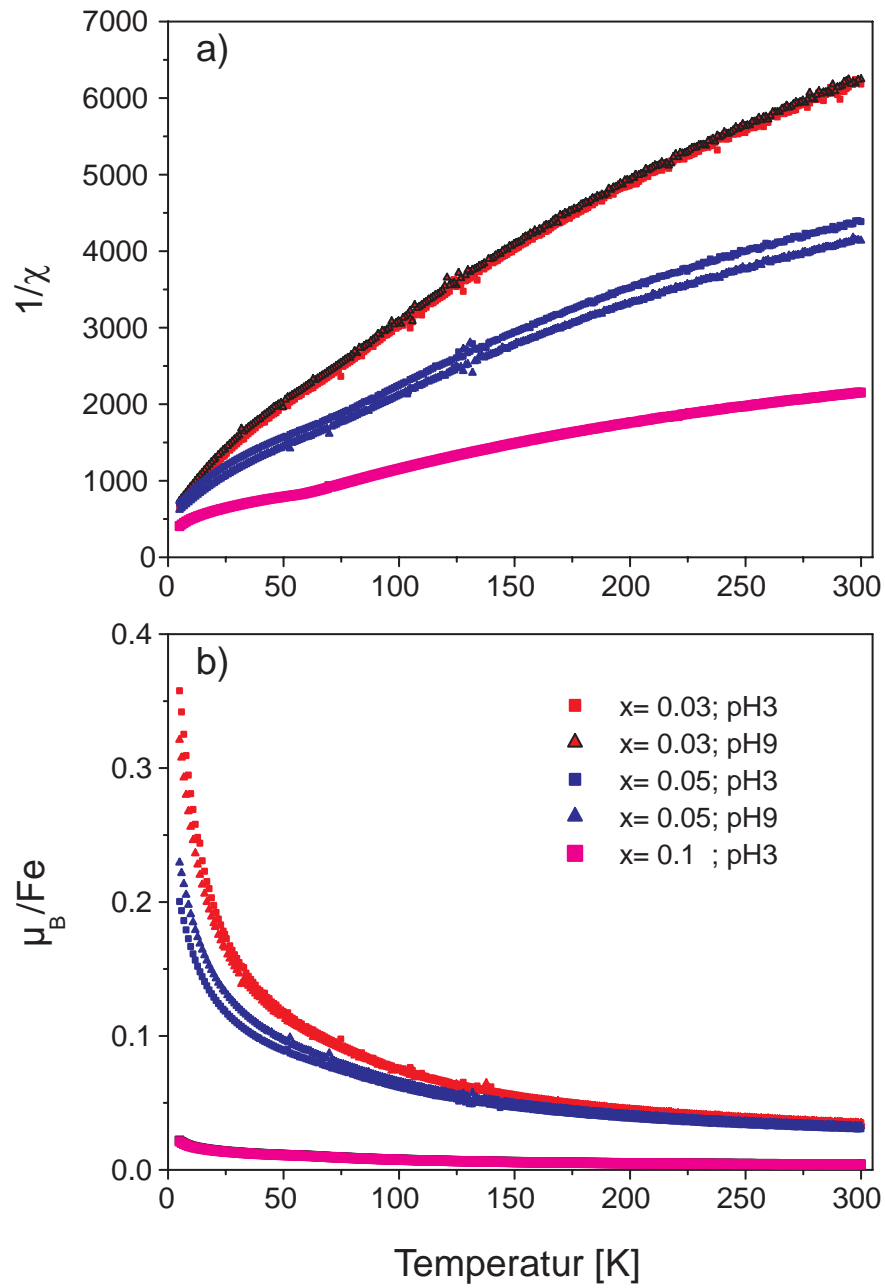


Abbildung 4.13: Magnetische Momente (b) und $1/\chi$ (a) der Fe-dotierten Rutil-Proben in Abhängigkeit von der Temperatur ($x=n_{Fe}/(n_{Fe}+n_{Ti})$).

Nach dem Reduzieren sind alle Proben sowohl bei 300 K als auch bei 5 K ferromagnetisch (Abb.4.14 und Tab.4.7) mit Sättigungsmomenten von $\approx 2.3 \mu_B/\text{Fe}$, was dem Sättigungsmoment von metallischem Eisen ($2.216 \mu_B/\text{Fe}$ [132]) sehr nahe kommt. Die magnetischen Momente und $1/\chi$ sind nahezu temperaturunabhängig (Abb.4.15).

Tabelle 4.7: Magnetische Momente der reduzierten $\text{Fe}_x\text{:TiO}_2$ 800°C-Proben bei 300 K.

x	pH	μ_B/Fe
0.03	3	2.32
0.03	9	2.31
0.05	3	2.31
0.05	9	2.25
0.1	3	2.39
0.1	9	2.31

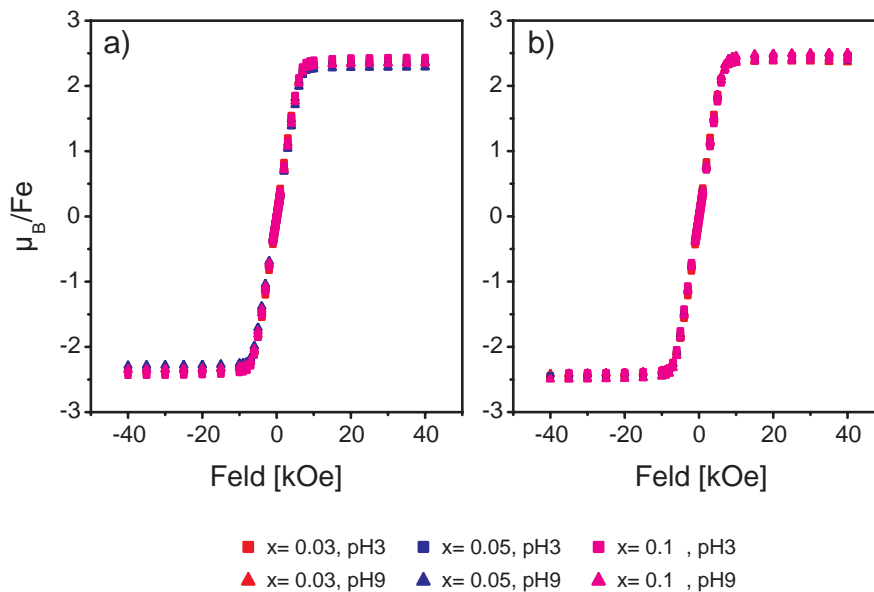


Abbildung 4.14: Magnetische Momente der reduzierten Fe-dotierten Rutil-Proben bei a) 300 K und b) 5 K ($x=n_{\text{Fe}}/(n_{\text{Fe}}+n_{\text{Ti}})$).

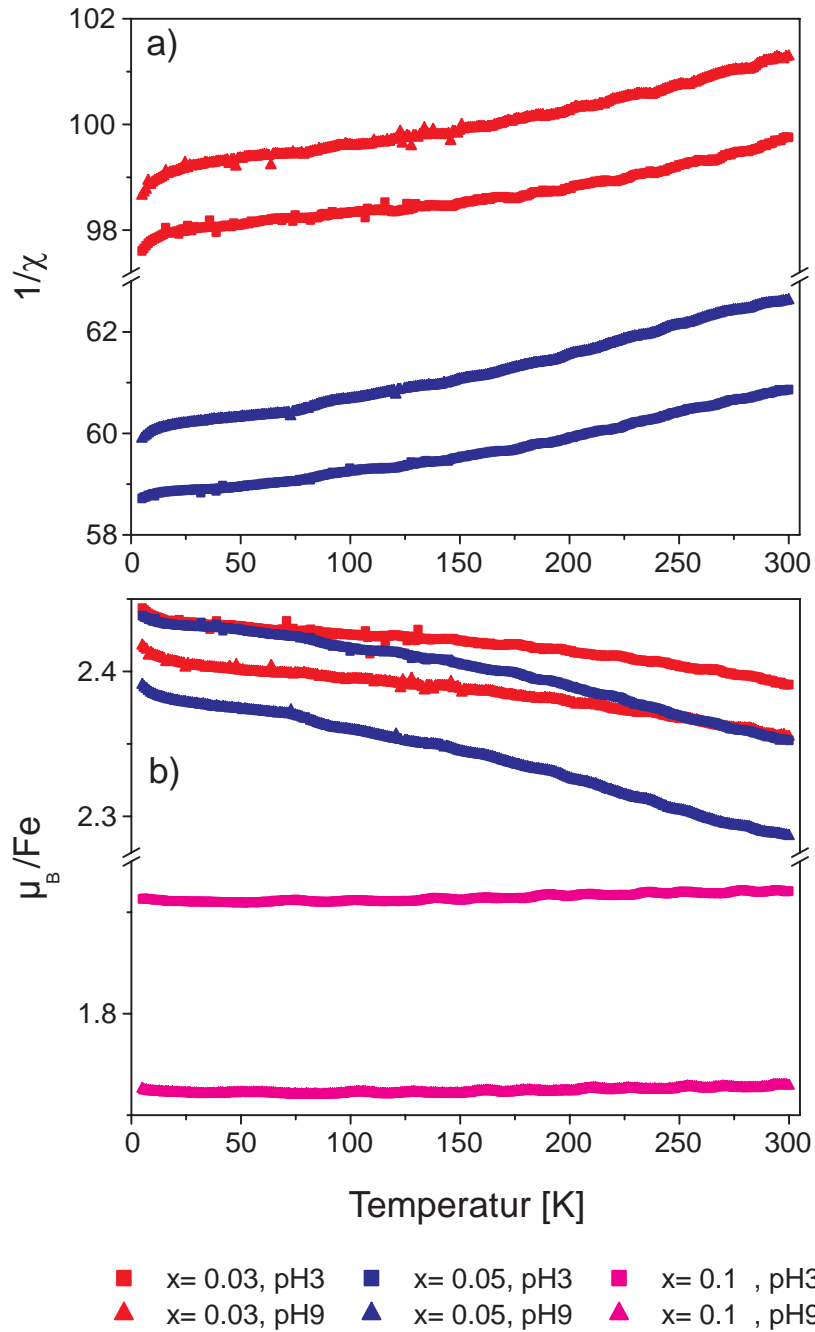


Abbildung 4.15: Magnetische Momente (b) und $1/\chi$ (a) der reduzierten Fe-dotierten Rutil-Proben in Abhängigkeit von der Temperatur ($x=n_{Fe}/(n_{Fe}+n_{Ti})$).

Abbildung 4.16 zeigt die Hysteresen niedrig dotierter Anatas-Proben bei einer Temperatur $T < 2$ K. Die Proben erreichen unter den gewählten Messbedingungen nicht den Sättigungszustand. Das magnetische Moment der mit 0.5at.% dotierten Probe nähert sich jedoch einem Wert von $6.3 \mu_B/\text{Fe}$, was dem spin-only-Wert von Fe^{3+} high-spin ($\mu_{eff}^{s.o.} = 5.92$) relativ nahe kommt. Die 1%-Probe nähert sich dagegen einem Wert von nur $3.75 \mu_B/\text{Fe}$. Schon eine geringe Zunahme des Eisengehalts führt somit zu einer deutlichen Abnahme des magnetischen Momentes, somit muss das Auftreten einer antiferromagnetischen Phase wie z.B. Hämatit auch schon bei niedrigen Dotierungen in Betracht gezogen werden. Die Eisengehalte der beiden Proben wurden mit der Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt.

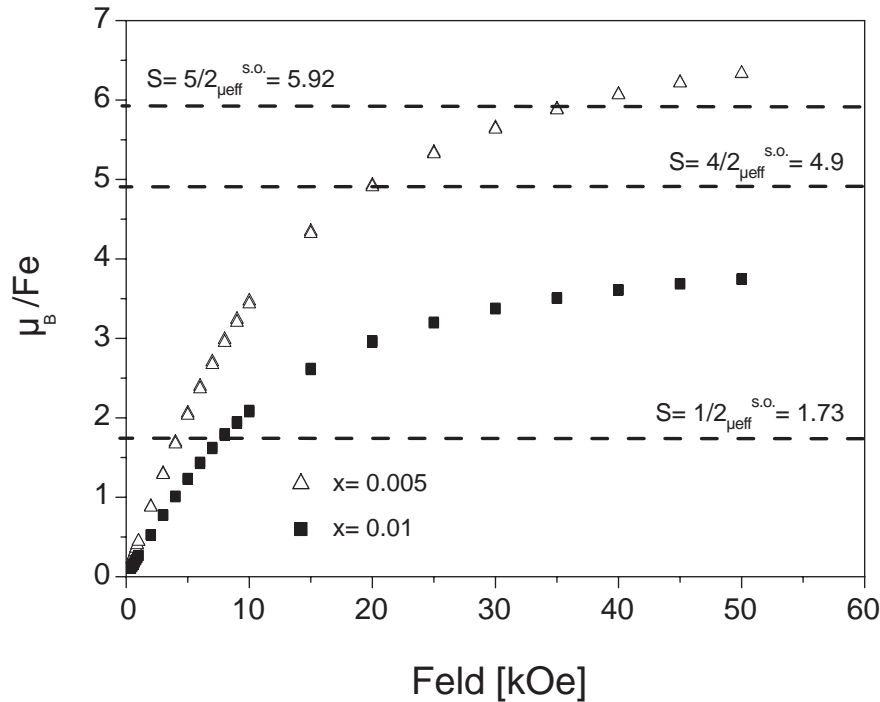


Abbildung 4.16: magnetische Messungen bei 1.7 K einer Anatas-Proben mit 0.5 at.% und 1 at.% Eisen.

4.6 Ergebnisse der Mößbauerspektroskopie

Die Fe-dotierten Anatas-Proben wurden mittels Mößbauerspektroskopie untersucht. Die Mößbauerspektroskopie ist eine weitere Methode, die es ermöglicht, auch sehr geringe Mengen von eisenhaltigen Phasen zu identifizieren.

Tabelle 4.8: Mößbauerparameter verschiedener Fe-Ti-Oxide [133]; δ : Isomerieverschiebung relativ zu α -Fe, ΔQ : Quadrupolaufspaltung, ± 0.01 mm/s.

Verbindung	δ [mm/s]	ΔQ [mm/s]
Fe ₂ O ₃	0.38	-0.21
FeTiO ₃	1.07	0.70
Fe ₃ O ₄	0.63	0.05
	0.27	
Fe ₂ TiO ₅	0.37	0.52
	0.37	0.90
Fe:TiO ₂	0.36	0.54

Das Mößbauerspektrum (Abb.4.17.a) der Probe mit einem Eisengehalt von 30at.% zeigt die Überlagerung von zwei Dubletts und einem Sextet. Da die Phasenvergesellschaftung aus den röntgenographischen Untersuchungen bekannt ist, können mit Hilfe der Referenzparameter (Tab.4.8) die gemessenen Mößbauerparameter den einzelnen Phasen zugeordnet werden.

Tabelle 4.9: Gemessene Mößbauerparameter der Fe-dotierten Anatas-Proben; δ : Isomerieverschiebung relativ zu α -Fe ± 0.2 mm/s, ΔQ : Quadrupolaufspaltung.

Probe	XRD	Mößbauer		
		δ [mm/s]	ΔQ [mm/s]	%
30 %Fe	TiO ₂ (An)	0.39	0.76	54
	Fe ₂ O ₃	0.37	-0.20	41
	TiO ₂ (Rt)	0.15	0.92	5
12 %Fe	TiO ₂ (An)	0.42	0.88	65
	Fe ₂ O ₃ ?	0.34	-0.31	17
		0.16	0.98	18
10 %Fe	TiO ₂ (An)	0.36	0.83	100

Nach den röntgenographischen Untersuchungen besteht die 12%-Probe aus Anatas und einer weiteren Phase, die nicht identifiziert werden konnte. Das Mößbauerspektrum dieser Probe (Abb.4.17.b) zeigt ein Sextet mit einer Isomerieverschiebung von 0.34 mm/s. Demzufolge liegt eine Verunreinigung von Hämatit (Fe₂O₃) vor. Weiter zeigt die Messung wie erwartet das Anatas-Dublett ($\delta=0.42$). Das Auftreten von Rutil läßt sich nicht eindeutig bestimmen.

Bei einem Eisengehalt von 10at.% zeigen das Spektrum ausschließlich das Anatas-Dublett (Abb.4.17.c). Es gibt keinen Hinweis auf Hämatit. Das Vorhandensein von kleinen (< 10nm) superparamagnetischen Teilchen kann allerdings aufgrund der vorliegenden Messbedingungen nicht ausgeschlossen werden.

Tabelle 4.10: Gemessene Mößbauerparameter der Fe-dotierten reduzierten Anatas-Proben; δ : Isomerieverschiebung relativ zu α -Fe ± 0.2 mm/s, ΔQ : Quadrupolaufspaltung.

Probe	XRD	Mößbauer		
		δ [mm/s]	ΔQ [mm/s]	%
30 %Fe-red	TiO ₂ (An)	0.41	0.71	30
	Fe ₂ O ₃ oder	0.96	1.24	34
	FeTiO ₃			
	Fe ₃ O ₄	0.70	0.01	12
		0.25	-0.04	7
	TiO ₂ (Rt)	0.21	0.83	9
	Fe ⁰	0.01	-0.01	8
12 %Fe-red	TiO ₂ (An)	0.31	0.83	73
	Fe ₂ O ₃ oder	1.25	1.76	9
	FeTiO ₃ ?			
		0.71	0.02	3
		0.23	-0.04	4
		0.54	0.91	10
		-0.02	0.00	1
10 %Fe-red	TiO ₂ (An)	0.35	0.85	100

Die Mößbauerspektren der Fe-dotierten reduzierten Anatas-Proben zeigen für Eisengehalte $> 10\text{at.}\%$ komplexe Überlagerungen von teilweise nur in geringen Mengen vorliegenden Phasen (Abb.4.18). Die Ergebnisse der Mößbaummessungen an der reduzierten 30%-Probe stimmen mit den röntgenographischen Untersuchungen überein (Tab.4.10). In der reduzierten 12%-Probe lässt sich neben Anatas auch geringe Mengen an Ilmenit (FeTiO_3) und Magnetit (Fe_3O_4) erkennen. Aufgrund der Überlagerungen ist nicht eindeutig festzustellen, ob auch geringe Mengen Rutil in der Probe vorhanden sind. Die für die reduzierte 12%-Probe bestimmten Mößbauerparameter weichen zum Teil deutlich von den entsprechenden Referenzwerten ab (vergleiche Tab.4.8 und Tab.4.10). Dies kann mit den Überlagerungen der einzelnen Subspektren, den geringen Mengen aber auch durch Defekte oder Mischkristallbildung beispielsweise im Ilmenit-Hämatit erklärt werden. Das Mößbauerspektrum der reduzierten 10%-Probe gleicht der nicht reduzierten Probe und zeigt lediglich das Anatas-Dublett (Abb.4.18.c). Allerdings kann wie schon bei der nicht reduzierten Probe das Vorhandensein von kleinen ($< 10\text{ nm}$) superparamagnetischen Teilchen nicht ausgeschlossen werden.

Die Isomeriewerschiebungen ($\delta = 0.36$ bzw. 0.35 mm/s), die aus den 10%-Proben ermittelt wurden, weisen darauf hin, dass Eisen sowohl in der nicht reduzierten als auch in der reduzierten Probe als Fe^{3+} in Anatas vorliegt.

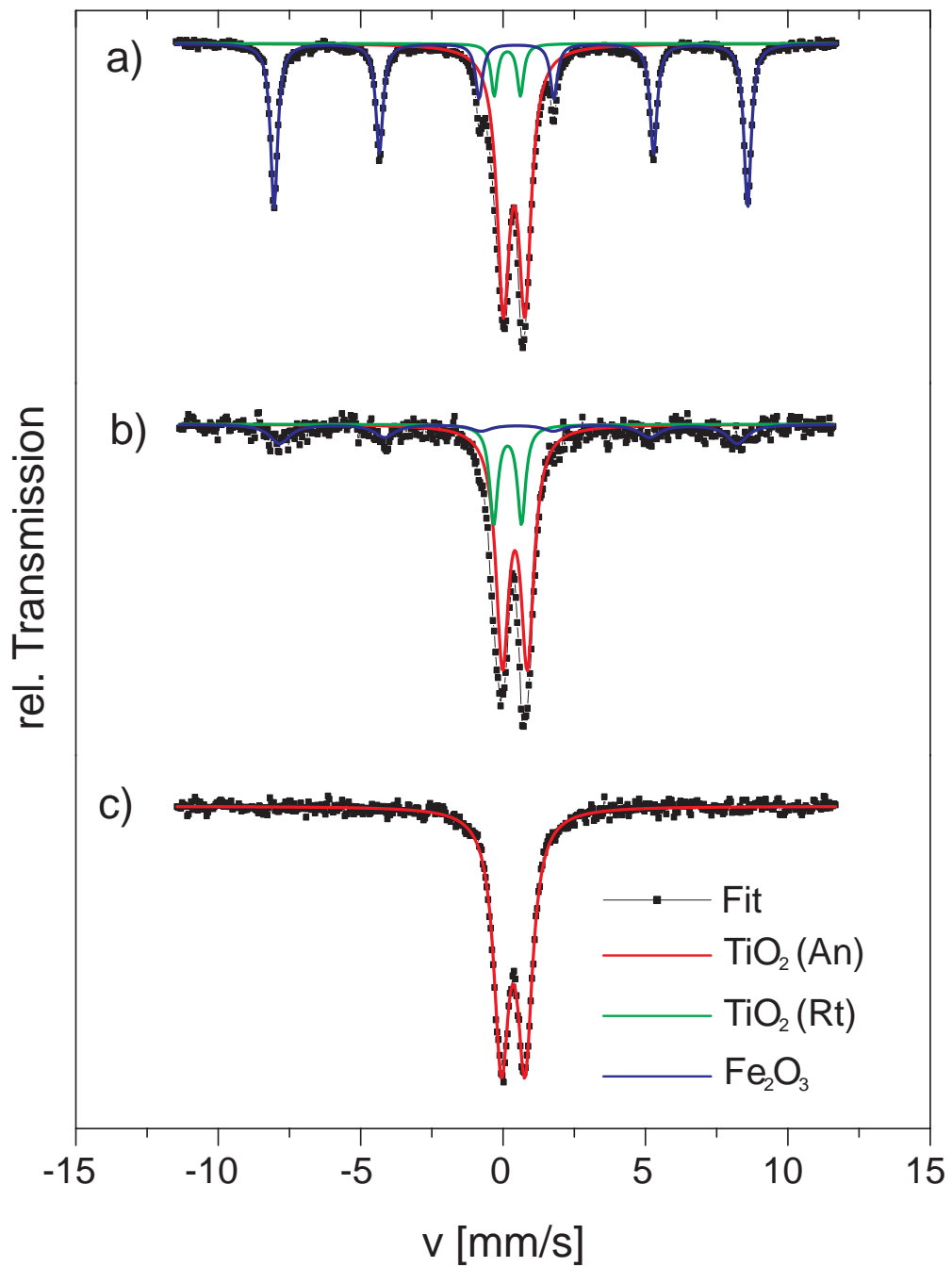


Abbildung 4.17: Mößbauerspektren der Fe-dotierten Anatas-Proben mit a) 30at.% Fe, b) 12at.% Fe und c) 10at.% Fe.

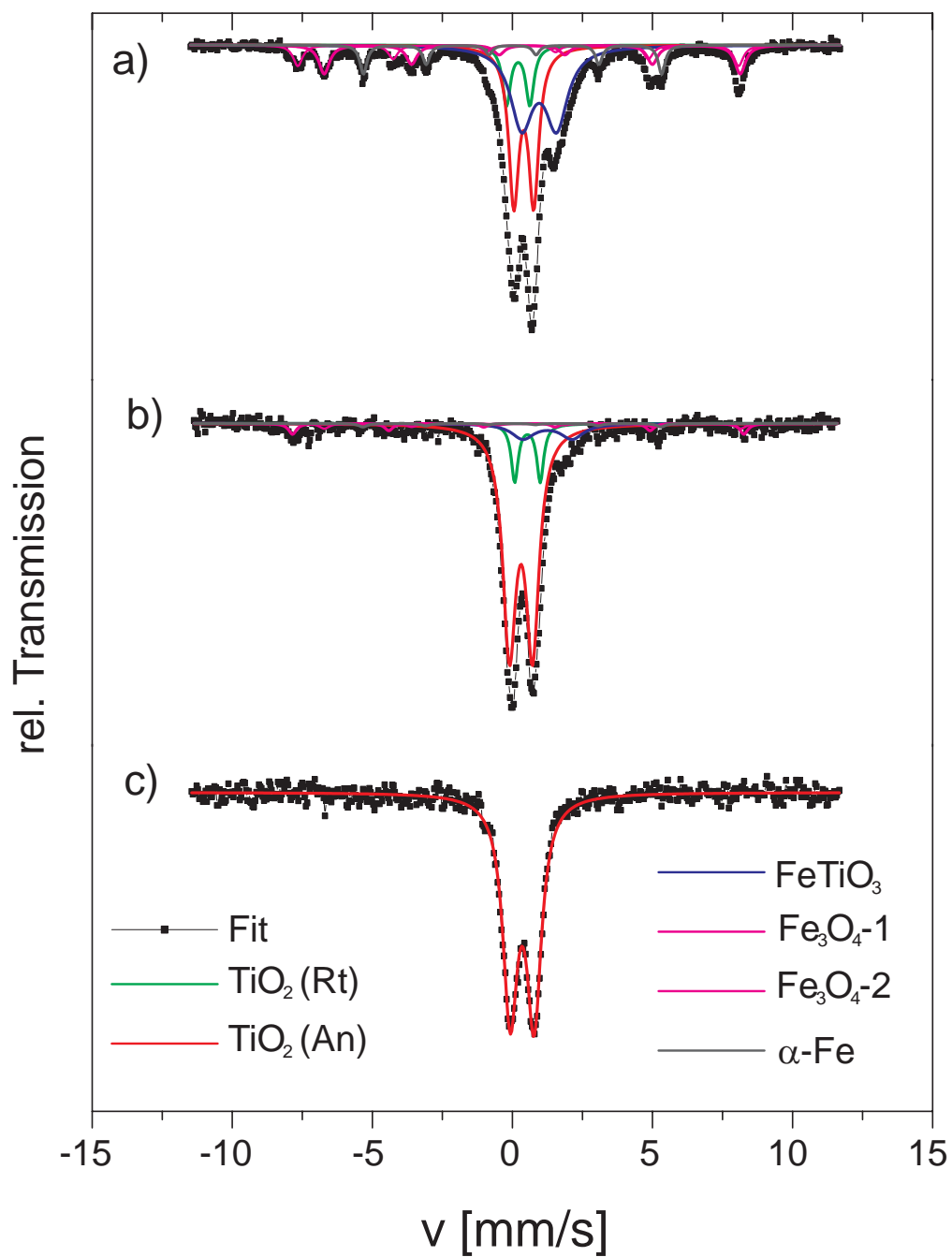


Abbildung 4.18: Mößbauerspektren der reduzierten Fe-dotierten Anatas-Proben mit a) 30at.% Fe, b) 12at.% Fe und c) 10at.% Fe.

4.7 Diskussion und Zusammenfassung

Ziel der Untersuchungen war es, die Löslichkeit von Eisen in Rutil- und Anatas-Bulkproben, die über einen Sol-Gel-Prozess dargestellt wurden, zu bestimmen und den Einfluss der Fe-Dotierung auf die magnetischen Eigenschaften zu beobachten. Wie schon bei der Dotierung mit Kobalt (Kapitel 3), weichen die Ergebnisse teilweise deutlich von dem in der Literatur beschriebenen Verhalten Fe-dotierter TiO₂-Proben ab.

Rutil:

Unter den gegebenen Synthesebedingungen kommt es bei Eisengehalten oberhalb von 1at.% nicht zur Bildung einer Fe:TiO₂-Phase, sondern zur Bildung von Fe₂TiO₅ (Pseudobrookit) neben TiO₂ (Rutil). Die Löslichkeit von Eisen in Rutil ist somit sehr gering. Wie in den Rasterelektronenbildern zu erkennen ist, befindet sich der Pseudobrookit als kleine helle Einschlüsse innerhalb der Rutilkörner. Das von dem Curie-Weiss-Gesetz abweichende paramagnetische Verhalten und der undeutliche Übergang bei 57 K weisen ebenfalls eindeutig auf das Vorliegen von Pseudobrookit hin.

Die thermische Behandlung der Proben im Argon-H₂-Strom führt zu der Umwandlung des Pseudobrookits in metallisches Eisen, also zur Reduktion von Fe³⁺ zu Fe⁰. Entsprechend zeigen die Proben ein ferromagnetisches Verhalten mit Sättigungsmomenten um $\mu_S = 2,3 \mu_B/\text{Fe}$.

Anatas:

Die Darstellung von Fe-dotiertem Anatas führt bei Eisengehalten oberhalb von 10at.% zu einer Eisensegregation, so dass neben TiO₂ das Fe-Oxid Fe₂O₃ (Hämatit) auftritt. Die Bestimmung der Eisenverteilung mittels Elektronenstrahlmikrosonde zeigt eine entsprechende Eisenanreicherung zwischen den Anataskörnern. Mit dem Auftreten von Hämatit wird der charakteristische Morin-Übergang in den magnetischen Messungen beobachtet. Bei Raumtemperatur sind die Proben paramagnetisch, die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität folgt aber nicht dem Curie-Weiss-Gesetz. Die Reduktion dieser Proben führt zu einem ferromagnetischen Verhalten, das

sich auf die Bildung von metallischem Eisen zurückführen lässt. Mit den röntgenographischen Untersuchungen und den Ergebnissen der Mößbauerspektroskopischen Untersuchungen kann die Phasenvergesellschaftung von Anatas, Ilmenit (FeTiO₃), Magnetit (Fe₃O₄), metallischem Eisen und teilweise geringen Mengen an Rutil nachgewiesen werden. Die Isomerieverschiebung des Anatas bleibt allerdings bei der Reduktion unverändert. Die magnetischen Eigenschaften der Proben zeigen neben dem ferromagnetischen Verhalten schwach ausgeprägte Übergänge bei 128 K und 50 K, die dem Verwey-Übergang (Magnetit) und dem antiferromagnetischen Ilmenit-Übergang entsprechen.

Unterhalb von 10at.% Eisen ergibt sich ein deutlich anderes Bild. Nach den röntgenographischen Untersuchungen und den Mößbauerspektroskopischen Untersuchungen ist Anatas die einzige beobachtete Phase in den Proben. Die rasterelektronische Untersuchungen geben keine Hinweise auf Fe-reiche Einschlüsse oder Partien. Entsprechend ergeben Messungen der chemischen Zusammensetzung einzelner Anataskörner einer mit 10at.% Fe-dotierten Probe zwischen 9.1 und 10.1at.% Eisen. Die Ergebnisse lassen sich auf zwei verschiedene Weisen interpretieren: 1) Es findet ein Einbau von bis zu 10at.% Eisen in Anatas statt oder 2) es kommt zur Bildung von sehr kleinen FeO_x Partikeln neben Anatas, die auf Grund der geringen Grösse nicht detektiert werden. Sowohl die reduzierten als auch die nicht reduzierten Proben mit Fe ≤ 10at.% zeigen ein paramagnetisches Curie-Weiss-Verhalten. Die Mößbauerspektroskopischen und magnetischen Untersuchungen weisen darauf hin, dass das Eisen im Anatas unter reduzierenden und oxidierenden Bedingungen jeweils als Fe³⁺ high-spin vorliegt. Die Tatsache, dass die thermische Behandlung im Argon-H₂-Strom nicht zu einer Änderung der Oxidationsstufe des Eisens in diesen Proben führt, deutet auf den Einbau von Eisen hin. Andererseits deutet die deutliche Abnahme der magnetischen Momente bei geringer Erhöhung des Eisengehaltes, die an nicht reduzierten Proben bei 1.7 K beobachtet wurde, auf das Vorliegen von FeO_x Nanopartikeln (<10 nm). Die Frage ob Eisen vollständig in Anatas eingebaut ist kann mit den zur Verfügung stehenden analytischen Methoden nicht eindeutig geklärt werden.

Es konnte gezeigt werden, dass die Löslichkeit von Eisen in Anatas deutlich höher ist als in Rutil. Der Anatas-Rutil-Phasenübergang muß also mit einer Eisensegregation verbunden sein. Entsprechend lassen sich die Fe-reichen Einschlüsse, die in den einzelnen Rutilkörnern beobachtet wurden, als Folge einer typischen Entmischung deuten. Röntgenographische Untersuchungen im Bereich der Anatas-Rutil-Übergangstemperaturen bestätigen die Bildung von Hämatit bzw. Pseudobrookit neben Rutil aus Fe:TiO₂ (Anatas). Die Fe-Ionen im Anatas stellen Defekte dar, die die Keimbildung des Rutils unterstützen. So kommt es bei Erhöhung des Eisengehaltes zu einer Verschiebung des Anatas-Rutil-Übergangs zu niedrigeren Temperaturen. Unter den gegebenen Bedingungen weist der Fe-dotierte Anatas wie auch schon der Co-dotierte Anatas eine geringere kinetische Stabilität auf als Rutil + Hämatit bzw. Rutil + Pseudobrookit.

Der Einbau von Eisen in TiO₂ bleibt von den Synthesebedingungen unbeeinflusst. Ausschließlich die Temperatur, die die strukturellen Bedingungen steuert, wirkt sich auf die Löslichkeit aus. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die unterschiedlich gute Löslichkeit von Eisen in den beiden TiO₂ Polymorphen allein auf die unterschiedlichen Strukturen zurückzuführen ist.

Vergleicht man die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit mit vorherigen Studien, gibt es vor allem Abweichungen in Bezug auf den Einbau von Eisen in Rutil und die magnetischen Eigenschaften. Untersuchungen an ferromagnetischen Fe-dotierten TiO₂ Rutil-Filmen ergaben eine deutlich höhere Löslichkeit (> 8at.%) [23, 114]. Diese Diskrepanz ist durch die größere strukturelle Flexibilität von dünnen Filmen, sowie unter Umständen durch Einfluss des Substrats zu erklären.

5 Co- und Fe-dotierte TiO₂-Nanodrähte

5.1 Einleitung

Die Bestrebungen zur Miniaturisierung von Bauelementen der Spinelektronik setzen u.a. die Verfügbarkeit von „verdünnten magnetischen Halbleitern“ im Nanomaßstab voraus. TiO₂ bietet sich hierfür an, da einerseits Co-dotierte TiO₂ Filme ein ferromagnetisches Verhalten bei Raumtemperatur zeigen [20, 21], und andererseits die Entwicklung im Bereich der Synthese von nanoskaligem TiO₂ weit fortgeschritten ist [134].

D. Wu et al. [110] konnten als erste ferromagnetische Co-dotierte TiO₂-Nanoröhren erfolgreich herstellen. Die Berichte über magnetische Verunreinigungen als Verursacher des Ferromagnetismus in Co-dotierten TiO₂-Filmen [59, 61] und die Ergebnisse der vorangegangenen Studie an Co-dotierten TiO₂-Bulkproben (Kapitel 3), lassen allerdings berechtigte Zweifel über den Ursprung des Ferromagnetismus der Co-dotierten TiO₂-Nanoproben aufkommen.

Wie schon in Kapitel 3.1 beschrieben, erschweren die Valenzunterschiede und die Ionenradiendifferenzen zwischen Ti⁴⁺ (61 pm) und Co²⁺ (high-spin: 75 pm) eine Substitution von Ti⁴⁺ durch Co²⁺. Die Löslichkeit von Eisen in der TiO₂-Modifikation Anatas ist deutlich höher als die von Kobalt [121]; aber auch hier gibt es Hinweise, dass das ferromagnetische Verhalten der Fe-

dotierten TiO₂-Filme von magnetischen Verunreinigungen verursacht wird [115] (siehe auch Kapitel 4).

Weitere Untersuchungen von Co- und Fe-dotierten TiO₂-Nanoproben, vor allem im Kontext der Ergebnissen der Co- und Fe-dotierten TiO₂-Bulkproben (siehe Kapitel 3 und 4), sollen weitere Informationen bezüglich der Kobalt- und Eisen-Löslichkeit und der magnetischen Eigenschaften von TiO₂ liefern.

Stand der Forschung

Der Einbau von Eisen in TiO₂-Anatas-Nanopartikeln und die daraus resultierenden photokatalytischen Eigenschaften wurden bereits ausgiebig untersucht [121, 135, 39, 136]. Dargestellt wurden die Partikel meist über Sol-Gel und hydrothermale Techniken [121, 39, 116]. Mittels „In situ-templated hydrothermal synthesis“ haben J. Yang et al. [137] Fe-dotierte Anatas-Nanostäbchen hergestellt. Die beobachteten Eisenlöslichkeiten variieren von 1% [39] bis zu 20% [121] und weisen auf eine Abhängigkeit von den Synthesebedingungen hin. Oberhalb der Löslichkeit wurden in den Proben neben den Anatas-Nanoteilchen zusätzlich Hämatit (Fe₂O₃) bzw. Wüstit (FeO) beobachtet. Glaspell et al. [116] haben den Einfluss der Fe-Dotierung auf die magnetischen Eigenschaften von Anatas-Nanokristallen untersucht. Nach einer thermischen Behandlung bei 400°C zeigen ihre Proben ein paramagnetisches Verhalten, welches nach weiterem tempern unter reduzierenden Bedingungen in ein ferromagnetisches Verhalten übergeht.

Über die Synthese und Eigenschaften von Co-dotierten TiO₂-Proben im Nanobereich wurde mehrfach berichtet (Tab.5.1). Unabhängig ob es sich um Co-dotierte TiO₂-Nanobänder, -drähte, -röhren oder -schichten handelt, zeigen alle Proben bei Raumtemperatur ein ferromagnetisches Verhalten [138, 139, 110, 140]. Dabei gibt es selbst bei den mit 20at.% dotierten Co_{0.2}Ti_{0.8}O₂-Nanoschichten keine Hinweise auf magnetische Verunreinigungen wie CoTiO₃ oder metallisches Kobalt. Allerdings fehlen bislang Untersuchungen der Pro-

ben auf weitere magnetische Phasen, die sich möglicherweise aufgrund von zu hohen Nachweisgrenzen bisher nicht detektieren ließen. Lediglich Osada et al. [140] und Bryan et al. [71, 72] haben solche Verunreinigungen mit sensitiven Messmethoden wie „extended x-ray absorption fine structure“ (EXAFS) und „magnetic circular dichroismus“ (MCD) ausgeschlossen.

Aufgrund der durchweg unter oxidierenden Bedingungen ablaufenden Synthesen ist das Auftreten von metallischem Kobalt in den Nanoprobe n unwahrscheinlich. Allerdings zeigen nanopartikuläre Proben der antiferromagnetischen Co-Oxide CoO, Co₃O₄ und CoTiO₃ ein ferromagnetisches Verhalten [141, 142, 143]. Somit sind als Verursacher des Ferromagnetismus bei Co-dotierten TiO₂-Nanoprobe n deutlich mehr Phasen zu beachten, als bei den Co-dotierten TiO₂-Filmen.

Nach den Untersuchungen der Co- und Fe-dotierten TiO₂-Bulkproben, soll im Folgenden die Löslichkeit von Kobalt und Eisen in TiO₂-Nanoprobe n und deren Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften bestimmt werden.

Synthese der Gele:

Zunächst werden Co_x: Ti_{1-x}O₂- und Fe_x: Ti_{1-x}O₂-Gele analog zu den TiO₂-Bulkproben hergestellt, wobei x von 0.02 bis 0.05 variiert wird. Die Ausgangssubstanzen, die bei der Synthese verwendet werden, sind in Tabelle 5.2 aufgeführt. Mittels der Zugabe von Ammoniak-Lösung wird der pH-Wert auf 9 eingestellt.

Synthese der Nanoprobe n:

Die Synthese der Nanoprobe n aus den Gelen erfolgt hydrothermal. Dazu werden 1 g des entsprechenden Gels in 25 ml einer 10 M NaOH-Lsg gelöst und in einem Autoklaven 20 h bei 160°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Produkt mit 0.1 M HNO₃, 1 M HCl und deionisiertem Wasser gewaschen und 3 h getrocknet. Anschließend wird ein Teil der Proben 72 h bei 400°C getempert. Weitere Einzelheiten der Synthese befinden sich in Kapitel 2.1.1.

Tabelle 5.1: Literaturüberblick zu den Co-dotierten TiO₂-Nanoproben.

	Co-Gehalt	Synthesebedingungen	μ_B/Co	elektronischer Zustand
He et al.[138]	Nanobänder (Rutil), $x=0.05$	Co _{0.5} Ti _{0.95} O ₂ -PLD Film auf SnO ₂ Nanobändern	ferromagnetisch	-
Y.-L. Lee et al.[139]	Nanodrähte, $x=0.04$	suspended molecular template method	-	-
Bryan et al.[71, 72]	Nanokristalle (Anatas), $x=0.03$	kolloidal	$1.5 \cdot 10^{-3}$	Co ²⁺ high-spin
D. Wu et al.[110]	Nanotubes, $x=0.07$ (monokline Schichtstruktur)	Sol/Gel, hydrothermal	ferromagnetisch	-
Osada et al.[140]	Nanoschichten, $x=0.2$	Exfoliation von K _{0.8} Ti _{1.6} Co _{0.4} O ₄	1.4	Co ²⁺

Tabelle 5.2: Ausgangssubstanzen der Co_x: Ti_{1-x}O₂- und Fe_x: Ti_{1-x}O₂-Nano-reihen

	Ti-Lieferant	Co-Lieferant	Lösemittel	Ref.
Co-Reihe	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	CoCl ₂ ·6H ₂ O	Ethanol	[35]
Fe-Reihe	Ti[OC ₂ H ₅] ₄	FeCl ₂ ·4H ₂ O	Ethanol	[37, 38]

Analytische Methoden:

Zur Bestimmung der Morphologie der Co- und Fe-dotierten TiO₂-Nanoproben werden Rasterelektronenmikroskopie (REM), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM) verwendet. Elementanalytische Untersuchungen ausgewählter Bereiche erfolgt mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDS). Allerdings ist das Messen von sehr kleinen Bereichen aufgrund des Strahldurchmessers von 45 nm beschränkt. Die magnetischen Eigenschaften werden mit einem „superconducting quantum interference device“ (SQUID) bestimmt. Als weitere Methoden, die auch geringe Mengen von (magnetischen) Verunreinigungen detektieren können, werden Röntgenabsorptionsspektroskopie und der Röntgenzirkulardichroismus (XMCD) eingesetzt.

5.2 Röntgenographische Untersuchungen der Löslichkeit von Kobalt und Eisen in TiO₂-Nanoproben

Rutil ist die einzige thermodynamisch stabile Phase der drei natürlich vorkommenden Polymorphe von TiO₂. Allerdings wird im Temperaturbereich von 200-700°C das Auftreten der metastabilen TiO₂-Phase Anatas beschrieben [89]. Weitere Strukturtypen von TiO₂, die bei niedrigen Temperaturen eine Rolle spielen, sind die TiO₂(B)- und TiO₂(H)-Strukturen [144, 145]. Hierbei handelt es sich um Schichtstrukturen analog der Na_xTiO₂- und K_xTiO₂-Strukturen.

Die ungetemperten Proben sind röntgenamorph (Abb.5.1). Die teilweise auftretenden Reflexe lassen sich auf organische Reste, Probenträger und Fixierungsmaterial zurückführen. Nach der thermischen Behandlung bei 400°C zeigen alle Proben Reflexe, die sich der TiO₂-Phase Anatas zuordnen lassen. Weitere Reflexe, die auf CoO_x bzw. FeO_x hinweisen, sind nicht zu erkennen. Allerdings können weitere Phasen wegen des hohen Untergrundes und der Reflexbreite nicht eindeutig ausgeschlossen werden.

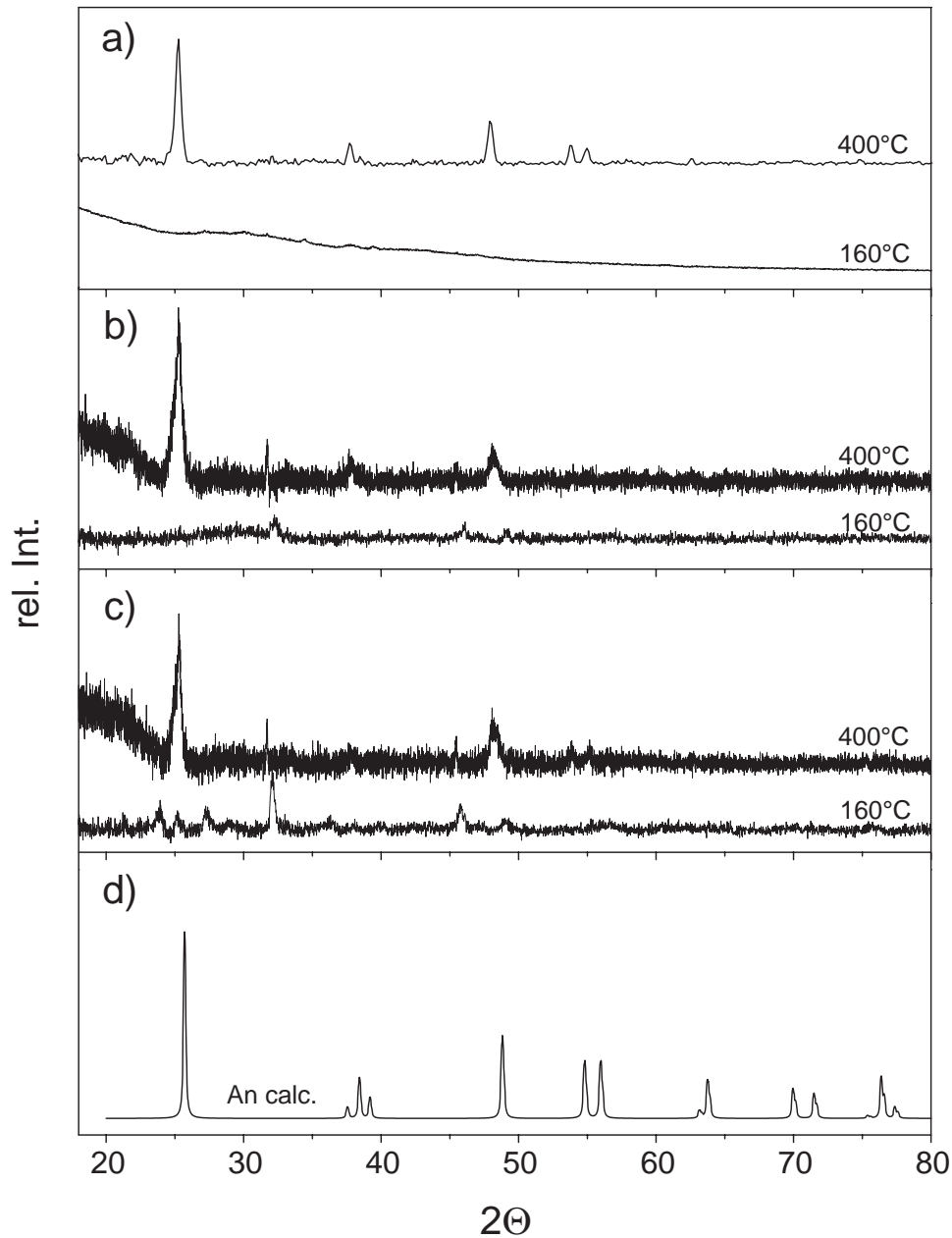


Abbildung 5.1: Röntgendiffraktogramme der ungetemperten und der bei 400°C getemperten TiO₂-Nanoprobe dotiert mit a) 2at.% Co, b) 4at.% Fe und c) 2at.% Fe; das Röntgendiffraktogramm d) entspricht dem berechneten Pulverdiffraktogramm von Anatase.

5.3 Morphologie und chemische Zusammensetzung der Co- und Fe-dotierten TiO₂-Nanoproben

Mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) wurde die Morphologie der Co- und Fe-dotierten TiO₂-Nanoproben bestimmt. Wichtig dabei ist es, das Auftreten von Inhomogenitäten und Verunreinigungen nachzuweisen bzw. auszuschließen. Die chemische Zusammensetzung der einzelnen Nanodrähte wurde mit einem energiedispersiven Röntgenspektroskopie-Detektor (EDS) im HRTEM gemessen. Die chemische Gesamtzusammensetzung der einzelnen Proben wurde mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) überprüft.

Co-dotierte TiO₂-Nanoproben:

Alle ungetemperten Proben bestehen unabhängig von ihrem Kobaltgehalt aus gleichartigen Nanodrähten. Die Durchmesser und Längen variieren dabei von 10 bis 200 nm und 3 bis 10 μm . Einige der großen Drähte zeigen Schattierungen (Abb.5.2.c), die entweder auf die Zusammensetzung oder die Oberflächenbeschaffenheit zurückzuführen sind. Die Annahme des zweiten Falls wird durch die REM-Aufnahmen unterstützt. Sie zeigen, dass die vermeintlich größeren Drähte aus vielen ca. 40 nm dünnen Drähten aufgebaut werden (Abb.5.2.e-f). Diese „Bündel-Struktur“ verursacht höchstwahrscheinlich die Inhomogenitäten in den TEM-Bildern. Die Morphologie der Nanodrähte ändert sich kaum bei Zunahme des Kobaltgehaltes. Es ist jedoch eine Tendenz zur Agglomeratbildung erkennbar (Abb.5.2.d).

Nach der thermischen Behandlung bei 400°C hat sich die Morphologie der Co-dotierten TiO₂-Nanoproben stark verändert. Es lassen sich nun deutliche Mengen an Nanopartikeln (20-50 nm) erkennen, die sehr häufig in Form von Agglomeraten auftreten (Abb.5.3.b und d). Die noch vorhandenen Drähte

sind mit Durchmessern von 10-20 nm und Längen von 180-320 nm dünner und kürzer als vor dem Tempern (Abb.5.3.a). Daneben finden sich einige wenige sehr lange Drähte $> 7 \mu\text{m}$ (Abb.5.3.c).

Mit EDS Messungen an einzelnen Nanodrähten einer 2%-Probe (AAS: 1.4 at.% Co) und einer 4%-Probe (AAS: 5.2at.% Co) konnten die Elemente Ti und O nachgewiesen werden, aber nicht Co (Tab.5.3.a, Abb.5.4). Dagegen wurden an Nanopartikeln ($< 20 \text{ nm}$) der 4%-Probe neben Ti und O sehr hohe Kobaltgehalte von bis zu 35at.% gemessen (Abb.5.5.a). Die Kobaltionen werden somit nicht in die TiO₂-Nanodrähte eingebaut, sondern bilden Co-reiche Nanopartikel. In der 2%-Probe konnten keine Co-reichen Partikel nachgewiesen werden. Nach dem Tempern treten in der 2%-Probe jedoch Nanopartikel mit Kobaltgehalten von 0.7- 2at.% Co auf (Abb.5.5.b).

Fe-dotierte TiO₂-Nanoproben:

Die ungetemperten Fe-dotierten TiO₂-Nanoproben sind den Co-dotierten Proben sehr ähnlich. Sie bestehen aus homogenen Nanodrähten mit Durchmessern von 10 bis 200 nm und Längen von 1 bis 7 μm (Abb.5.6). Allerdings ist die Tendenz Nanodraht-Bündel zu bilden nicht stark ausgeprägt (Abb.5.6.c-f). Die Morphologie der Nanodrähte ändert sich nicht bei steigenden Eisengehalten. Es kommt aber bei 4at.% Eisen zur Bildung von 100 nm großen, reiskornartigen Partikeln bzw. sehr kurzen Drähten (Abb.5.6.e-f).

Analog zu den Co-dotierten TiO₂-Nanoproben führt die thermische Behandlung der Fe-dotierten TiO₂-Nanoproben zur Bildung von 10-20 nm kleinen Nanopartikeln bzw. Nanopartikel-Agglomeraten (Abb.5.7.b und d). Daneben sind nach wie vor auch Nanodrähte vorhanden, deren Abmessungen sich nur geringfügig von den Drähten der ungetemperten Proben unterscheiden (Abb.5.7.a und c). Neben den Nanopartikel-Agglomeraten werden bei Eisengehalten von 4at.% 9-12 nm große Partikel sichtbar, die sich großräumig auf den Drahtoberflächen befinden (Abb.5.7.f).

Im Gegensatz zu den Co-dotierten TiO₂-Nanoproben, zeigen die Drähte der Fe-dotierten Proben neben Ti und O auch Fe entsprechend der Einwaage

Tabelle 5.3: Co-Anteil (a) und Fe-Anteil (b) ($x=n_X/(n_X + n_{Ti})$) der nicht getemperten und getemperten Nanoproben, bestimmt aus den EDS-Messungen.

x	nicht getempert		getempert	
	Nanodraht	Nanopartikel	Nanodraht	Nanopartikel
a) Co-dotiert				
x= 0.02	0.000-0.005	-	0.000	0.001-0.109
x= 0.04	0.000	0.351	-	-
b) Fe-dotiert				
x= 0.02	0.005-0.02	-	0.014-0.063	0.02-0.03
x= 0.04	0.01-0.03	-	0.04-0.08	0.04-0.1

(Tab.5.3.b, Abb.5.8). Es scheint also ein Einbau von Eisen in die TiO₂-Nanodrähte stattzufinden. Es war leider nicht möglich die Zusammensetzung der reiskornartigen Partikel zu bestimmen, die bei 4at.% Eisen auftreten. Die Eisengehalte der Nanodrähte weisen aber darauf hin, dass in den Partikeln keine außergewöhnliche Eisenanreicherung stattgefunden haben kann. Nach dem Tempern treten in der 2%-Probe Partikel neben den Nanodrähten auf. Diese zeigen allerdings nur geringfügig höhere Eisengehalte als die Nanodrähte (Tab.5.3.b, Abb.5.9, Abb.5.10). Die Messergebnisse der getemperten 4%-Probe weisen eine deutliche Streuung der Eisengehalte auf. Dies könnte sich auf die sehr kleinen Partikel zurückführen lassen, die sich auf den Drahtoberflächen befinden.

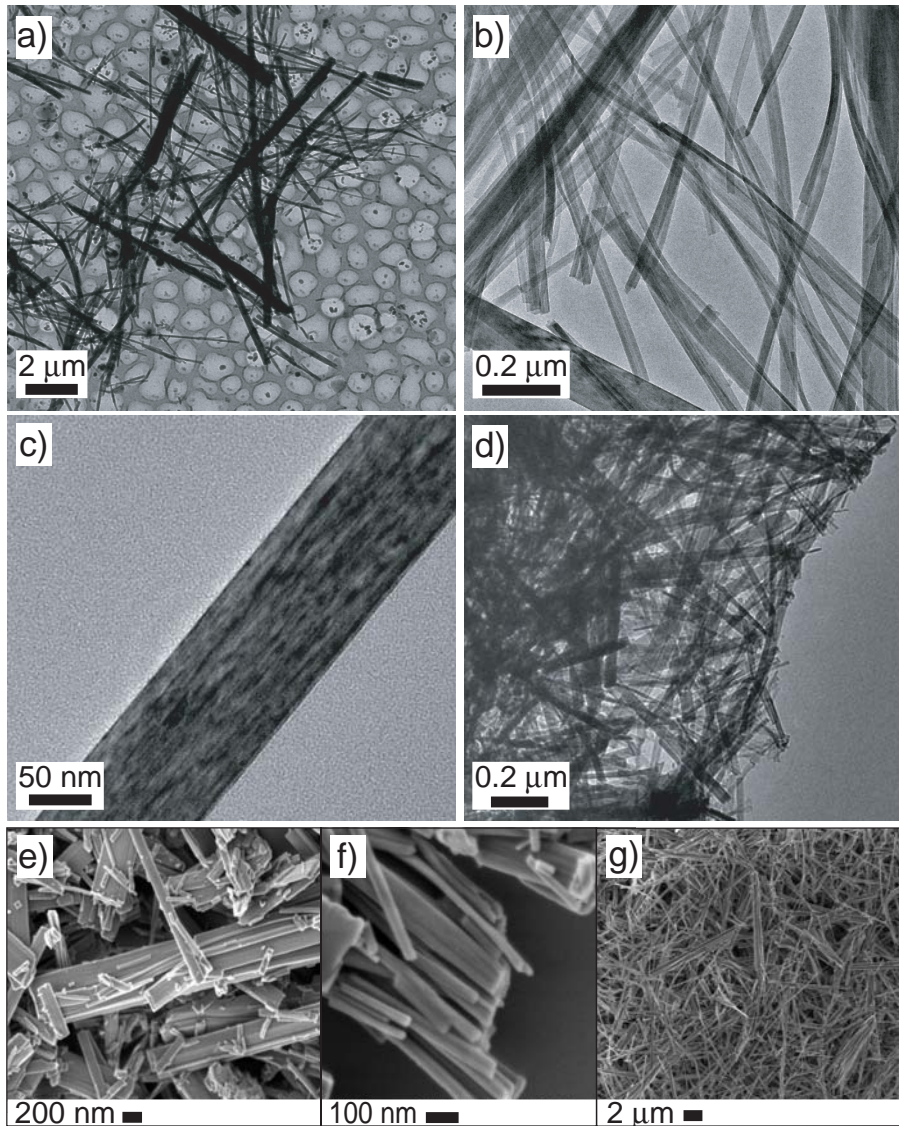


Abbildung 5.2: TEM- und REM-Bilder einer ungetemperten TiO₂-Nanoprobe mit 1at.% Co (a), 2at.% Co (b, c, e, f), 3at.% Co. (d) und 4at.% Co (g).

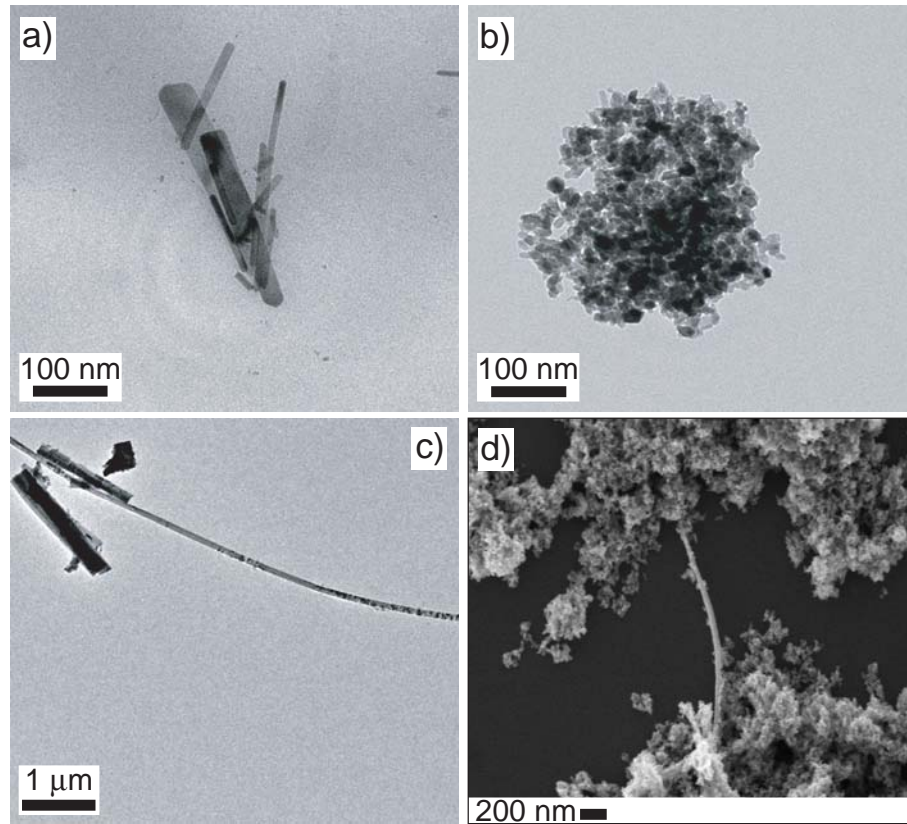


Abbildung 5.3: TEM- und REM-Bilder einer getemperten (400°C) TiO₂-Nanoprobe mit 2at.% Co (a, b, d) und 3at.% Co (c).

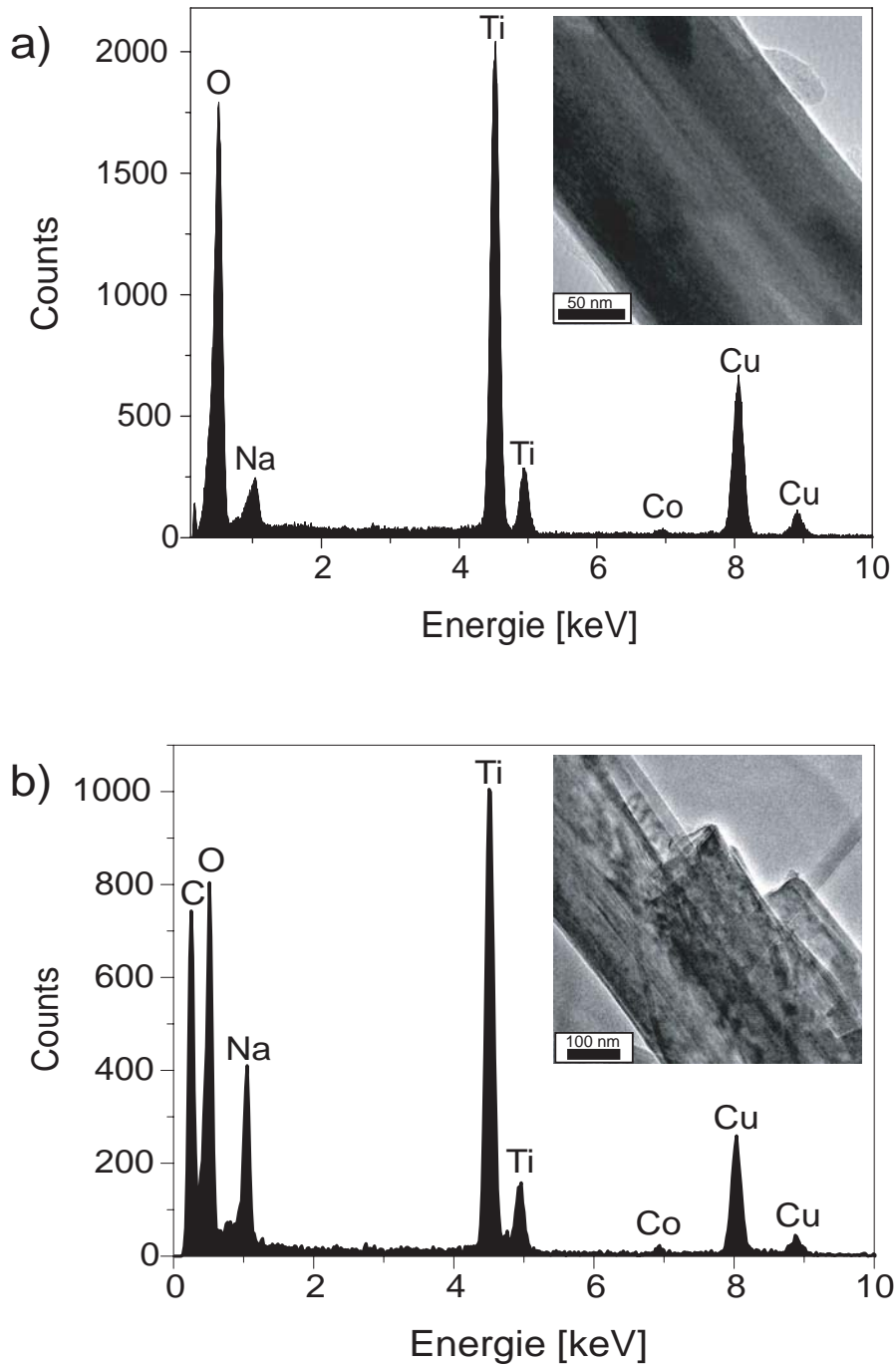


Abbildung 5.4: EDS-Messung eines Nanodrahtes einer ungetemperten Probe mit 2at.% Co (a) und 4at.% Co (b).

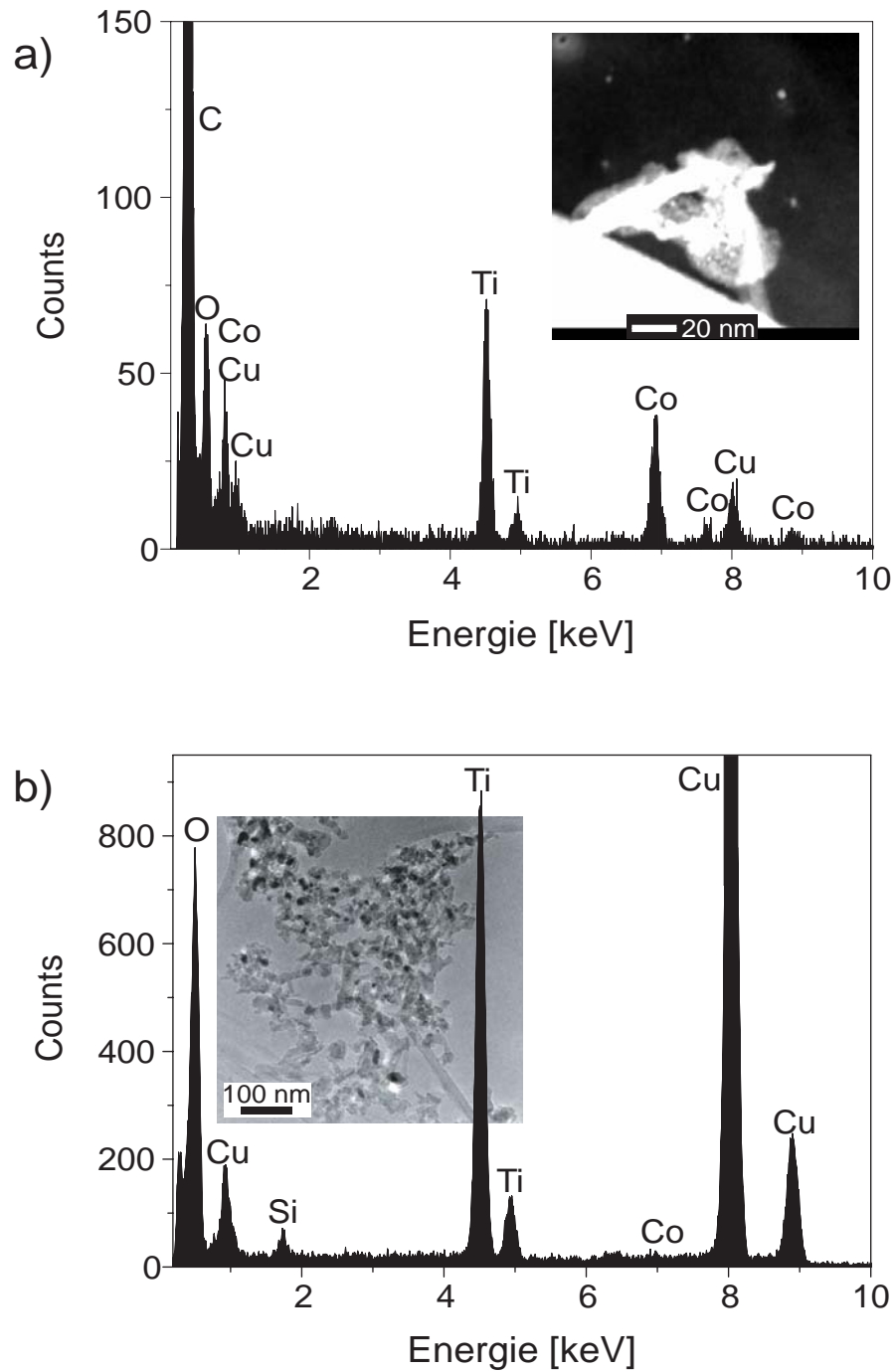


Abbildung 5.5: EDS-Messung eines Nanopartikels einer ungetemperten Probe mit 4at.% Co (a) und einer getemperten Probe mit 2at.% Co (b).

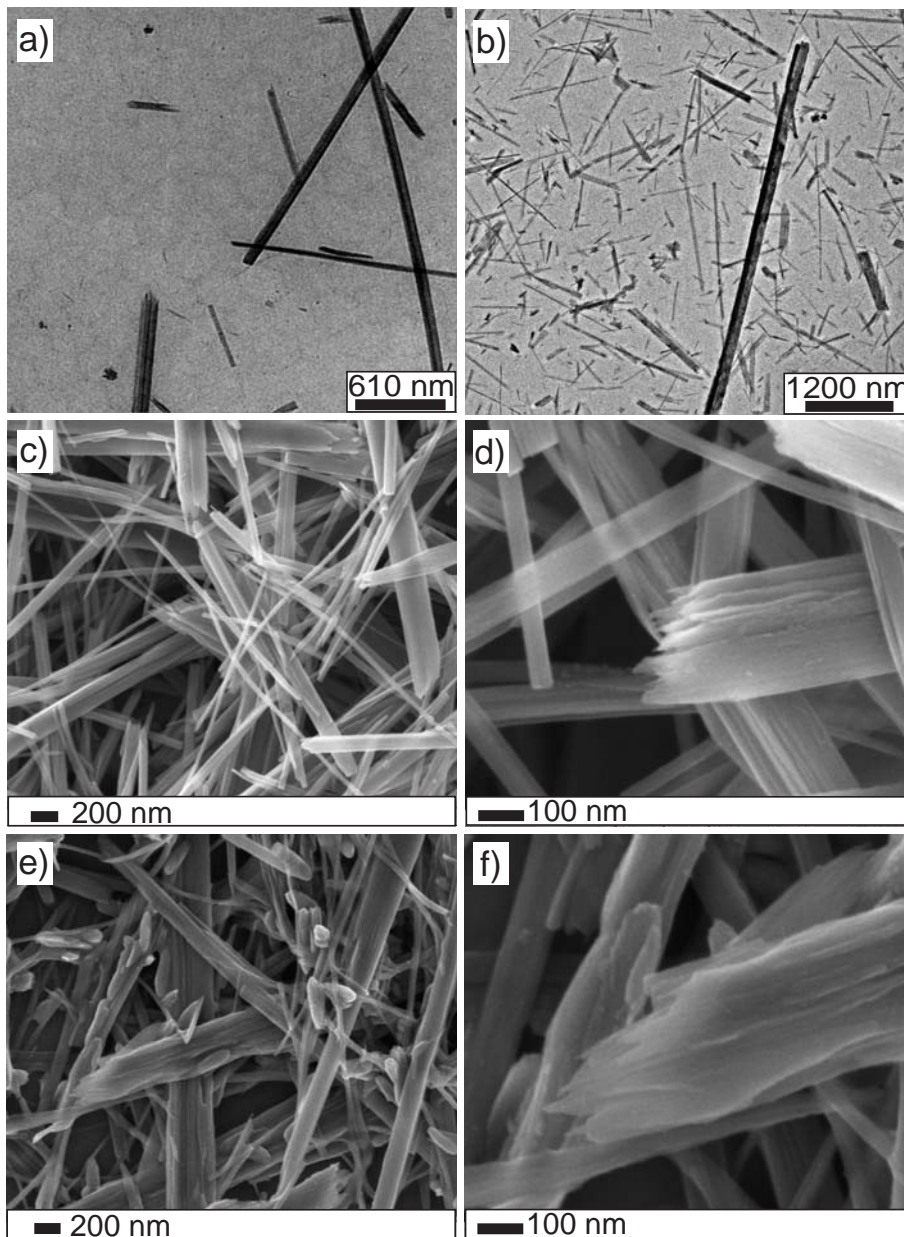


Abbildung 5.6: TEM- und REM-Bilder einer ungetemperten TiO₂-Nanoprobe mit 2at.% Fe (a, c, d) und 4at.% Fe (b, e, f).

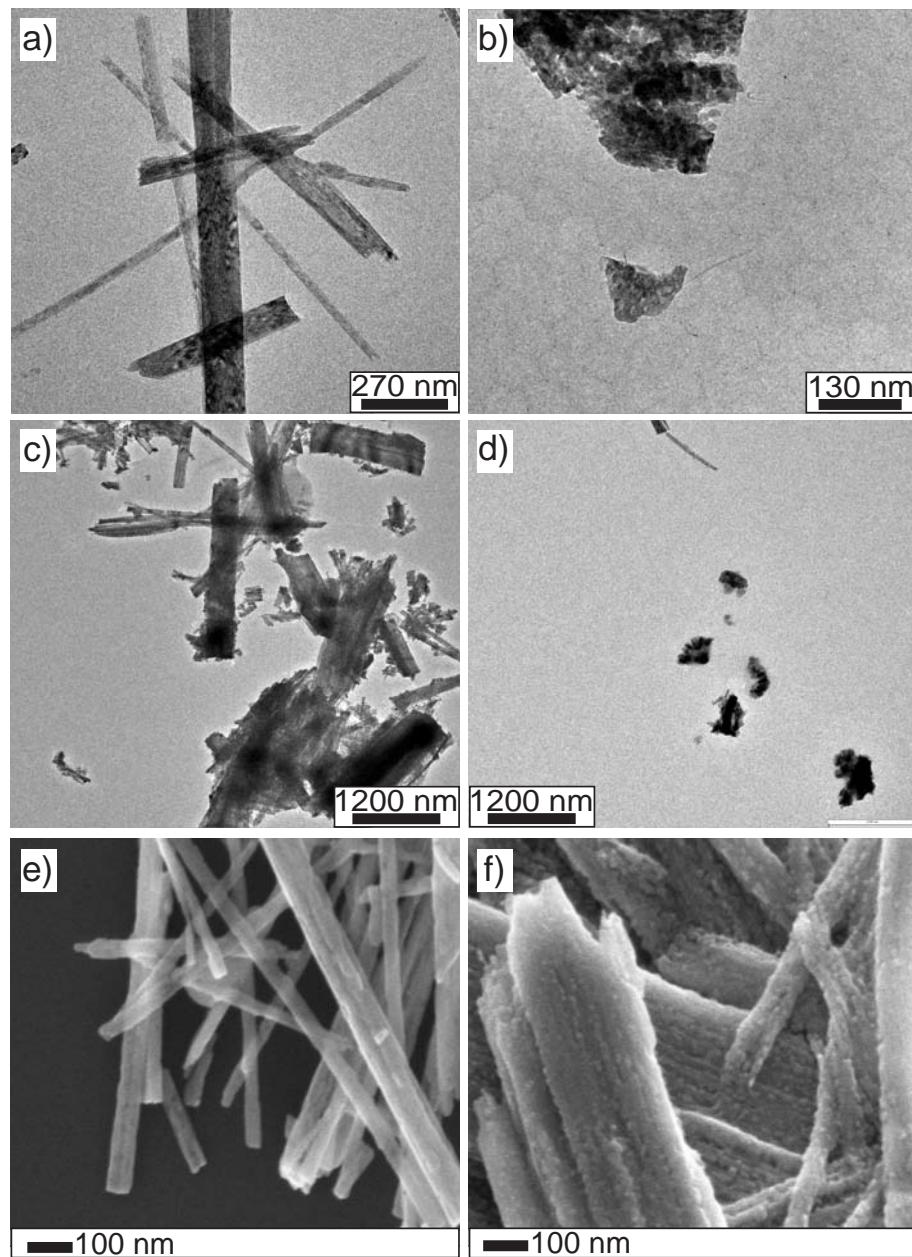


Abbildung 5.7: TEM- und REM-Bilder einer getemperten (400°C) TiO₂-Nanoprobe mit 2at.% Fe (a, b, e) und 4at.% Fe (c, d, f).

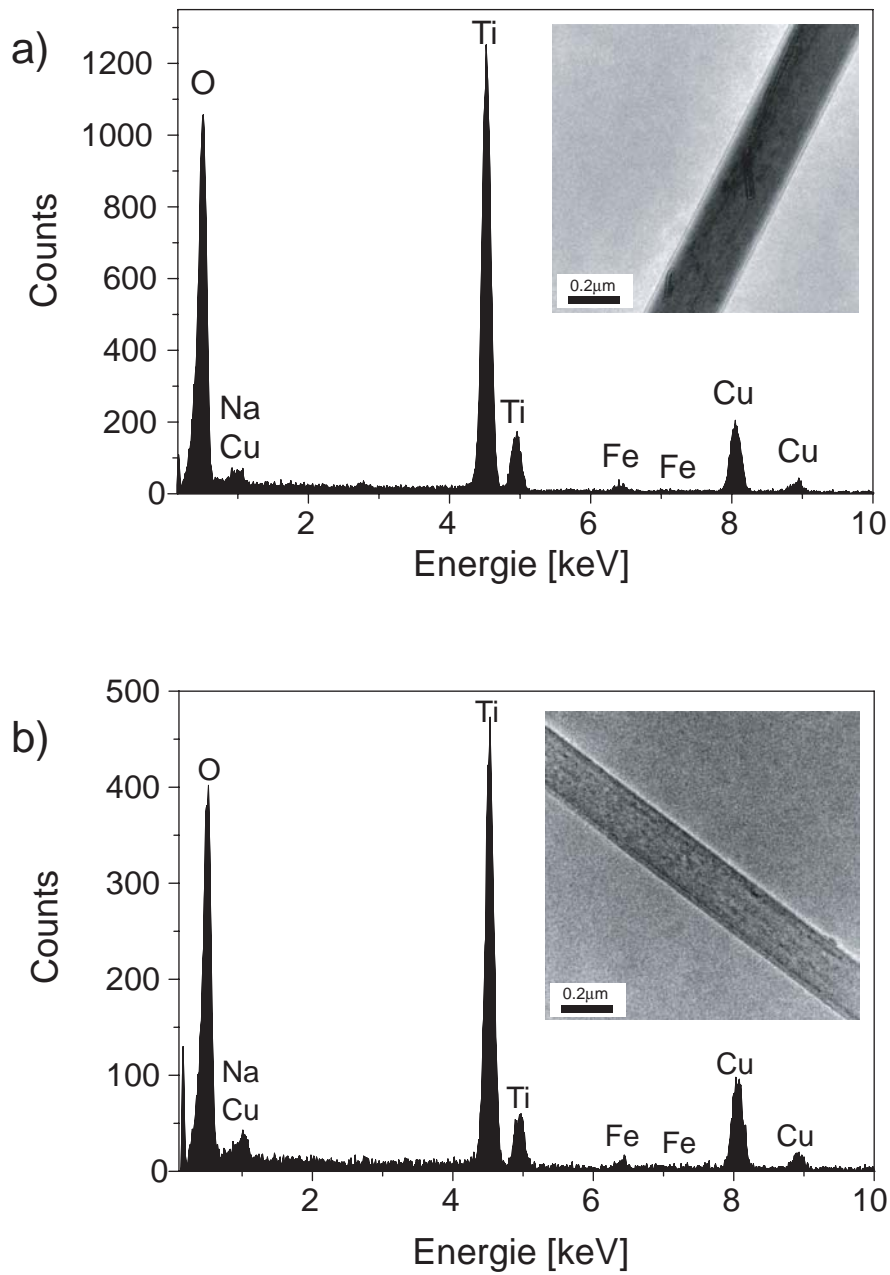


Abbildung 5.8: EDS-Messung eines Nanodrahtes einer ungetemperten Probe mit 2at.% Fe (a) und 4at.% Fe (b).

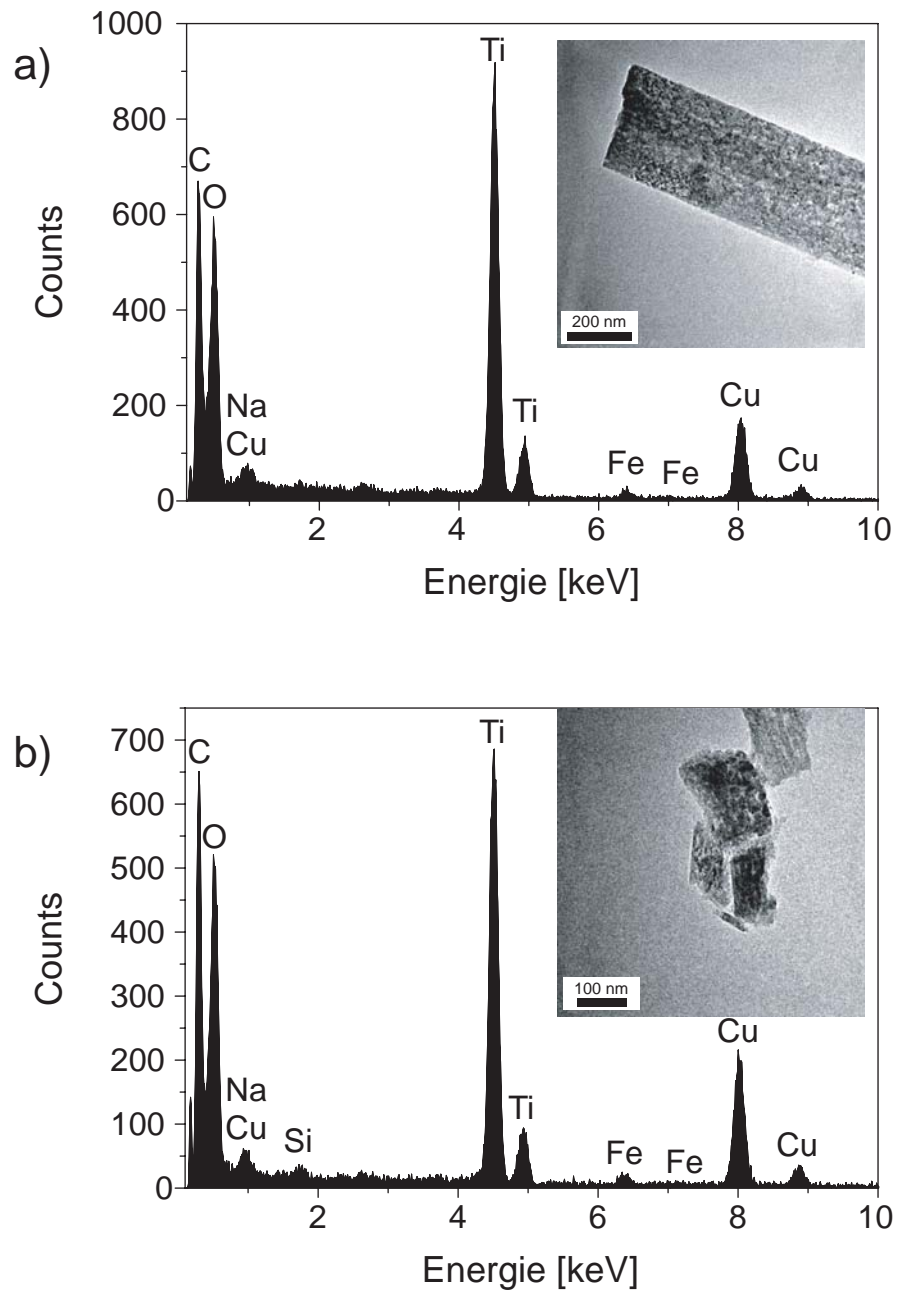


Abbildung 5.9: EDS-Messung eines Nanodrahtes (a) und eines Nanopartikels (b) einer getemperten (400°C) Probe mit 2at.% Fe.

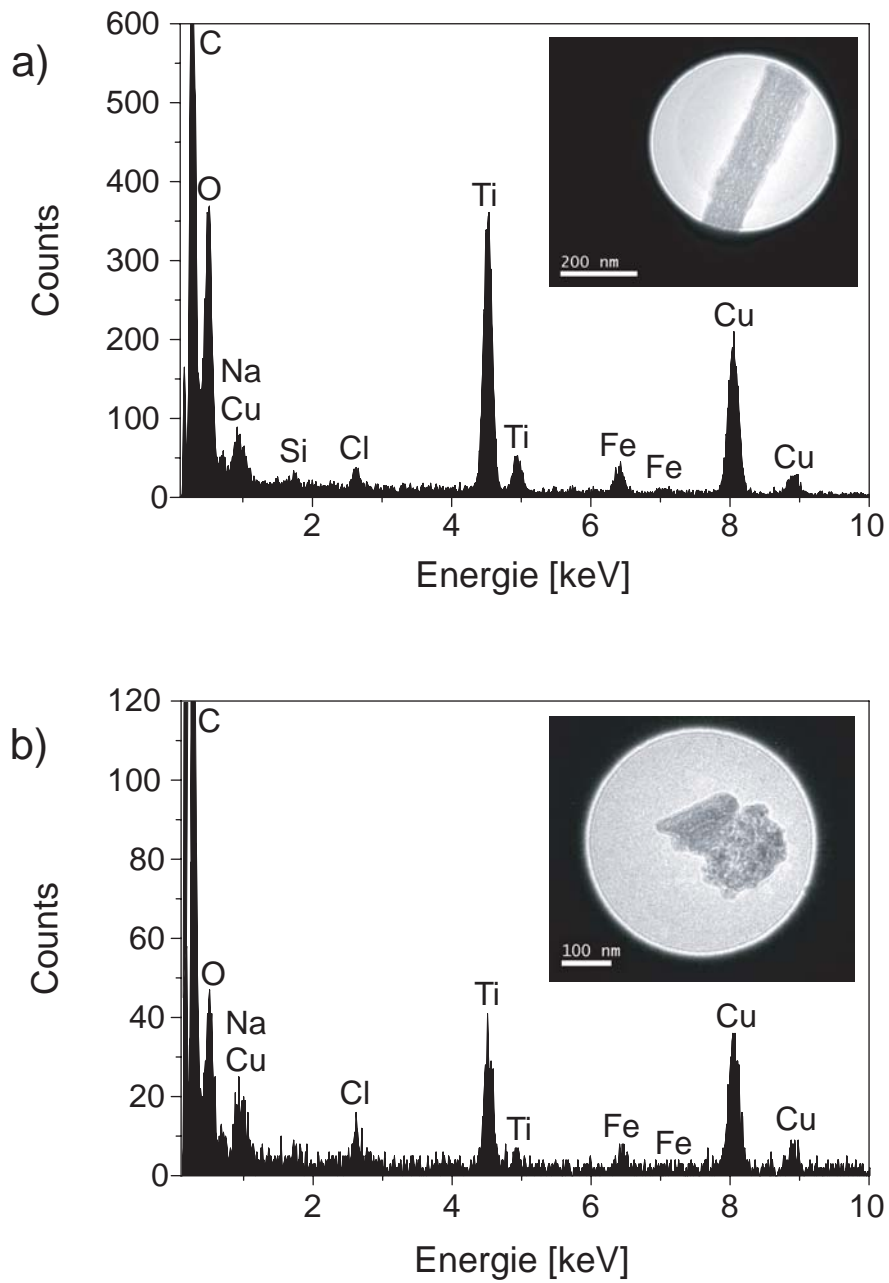


Abbildung 5.10: EDS-Messung eines Nanodrahtes (a) und eines Nanopartikels (b) einer getemperten (400°C) Probe mit 4at.% Fe.

5.4 Magnetische Eigenschaften der Co- und Fe-dotierten TiO₂-Nanoproben

Die magnetischen Eigenschaften von Nanomaterialien kann deutlich von dem magnetischen Verhalten der entsprechenden Bulkproben abweichen. Die beiden Kobaltoxide CoO und Co₃O₄ sind antiferromagnetisch mit Neel-Temperaturen von 293 K [146, 147] und 30 K [106, 107]. Dagegen wurde bei CoO- und Co₃O₄-Nanopartikeln ein ferromagnetisches Verhalten beobachtet [141, 142, 143]. Hämatit ist bei Raumtemperatur ferromagnetisch. Bei Abnahme der Teilchengröße kommt es zu einer Abnahme der Sättigungsmagnetisierung [148]. Fe₂O₃ Nanopartikel zeigen also ein geschwächtes ferromagnetisches Verhalten. Auch die Morin-Temperatur nimmt mit der Teilchengöße ab [149]. Unterhalb von 30 bzw. 41 nm weisen Fe₂O₃ Nanopartikel ein superparamagnetisches Verhalten auf [149]. Magnetit zeigt ebenfalls eine Abnahme der magnetischen Momente bei abnehmenden Partikelgrößen [150, 151].

Co-dotierte TiO₂-Nanoproben:

Die magnetischen Messungen der ungetemperten Proben zeigen sowohl bei 2at.% als auch bei 4at.% Kobalt ein komplexes magnetisches Verhalten, welches sich aus einem paramagnetischen Anteil und einem schwachen, aber deutlichen ferromagnetischen Anteil (Abb.5.11.a) zusammensetzt. Die Suszeptibilitäten folgen dem Curie-Weiss-Gesetz (Abb.5.11.b). Nach dem Tempern bei 400°C kommt es zu einer Schwächung der ferromagnetischen Hysterese (Abb.5.12).

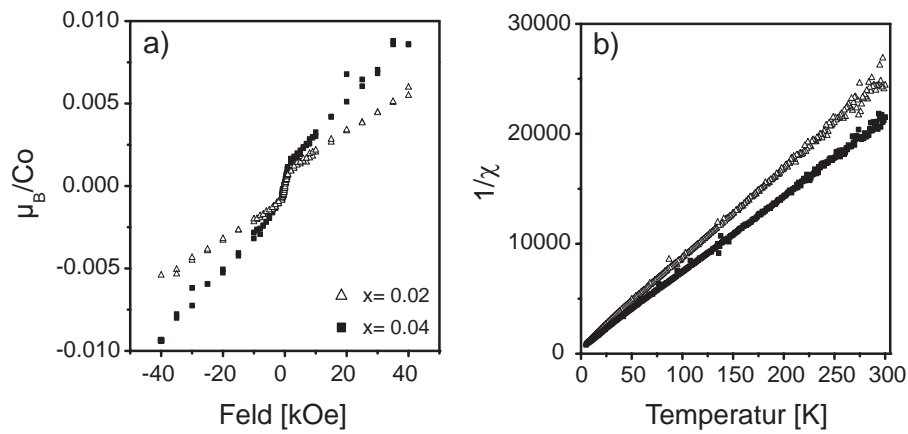


Abbildung 5.11: Magnetische Momente der ungetemperten Co-dotierten TiO₂-Nanoproben bei a) 300 K und b) in Abhängigkeit von der Temperatur ($x=n_{Co}/(n_{Co}+n_{Ti})$).

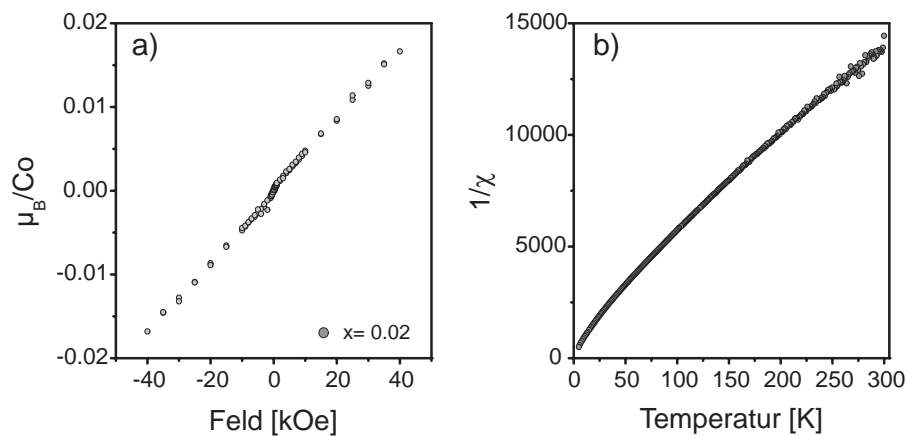


Abbildung 5.12: Magnetische Momente der getemperten Co-dotierten TiO₂-Nanoproben bei a) 300 K und b) in Abhängigkeit von der Temperatur ($x=n_{Co}/(n_{Co}+n_{Ti})$).

Fe-dotierte TiO₂-Nanoprobe:

Die ungetemperten und getemperten Fe-dotierten Proben sind analog zu den Fe-dotierten TiO₂-Bulkproben paramagnetisch (Abb.5.13.a-Abb.5.14.a). Es gibt keine Hinweise auf eine ferromagnetische Hysterese. Allerdings zeigen die Suszeptibilitäten keine Curie-Weiss-Temperaturabhängigkeit und verhalten sich in Bezug auf die Eisengehalte unsystematisch (Abb.5.13.b-Abb.5.14.b). Die Abweichungen vom Curie-Weiss-Gesetz sind als Hinweis auf mögliche magnetische Verunreinigungen zu werten.

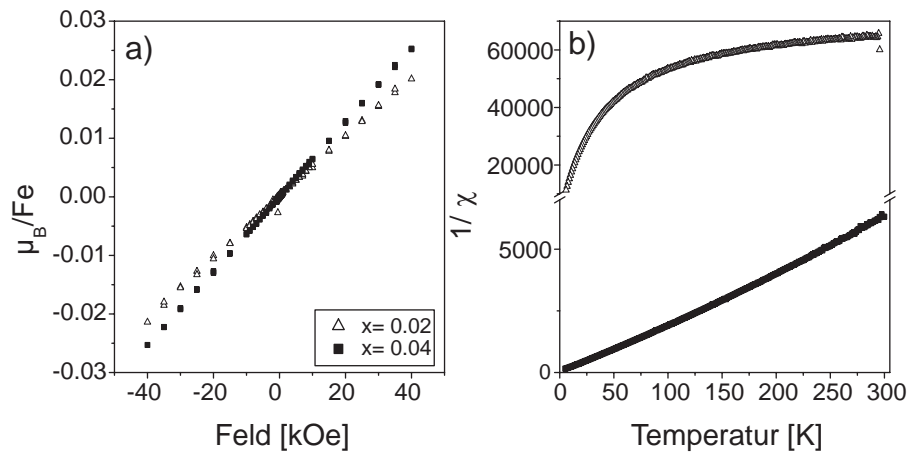


Abbildung 5.13: Magnetische Momente der ungetemperten Fe-dotierten TiO₂-Nanoprobe bei a) 300 K und b) in Abhängigkeit von der Temperatur ($x=n_{Fe}/(n_{Fe}+n_{Ti})$).

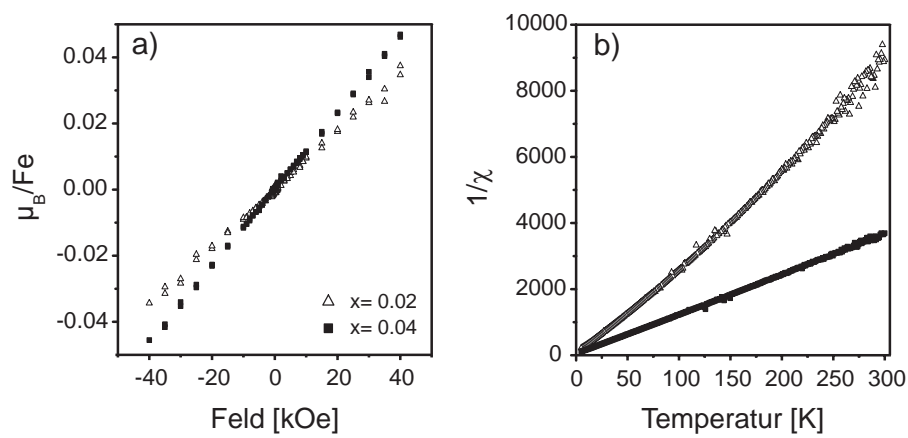


Abbildung 5.14: Magnetische Momente der getemperten Fe-dotierten TiO₂-Nanoproben bei a) 300 K und b) in Abhängigkeit von der Temperatur ($x=n_{Fe}/(n_{Fe}+n_{Ti})$).

5.5 Röntgenabsorptionspektroskopie an der Co-dotierten TiO₂-Nanoprobe

Die bisher beschriebenen Untersuchungen an Co-dotierten TiO₂-Nanoprobe haben gezeigt, dass es zur Bildung von Co-reichen Nanopartikeln in den ungetemperten Proben kommt. Zur Bestimmung dieser CoO_x-Partikel wurden Röntgenzirkulardichroismus-Messungen durchgeführt.

Abbildung 5.15.a zeigt die L₃/L₂ Spektren einer mit 2at.% Co-dotierten TiO₂-Nanoprobe und einer analogen Bulkprobe. Beide Proben weisen ein Signal auf, das typisch für oktaedrisch koordinierte Co²⁺-Ionen wie z.B. in CoO ist [152]. Das Vorhandensein von Co³⁺ und Co⁰ kann somit ausgeschlossen werden. Dies ist ein überraschendes Ergebnis, zeigen doch die Co-dotierten TiO₂-Bulkproben bei Kobaltgehalten ≥ 6 at.% eindeutig geringe Mengen an Co₃O₄ neben Anatas (siehe Kapitel 3.2).

Das geringe Signal-zu-Rauschen-Verhältnis der XMCD-Spektren (Abb.5.15.b) macht eine Bestimmung des Dichroismus schwierig. Im Gegensatz zu der Co-dotierten TiO₂-Bulkprobe kann jedoch bei der Co-dotierten TiO₂-Nanoprobe ein Signal beobachtet werden. Das magnetische Moment beträgt $1 \pm 0.5 \mu_B/\text{Co}$. Geht man davon aus, dass Co²⁺ normalerweise in Form der antiferromagnetischen Phase CoO vorliegt, dann ist das magnetische Moment überraschend hoch. Dies ist ein Hinweis auf die Bildung von CoO-Nanopartikeln, die im Einklang mit den Literaturdaten bei Raumtemperatur ein ferromagnetisches Verhalten zeigen [141].

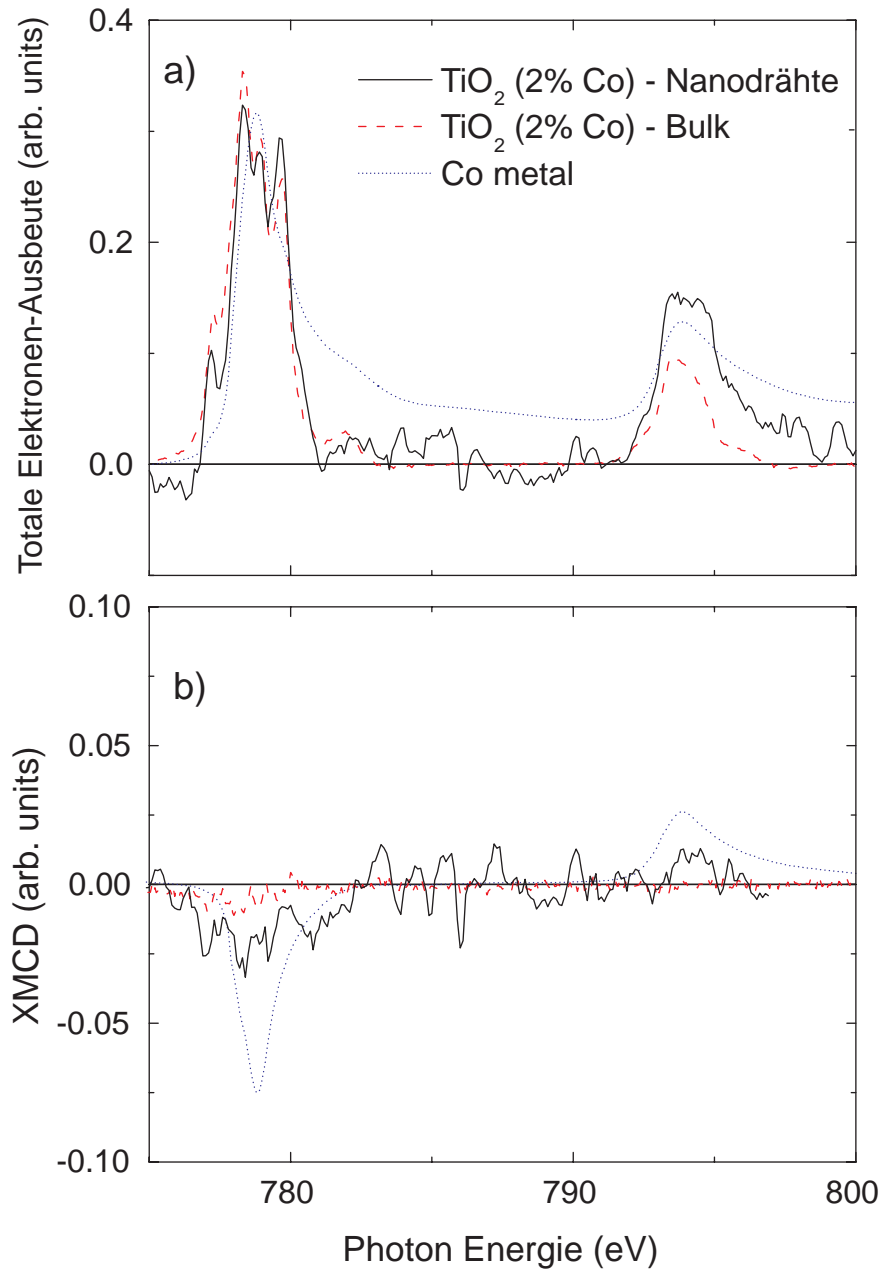


Abbildung 5.15: Röntgenabsorptionsspektrum (a) und Röntgenzirkular-dichroismus-Spektrum (b) einer 2 at.% Co-dotierten TiO₂ Nano- bzw. Bulkprobe an der L₃/L₂-Absorptionskante von Kobalt. Die Spektren wurden bei Raumtemperatur und einem Feld von 1.6 Tesla parallel und antiparallel zur Probenoberfläche aufgenommen.

5.6 Diskussion und Zusammenfassung

Das Verhalten der Co- und Fe-dotierten TiO₂-Nanoproben entspricht in den meisten Bereichen den Co- und Fe-dotierten Anatas-Bulkproben.

Co-dotierte TiO₂-Nanoproben:

Die gegebenen Synthesebedingungen führen zur Bildung von TiO₂-Nanodrähten. Es konnte gezeigt werden, dass Kobalt nicht in die Drähte eingebaut wird, sondern dass es zur Bildung Co-reicher Nanopartikel kommt. Nach den röntgenspektroskopischen Untersuchungen handelt es sich bei den Nanopartikeln nicht um Co₃O₄, sondern um CoO. Die magnetischen Messungen ergaben neben einem paramagnetischen Verhalten einen schwach ferromagnetischen Beitrag, der auf die CoO-Nanopartikel zurückzuführen ist.

Nach der thermischen Behandlung bei 400°C sind deutlich mehr Nanopartikel in den Proben vorhanden. Häufig bilden die Nanopartikel größere Agglomerate. Die Kobaltgehalte der Partikel der getemperten Proben sind im Gegensatz zu den ungetemperten Proben geringer. Aufgrund der geringen Größe war es nicht möglich die Zusammensetzung eines isolierten Nanopartikels zu bestimmen. Vielmehr handelt es sich bei den Messergebnissen um Mischanalysen aus Partikeln und umgebender Matrix. Durch das Tempern kommt es zu einer erheblichen Verringerung der ferromagnetischen Hysterese. Dies könnte mit dem Wachstum der ferromagnetischen Co-reichen Nanopartikel zusammenhängen. Wenn eine bestimmte Größe überschritten wird, ändert sich das magnetische Verhalten der CoO- bzw CoO_x-Nanopartikel von ferromagnetisch zu antiferromagnetisch.

Fe-dotierte TiO₂-Nanoproben:

Im Gegensatz zu Kobalt wird Eisen in die TiO₂-Nanodrähte eingebaut. Bei einer Fe-Dotierung von 4at.% treten reiskornähnliche Partikel neben den Nanodrähten auf. Es gibt aber keinen Hinweis, dass Eisen in diesen Partikeln angereichert ist. Wie schon bei den Kobaltproben führt die thermische Behandlung zur Bildung von Nanopartikeln neben den Nanodrähten. Die Nanopartikel liegen teilweise in Form von Agglomeraten vor. Daneben zeigen

die Nanodrähte der getemperten 4%-Probe weitere kleine Nanopartikel an ihren Oberflächen. In den getemperten Fe-dotierten TiO₂-Nanoprobeen konnten ebenfalls keine deutlichen Fe-Anreicherungen nachgewiesen werden. Es ist somit nicht geklärt, ob es sich bei den Nanopartikeln um FeO_x oder um Fe_x:Ti_{1-x}O₂ handelt.

Sowohl die ungetemperten also auch die getemperten Fe-dotierten TiO₂-Nanoprobeen sind bei Raumtemperatur paramagnetisch. Allerdings lässt sich aus der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilitäten schließen, dass magnetische Verunreinigungen neben TiO₂ vorliegen.

Die Analogie zwischen den Bulk- und Nanoprobeen weist darauf hin, dass der Einbau von Kobalt bzw. Eisen in TiO₂ nicht von der Teilchengröße oder -morphologie abhängt. Auch zeigen die magnetischen Messungen deutliche Hinweise für magnetische Verunreinigungen. Für die Abweichungen der Ergebnisse von vorherigen Studien gibt es zwei mögliche Erklärungen. Das in der Literatur beschriebene ferromagnetische Verhalten Co-dotierter TiO₂-Nanoprobeen [138, 71, 72, 110, 140] könnte auf den speziellen Synthesemethoden der entsprechenden Arbeiten beruhen oder das Vorliegen von ferromagnetischen CoO_x-Nanopartikeln wurde schlicht nicht erkannt.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Co- und Fe-dotierte Rutil- und Anatas-Bulkproben über einen Sol-Gel-Prozess und anschließende thermische Behandlung dargestellt. Weiterhin wurden Co- und Fe-dotierte TiO₂-Gele hergestellt, die über ein hydrothermales Verfahren in Co- und Fe-dotierte TiO₂-Nanoproben überführt wurden.

Im Verlauf der Untersuchungen konnte mittels Röntgenbeugung, Elektronenmikroskopie und magnetischen Methoden gezeigt werden, dass die Löslichkeit von Kobalt und Eisen in der TiO₂-Modifikation Rutil sehr gering ist. Oberhalb von 1at.% Kobalt bzw. Eisen wird neben Rutil die Bildung der Oxide CoTiO₃ bzw. Fe₂TiO₅ beobachtet. Das ferromagnetische Verhalten, das nach weiterer thermischer Behandlung im Argon-H₂-Strom beobachtet wurde, ist eindeutig auf die Bildung von metallischem Kobalt bzw. Eisen zurückzuführen.

Die TiO₂-Modifikation Anatas besitzt eine höhere Löslichkeit für Kobalt und Eisen als Rutil. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass bis zu 4at.% Kobalt bzw. bis zu 10at.% Eisen in Anatas eingebaut werden kann. Entsprechende Proben zeigen, im Gegensatz zu Berichten aus der Literatur, ein paramagnetisches Verhalten. Oberhalb der Löslichkeitsgrenze führt die Reduktion im Argon-H₂-Strom zu einem ferromagnetischen Verhalten, welches eindeutig auf metallisches Kobalt bzw. Eisen zurückzuführen ist. Das Auftreten von weiteren Phasen bei Dotierungen unterhalb von 4at.% Kobalt bzw. 10at.% Eisen kann nicht völlig ausgeschlossen werden.

Mit steigendem Kobalt- bzw. Eisengehalt kommt es zu einer Verschiebung des Anatas-Rutil-Phasenübergangs zu niedrigeren Temperaturen. Kobalt- bzw. Eisen-dotierter Anatas zeigt also eine geringere kinetische Stabilisierung als Rutil und CoTiO_3 bzw. Rutil und Fe_2TiO_5 .

Die Nanoproben bestehen hauptsächlich aus TiO_2 -Nanodrähten. Das magnetische Verhalten der Fe-dotierten TiO_2 -Nanodrähte entspricht dem der Fe-dotierten Anatas-Bulkproben. Dagegen führt die Co-Dotierung nicht zu einem Einbau in die TiO_2 -Nanodrähte, sondern zur Bildung von CoO_x -Nanopartikeln. Im Einklang mit der Literatur zeigen diese Proben ein schwach ferromagnetischen Verhalten. Dies ist jedoch nicht auf eine ferromagnetische Dotierung der TiO_2 -Nanodrähte zurückzuführen, sondern auf nicht kompensierte Momente an den Oberflächen der als Verunreinigungen auftretenden CoO_x -Nanopartikel.

Zusammenfassend wurde festgestellt, dass die Löslichkeit von Kobalt bzw. Eisen in TiO_2 Proben, die über einen Sol-Gel-Prozess hergestellt wurden, gering ist und es nicht zur Ausbildung eines ferromagnetischen Verhaltens kommt. Diese Ergebnisse stehen teilweise im Widerspruch zu den publizierten Studien über ferromagnetisches Verhalten von Co- und Fe-dotierten TiO_2 -Filmen. Vereinzelt Berichte über Co-Segregationen in TiO_2 -Filmen scheinen jedoch die Ergebnisse der vorliegenden Studie zu bestätigen, dass der Ferromagnetismus durch Fremdphasen verursacht wird. Es muss allerdings beachtet werden, dass bei der Synthese von Filmen der Einfluss des Substrates möglicherweise auch zu einer homogenen Co: TiO_2 -Phase bzw. Fe: TiO_2 -Phase führen könnte. Zur Klärung dieser Fragestellung ist eine systematische Untersuchung aller Kombinationen der in der Literatur aufgeführten Dünnschicht-Synthesemethoden und der verwendeten Substrate erforderlich.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Streuung der Elektronen in einem GMR-Schichtsystem. FM1 und FM2 bezeichnet die ferromagnetischen Schichten, NM die nichtmagnetische Schicht [9].	4
2.1	Hydrolyse und Kondensationsreaktionen während des Sol-Gel-Prozesses [27].	10
3.1	Röntgendiffraktogramme der Probenreihe 1-pH3 getempert bei a) 400°C, c) 800°C an der Luft, b) 350°C und d) 750°C unter Argon-7 %H ₂ ; die Pfeile markieren jeweils die Reflexlagen der zusätzlichen Phasen ($x=n_{Co}/(n_{Co}+n_{Ti})$).	29
3.2	Röntgendiffraktogramme der bei 350°C unter Argon-7%H ₂ getemperten Kobaltprobe.	30
3.3	Abhängigkeit der Gitterkonstante a) <i>a</i> und b) <i>c</i> verschiedener Rutilproben vom Kobaltgehalt. Die Fehlerbalken entsprechen dem Signifikanzkriterium von $\pm 3\sigma$	30
3.4	Abhängigkeit der Gitterkonstante a) <i>a</i> und b) <i>c</i> verschiedener Anatasproben vom Kobaltgehalt. Die Fehlerbalken entsprechen dem Signifikanzkriterium von $\pm 3\sigma$	31
3.5	REM-Bilder von TiO ₂ -Proben mit 4at.% Co (a,b), 6at.% Co (c), 10at.% Co (d) nach Tempern bei 400°C und 4at.% Co (e), 10at.% Co (f) nach Tempern bei 800°C.	35
3.6	Elementkarte von a) Ti und b) Co in einer 4at.% Kobalt, c) Ti und d) Co in einer 6at.% Kobalt Anatas-Probe (400°C).	36
3.7	DTA-Messung der undotierten TiO ₂ -Proben.	38

3.8	DTA-Messung (a) und 1. Ableitung der DTA-Kurven (b) der Probenreihe 1-pH3 $\text{Co}_x\text{:Ti}_{1-x}\text{O}_2$ mit $x=0.02$ bis 0.06	38
3.9	Röntgendiffraktogramm der Probenreihe 1-pH3 mit Kobaltgehalten von a) $x=0.02$, b) $x=0.04$ und c) $x=0.06$ getempert bei 400°C - 800°C ($x=n_{\text{Co}}/(n_{\text{Co}}+n_{\text{Ti}})$).	40
3.10	Magnetische Momente der Co-dotierten Anatas-Proben (Reihe 1) bei a) 300 K und b) 5 K ($x=n_{\text{Co}}/(n_{\text{Co}}+n_{\text{Ti}})$).	42
3.11	Magnetische Momente der Co-dotierten Anatas-Proben (Reihe 1) in Abhängigkeit von der Temperatur; a) $x=0.02$ - 0.06 und b) $x=0.03$ ($x=n_{\text{Co}}/(n_{\text{Co}}+n_{\text{Ti}})$).	42
3.12	$1/\chi$ der Co-dotierten Anatas-Proben (Reihe 1) in Abhängigkeit von der Temperatur ($x=n_{\text{Co}}/(n_{\text{Co}}+n_{\text{Ti}})$).	43
3.13	Magnetische Momente der reduzierten, Co-dotierten Anatas-Proben (Reihe 1); a) bei 300 K und b) bei 5 K ($x=n_{\text{Co}}/(n_{\text{Co}}+n_{\text{Ti}})$).	45
3.14	Magnetische Momente der reduzierten, Co-dotierten Anatas-Proben (Reihe 1) in Abhängigkeit von der Temperatur ($x=n_{\text{Co}}/(n_{\text{Co}}+n_{\text{Ti}})$).	46
3.15	Magnetische Momente einer reduzierten, mit 20% Cobalt dotierten Anatas-Probe, a) bei 300 K und 5 K ; magnetische Momente (b) und $1/\chi$ (c) in Abhängigkeit von der Temperatur.	47
3.16	Magnetische Momente der Co-dotierten Rutil-Proben (Reihe 1); a) bei 300 K und b) bei 5 K ($x=n_{\text{Co}}/(n_{\text{Co}}+n_{\text{Ti}})$).	48
3.17	magnetische Momente der Rutil-Proben (Reihe 1) (b) und $1/\chi$ (a) in Abhängigkeit von der Temperatur ($x=n_{\text{Co}}/(n_{\text{Co}}+n_{\text{Ti}})$).	49
3.18	Magnetische Momente der reduzierten, Co-dotierten Rutil-Proben (Reihe 1); a) bei 300 K und b) bei 5 K ($x=n_{\text{Co}}/(n_{\text{Co}}+n_{\text{Ti}})$).	50
3.19	Magnetische Momente der reduzierten, Co-dotierten Rutil-Proben (Reihe 1) (c) und $1/\chi$ (a, b) in Abhängigkeit von der Temperatur ($x=n_{\text{Co}}/(n_{\text{Co}}+n_{\text{Ti}})$).	52
3.20	magnetische Momente der Co-dotierten Anatas-Proben bei 1.7 K ($x=n_{\text{Co}}/(n_{\text{Co}}+n_{\text{Ti}})$).	53
3.21	EPR-Spektrum, der bei 400°C getemperten $\text{Co}_x\text{:Ti}_{1-x}\text{O}_2$ -Proben, aufgenommen bei Raumtemperatur ($x=n_{\text{Co}}/(n_{\text{Co}}+n_{\text{Ti}})$).	55

4.1	Röntgendiffraktogramme der Probenreihe 1-pH3 getempert bei a) 400°C, c) 800°C an der Luft, b) 350°C und d) 750°C unter Argon-7%H ₂ ; die Pfeile markieren jeweils die Reflexlagen der zusätzlichen Phasen ($x=n_{Fe}/(n_{Fe}+n_{Ti})$).	69
4.2	Abhängigkeit der Gitterkonstante a) a und b) c verschiedener Rutilproben vom Eisengehalt. Die Fehlerbalken entsprechen dem Signifikanzkriterium von $\pm 3\sigma$	70
4.3	Abhängigkeit der Gitterkonstante a) a und b) c verschiedener Anatasproben vom Eisengehalt. Die Fehlerbalken entsprechen dem Signifikanzkriterium von $\pm 3\sigma$	70
4.4	REM-Bilder von TiO ₂ -Proben mit 5at.% Fe (a), 10at.% Fe (b), 12at.% Fe (c, d) nach Tempern bei 400°C und 2at.% Fe (e), 5at.% Fe (f) nach Tempern bei 800°C.	73
4.5	Elementkarte von a) Ti und b) Fe in einer 12at.% Fe:Ti _{1-x} O ₂ Anatas-Probe (400°C).	74
4.6	DTA-Messung (a) und 1. Ableitung der DTA-Kurven (b und c) der Fe _x :Ti _{1-x} O ₂ Reihe mit $x=0.02$ bis $x=0.14$ ($x=n_{Fe}/(n_{Fe}+n_{Ti})$).	76
4.7	Röntgendiffraktogramm der Fe _x :Ti _{1-x} O ₂ -Reihe mit Eisengehalten von a) $x=0.01$, b) $x=0.02$, c) $x=0.05$ und d) $x=0.12$ getempert bei 400°C-800°C ($x=n_{Fe}/(n_{Fe}+n_{Ti})$).	77
4.8	Magnetische Momente der Fe-dotierten Anatas-Proben bei a) 300 K und b) 5 K ($x=n_{Fe}/(n_{Fe}+n_{Ti})$).	80
4.9	Magnetische Momente (c) und $1/\chi$ (a, b) der Fe-dotierten Anatas-Proben in Abhängigkeit von der Temperatur ($x=n_{Fe}/(n_{Fe}+n_{Ti})$).	81
4.10	Magnetische Momente der reduzierten, Fe-dotierten Anatas-Proben bei a) 300 K und b) 5 K ($x=n_{Fe}/(n_{Fe}+n_{Ti})$).	83
4.11	Magnetische Momente (f) und $1/\chi$ (a-e) der reduzierten, Fe-dotierten Anatas-Proben in Abhängigkeit von der Temperatur ($x=n_{Fe}/(n_{Fe}+n_{Ti})$).	84
4.12	Magnetische Momente der Fe-dotierten Rutil-Proben bei a) 300 K und b) 5 K ($x=n_{Fe}/(n_{Fe}+n_{Ti})$).	85
4.13	Magnetische Momente (b) und $1/\chi$ (a) der Fe-dotierten Rutil-Proben in Abhängigkeit von der Temperatur ($x=n_{Fe}/(n_{Fe}+n_{Ti})$).	86

4.14	Magnetische Momente der reduzierten Fe-dotierten Rutil-Proben bei a) 300 K und b) 5 K ($x=n_{Fe}/(n_{Fe}+n_{Ti})$).	87
4.15	Magnetische Momente (b) und $1/\chi$ (a) der reduzierten Fe-dotierten Rutil-Proben in Abhängigkeit von der Temperatur ($x=n_{Fe}/(n_{Fe}+n_{Ti})$).	88
4.16	magnetische Messungen bei 1.7 K einer Anatas-Proben mit 0.5 at.% und 1 at.% Eisen.	89
4.17	Mößbauerspektren der Fe-dotierten Anatas-Proben mit a) 30at.% Fe, b) 12at.% Fe und c) 10at.% Fe.	93
4.18	Mößbauerspektren der reduzierten Fe-dotierten Anatas-Proben mit a) 30at.% Fe, b) 12at.% Fe und c) 10at.% Fe.	94
5.1	Röntgendiffraktogramme der ungetemperten und der bei 400°C getemperten TiO ₂ -Nanoproben dotiert mit a) 2at.% Co, b) 4at.% Fe und c) 2at.% Fe; das Röntgendiffraktogramm d) entspricht dem berechneten Pulverdiffraktogramm von Anatas.	105
5.2	TEM- und REM-Bilder einer ungetemperten TiO ₂ -Nanoprobe mit 1at.% Co (a), 2at.% Co (b, c, e, f), 3at.% Co. (d) und 4at.% Co (g).	109
5.3	TEM- und REM-Bilder einer getemperten (400°C) TiO ₂ -Nanoprobe mit 2at.% Co (a, b, d) und 3at.% Co (c).	110
5.4	EDS-Messung eines Nanodrahtes einer ungetemperten Probe mit 2at.% Co (a) und 4at.% Co (b).	111
5.5	EDS-Messung eines Nanopartikels einer ungetemperten Probe mit 4at.% Co (a) und einer getemperten Probe mit 2at.% Co (b).	112
5.6	TEM- und REM-Bilder einer ungetemperten TiO ₂ -Nanoprobe mit 2at.% Fe (a, c, d) und 4at.% Fe (b, e, f).	113
5.7	TEM- und REM-Bilder einer getemperten (400°C) TiO ₂ -Nanoprobe mit 2at.% Fe (a, b, e) und 4at.% Fe (c, d, f).	114
5.8	EDS-Messung eines Nanodrahtes einer ungetemperten Probe mit 2at.% Fe (a) und 4at.% Fe (b).	115
5.9	EDS-Messung eines Nanodrahtes (a) und eines Nanopartikels (b) einer getemperten (400°C) Probe mit 2at.% Fe.	116
5.10	EDS-Messung eines Nanodrahtes (a) und eines Nanopartikels (b) einer getemperten (400°C) Probe mit 4at.% Fe.	117

5.11	Magnetische Momente der ungetemperten Co-dotierten TiO ₂ -Nanoprobe bei a) 300 K und b) in Abhängigkeit von der Temperatur ($x=n_{Co}/(n_{Co}+n_{Ti})$).	119
5.12	Magnetische Momente der getemperten Co-dotierten TiO ₂ -Nanoprobe bei a) 300 K und b) in Abhängigkeit von der Temperatur ($x=n_{Co}/(n_{Co}+n_{Ti})$).	119
5.13	Magnetische Momente der ungetemperten Fe-dotierten TiO ₂ -Nanoprobe bei a) 300 K und b) in Abhängigkeit von der Temperatur ($x=n_{Fe}/(n_{Fe}+n_{Ti})$).	120
5.14	Magnetische Momente der getemperten Fe-dotierten TiO ₂ -Nanoprobe bei a) 300 K und b) in Abhängigkeit von der Temperatur ($x=n_{Fe}/(n_{Fe}+n_{Ti})$).	121
5.15	Röntgenabsorptionsspektrum (a) und Röntgenzirkulardichroismus-Spektrum (b) einer 2 at.% Co-dotierten TiO ₂ Nano- bzw. Bulkprobe an der L ₃ /L ₂ -Absorptionskante von Kobalt. Die Spektren wurden bei Raumtemperatur und einem Feld von 1.6 Tesla parallel und antiparallel zur Probenoberfläche aufgenommen.	123
7.1	Phasenbeziehungen im Ti-TiO ₂ -System [153].	141
7.2	Phasenbeziehungen (a) [91] und die Änderung der freien Enthalpie der Phasenübergänge (b) [92] im CoO-TiO ₂ -System.	142
7.3	Phasenbeziehungen im FeO-Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ -System bei 1300°C (a) [125], 800°C (b) [90] und 650°C (c) [90].	143
7.4	Oxidationszustände von Kobalt und Eisen als Funktion der Fugazität und der Temperatur.	144
7.5	Röntgendiffraktogramme der Co-Probenreihe 1-pH9 getempert bei a) 400°C, c) 800°C an der Luft, b) 350°C und d) 750°C unter Argon-7%H ₂ ; die Pfeile markieren jeweils die Reflexlage der zusätzlichen Phasen ($x=n_{Co}/(n_{Co}+n_{Ti})$).	146
7.6	Röntgendiffraktogramme der Co-Probenreihe 2-pH3 getempert bei a) 400°C, c) 800°C an der Luft, b) 350°C und d) 750°C unter Argon-7 %H ₂ ; die Pfeile markieren jeweils die Reflexlage der zusätzlichen Phasen ($x=n_{Co}/(n_{Co}+n_{Ti})$).	147

- 7.7 Röntgendiffraktogramme der Co-Probenreihe 2-pH9 getempert bei a) 400°C, c) 800°C an der Luft, b) 350°C und d) 750°C unter Argon-7 %H₂; die Pfeile markieren jeweils die Reflexlage der zusätzlichen Phasen ($x=n_{Co}/(n_{Co}+n_{Ti})$). 148
- 7.8 Röntgendiffraktogramme der Co-Probenreihe 3-pH9 getempert bei a) 400°C, c) 800°C an der Luft, b) 350°C und d) 750°C unter Argon-7 %H₂; die Pfeile markieren jeweils die Reflexlage der zusätzlichen Phasen ($x=n_{Co}/(n_{Co}+n_{Ti})$). 149
- 7.9 DTA-Messung und 1.Ableitung der DTA-Kurven der Co-Probenreihe 1-pH9 (a, b), 2-pH3 (c, d), 2-pH9 (e, f) und 3-pH9 (g, h) ($x=n_{Co}/(n_{Co}+n_{Ti})$) 150
- 7.10 Röntgendiffraktogramm der Co-Probenreihe 1-pH9 (a), 2-pH3 (b), 2-pH9 (c) und 3-pH9 (d) getempert bei 600°C- 700°C ($x=n_{Co}/(n_{Co}+n_{Ti})$).151
- 7.11 Magnetische Momente der Co-Probenreihe 2 bei 300 K (a, d, g, j), 5 K (b, e, h, k) und in Abhängigkeit von der Temperatur (c, f, i, l) getempert bei 400°C an der Luft (a, b, c), 350°C unter Argon-7%H₂ (d, e, f), 800°C an der Luft (g, h, i) und 750°C unter Argon-7%H₂ (j, k, l) ($x=n_{Co}/(n_{Co}+n_{Ti})$). 152
- 7.12 Magnetische Momente der Co-Probenreihe 3 bei 300 K (a, d), 5 K (b, e) und in Abhängigkeit von der Temperatur (c, f) getempert bei 400°C an der Luft (a, b, c) und 350°C unter Argon-7%H₂ (d, e, f) ($x=n_{Co}/(n_{Co}+n_{Ti})$). 153
- 7.13 Röntgendiffraktogramme der Fe-Probenreihe-pH9 getempert bei a) 400°C, c) 800°C an der Luft, b) 350°C und d) 750°C unter Argon-7 %H₂; die Pfeile markieren jeweils die Reflexlage der zusätzlichen Phasen ($x=n_{Fe}/(n_{Fe}+n_{Ti})$). 155
- 7.14 Röntgendiffraktogramme der mit 3 at.% Fe-dotierten Rutilproben hergestellt aus FeN₃O₉ in Ethanol (a), FeCl₃·6H₂O in Ethanol (b), FeCl₂·4H₂O in Butanol/Propanol (c) und FeCl₂·4H₂O in H₂O (d); die Pfeile markieren jeweils die Reflexlage der zusätzlichen Phasen. 156
- 7.15 DTA-Messung (a) und 1.Ableitung der DTA-Kurven (b, c) der Fe-Probenreihe-pH9 ($x=n_{Fe}/(n_{Fe}+n_{Ti})$). 157

- 7.16 Röntgendiffraktogramm der Fe-Probenreihe-pH9 mit Kobaltgehalten von a) $x = 0.01$, b) $x = 0.02$, c) $x = 0.05$ und d) $x = 0.12$ getempert bei $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $800\text{ }^{\circ}\text{C}$; das Röntgendiffraktogramm e) entspricht den berechneten Pulverdiffraktogrammen von Anatas, Rutil, Hämatit und Pseudobrookit ($x = n_{Fe} / (n_{Fe} + n_{Ti})$). 158

Tabellenverzeichnis

2.1	Ausgangssubstanzen	12
2.2	Technische Daten der Röntgendiffraktometer.	13
3.1	Literaturüberblick zu den Co-dotierten TiO ₂ -Filmen.	19
3.2	Aufgefüllte Anatasstrukturen sowie Größenabschätzungen der nicht besetzten „Oktaeder“-Lücken in Anatas und Rutil.	22
3.3	Verknüpfung der [LiO ₆]-Oktaeder bzw. [LiO ₄]-Tetraeder.	22
3.4	Ausgangssubstanzen der drei Co _x : Ti _{1-x} O ₂ -Reihen	24
3.5	Co-Anteil ($x=n_{Co}/(n_{Co}+n_{Ti})$) der bei 400° C (a) und bei 800° C (b) getemperten Proben, bestimmt aus den EDS- (REM) und WDS-Messungen (ESM)	34
3.6	Magnetische Momente der reduzierten Co _x :TiO ₂ 400° C-Proben bei 300 K ($x=n_{Co}/(n_{Co}+n_{Ti})$).	44
3.7	Magnetische Momente der reduzierten Co _x TiO ₂ 800° C-Proben.	50
3.8	g-Werte der verschiedenen elektronischen Kobaltzustände.	54
4.1	Literaturüberblick zu den ferromagnetischen Fe-dotierten TiO ₂ -Proben.	60
4.2	Ionenradien nach Shannon [56] der elektronischen Eisenzustände in oktaedrischer Umgebung.	61
4.3	Verwendete Ausgangssubstanzen bei der Synthese der Fe _x : Ti _{1-x} O ₂ -Proben.	64
4.4	Fe-Anteil $n_{Fe}/(n_{Fe}+n_{Ti})$ der bei bei 400° C (a) und bei 800° C (b) getemperten Proben, bestimmt aus den EDS-Messungen am REM und WDS-Messungen am ESM.	72

4.5	<i>Magnetische Eigenschaften verschiedener Fe- und Fe-Ti-Oxide.</i>	79
4.6	<i>Magnetische Momente der reduzierten Fe_x:TiO₂ 400° C-Proben bei 300 K.</i>	82
4.7	<i>Magnetische Momente der reduzierten Fe_x:TiO₂ 800° C-Proben bei 300 K.</i>	87
4.8	<i>Mößbauerparameter verschiedener Fe-Ti-Oxide [133]; δ: Isomerieverschiebung relativ zu α-Fe, ΔQ: Quadrupolaufspaltung, ± 0.01 mm/s.</i>	90
4.9	<i>Gemessene Mößbauerparameter der Fe-dotierten Anatas-Proben; δ: Isomerieverschiebung relativ zu α-Fe ± 0.2 mm/s, ΔQ: Quadrupolaufspaltung.</i>	90
4.10	<i>Gemessene Mößbauerparameter der Fe-dotierten reduzierten Anatas-Proben; δ: Isomerieverschiebung relativ zu α-Fe ± 0.2 mm/s, ΔQ: Quadrupolaufspaltung.</i>	91
5.1	<i>Literaturüberblick zu den Co-dotierten TiO₂-Nanoprobe.</i>	102
5.2	<i>Ausgangssubstanzen der Co_x: Ti_{1-x}O₂- und Fe_x: Ti_{1-x}O₂-Nano-reihen.</i>	103
5.3	<i>Co-Anteil (a) und Fe-Anteil (b) ($x=n_X/(n_X + n_{Ti})$) der nicht getemperten und getemperten Nanoprobe, bestimmt aus den EDS-Messungen.</i>	108
7.1	<i>Abkürzungen, kristallographische und magnetische Eigenschaften der für die vorliegende Arbeit relevanten Phasen.</i>	140
7.2	<i>Co-Anteil $n_{Co}/(n_{Co}+n_{Ti})$ der bei 400° C getemperten und anschließend reduzierten Proben, bestimmt aus den EDS- (REM) und WDS-Messungen (ESM).</i>	145
7.3	<i>Fe-Anteil $n_{Fe}/(n_{Fe}+n_{Ti})$ der bei bei 400° C (a) und bei 800° C (b) getemperten und anschließend reduzierten Proben, bestimmt aus den EDS-Messungen am REM und WDS-Messungen am ESM.</i>	154

7 Anhang

Tabelle 7.1: Abkürzungen, kristallographische und magnetische Eigenschaften der für die vorliegende Arbeit relevanten Phasen

Phase	Abkürzung	Kristallsystem	Raumgruppe	Gitterkonstanten [Å]	mag. Eigenschaften
TiO ₂ : Anatas	An	tetragonal	I4 ₁ /amd	a= 3.784 [79] c= 9.515	Van Vleck Paramag. [154]
Brookit	Brk	orthorombisch	Pbca	a= 9.174 [155] b= 5.449 c= 5,138	
Rutil	Rt	tetragonal	P4 ₂ /mnm	a= 4.594 [156] c= 2.959	Van Vleck Parama. [154]
TiO ₂ (H)		tetragonal	I4/m	a= 10.161 [145] c= 2.970	
TiO ₂ (B)		monoklin	C12/m1	a= 12.179 [144] b= 3.741 c= 6.525 β= 107.054	
Magnéli-Phase		triklin	P1	a= 5.524-5.552 [157] b= 7.142-7.126 c= 50.03-32.233 α= 66.41-66.94 β= 57.20-57.08 γ= 108.53-108.51	antiferromag. (T _N = 130 K) [158]
Ti _n O _{2n-1} (4 ≤ n ≤ 9)					
Anosovit (Ti ₃ O ₅)		monoklin	C2/m	a= 9.752 [159] b= 3.802 c= 9.442 β= 91.55	Übergang bei 460 K [158]
α-Co		hexagonal	P6 ₃ /mmc	a= 2.505 [160] c= 4.089 γ= 120	ferroma. (T _C = 1388 K) [109]
β-Co		kubisch	Fm $\bar{3}$ m	a= 3.544 [161]	ferroma. (T _C = 1388 K) [109]
CoO		kubisch	Fm $\bar{3}$ m	a= 4.258 [162]	antiferromag. (T _N = 293 K) [146, 147]
Co ₃ O ₄		kubisch	Fd $\bar{3}$ m	a= 8.065 [163]	antiferromag. (T _N = 33 K) [106, 107]
CoTiO ₃		trigonal	R $\bar{3}$	a= 5.485 [108] α= 55	antiferromag. (T _N = 38 K) [108, 34]
α-Fe	Fe	kubisch	Im $\bar{3}$ m	a= 2.867 [164]	ferromag. (T _C = 1044 K) [132]
Wüstit (FeO)	Wüs	kubisch	Fm $\bar{3}$ m	a= 4.332 [165]	antiferroma. (T _N = 203-211 K) [166]
Magnetit (Fe ₃ O ₄)	Mag	kubisch	Fd $\bar{3}$ m	a= 8.358 [167]	ferrimag. (T _C = 850 K) [166] Verwey-Übergang (120 K) [130]
Ulvöspinel (Fe ₂ TiO ₄)	Usp	kubisch	Fd $\bar{3}$ m	a= 8.509 [168]	antiferromag. (T _N = 120 K) [169]
Hämatit (Fe ₂ O ₃)	Hem	trigonal	R $\bar{3}$ /c	a= 5.034 [170] c= 13.75 γ= 120	ferromag. (T _C = 956 K) [166] antiferromag. (T _N = 260 K) [129]
Ilmenit (FeTiO ₃)	Ilm	trigonal	R $\bar{3}$	a= 5.088 [171] c= 14.086 γ= 120	antiferromag. (T _N = 80 K) [169]
Pseudobrookit (Fe ₂ TiO ₅)	Psb	orthorombisch	Cmcm	a= 9.793 [172] b= 9.979 c= 3.732	paramag. [131] Spinglas-Übergang (55 K)
Ferropseudobrookit (FeTi ₂ O ₅)	Fpb	orthorombisch	Cmcm	a= 9.808 [172] b= 10.071 c= 3.750	analog Psb ?

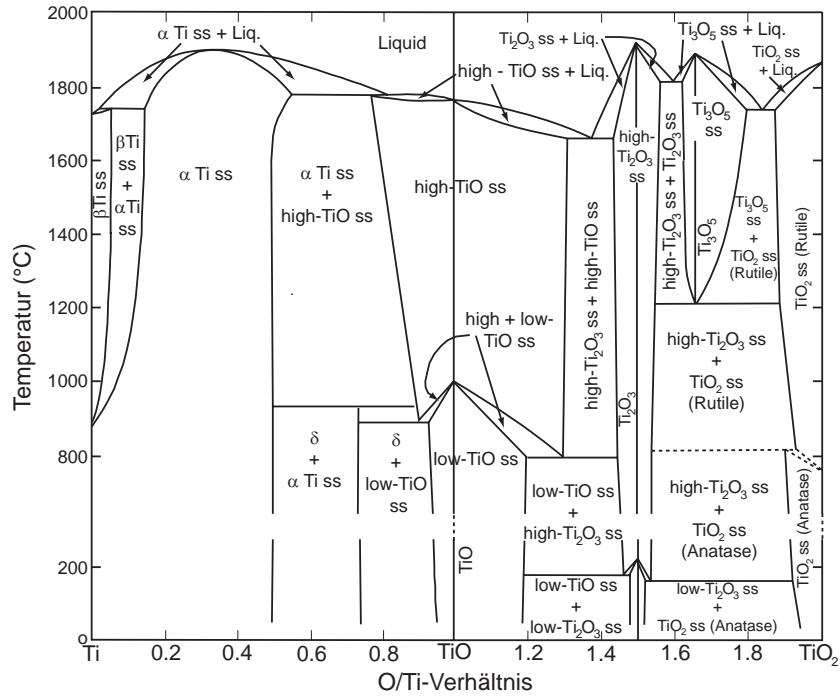


Abbildung 7.1: Phasenbeziehungen im Ti-TiO₂-System [153].

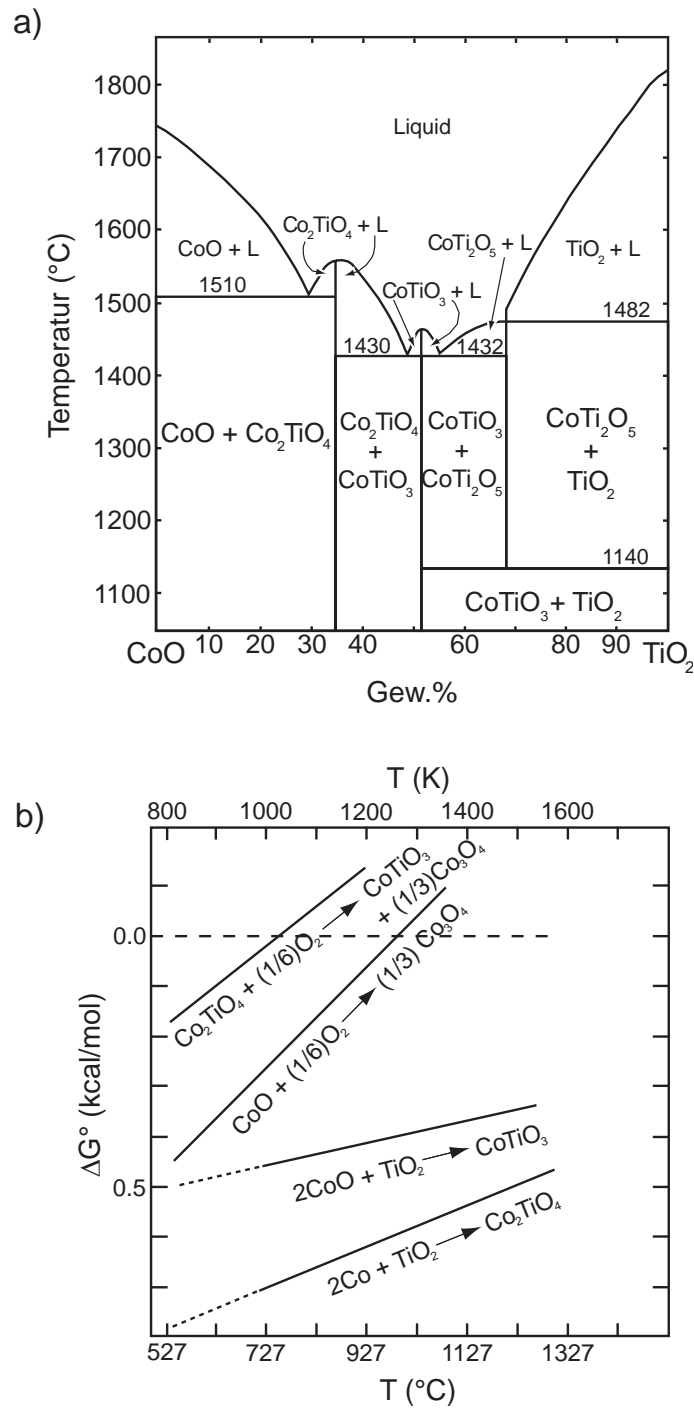


Abbildung 7.2: Phasenbeziehungen (a) [91] und die Änderung der freien Enthalpie der Phasenübergänge (b) [92] im CoO-TiO₂-System.

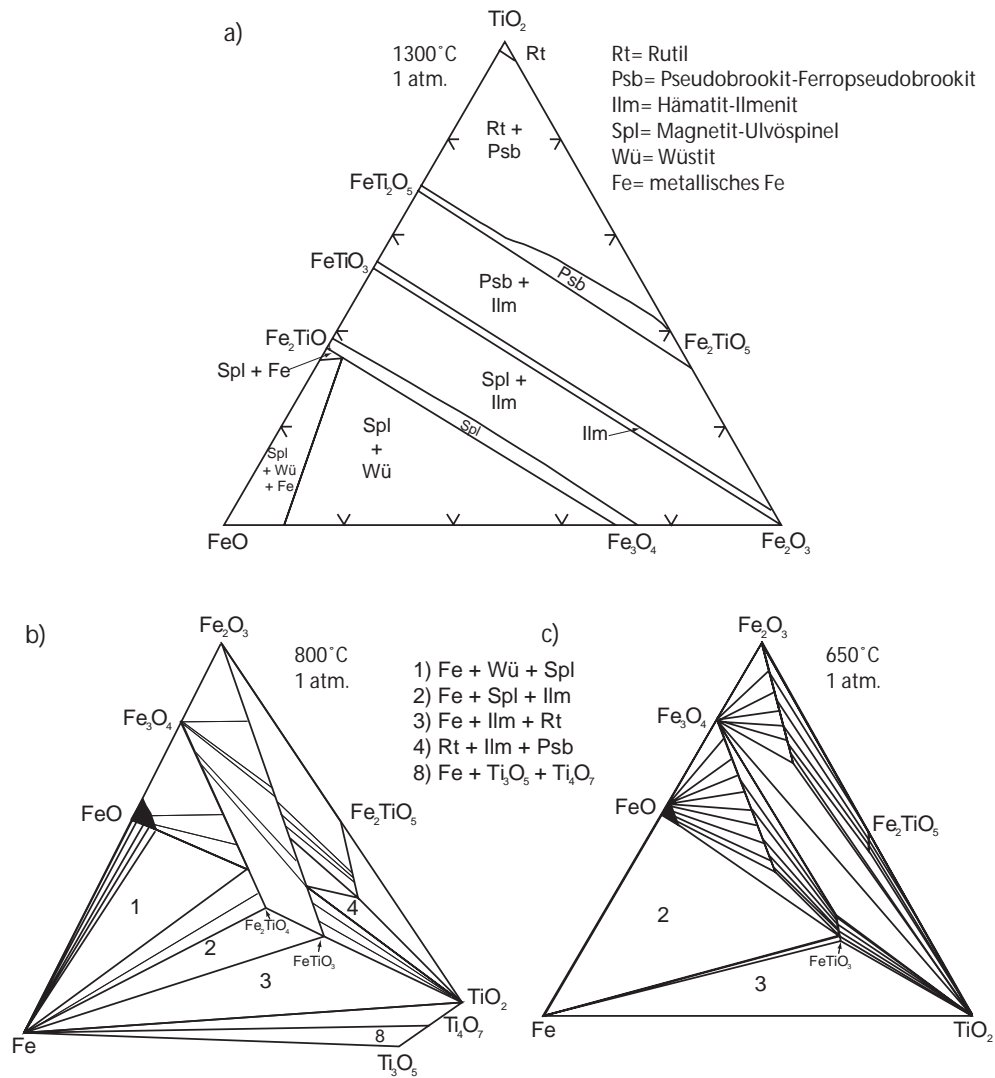


Abbildung 7.3: Phasenbeziehungen im FeO-Fe₂O₃-TiO₂-System bei 1300°C (a) [125], 800°C (b) [90] und 650°C (c) [90].

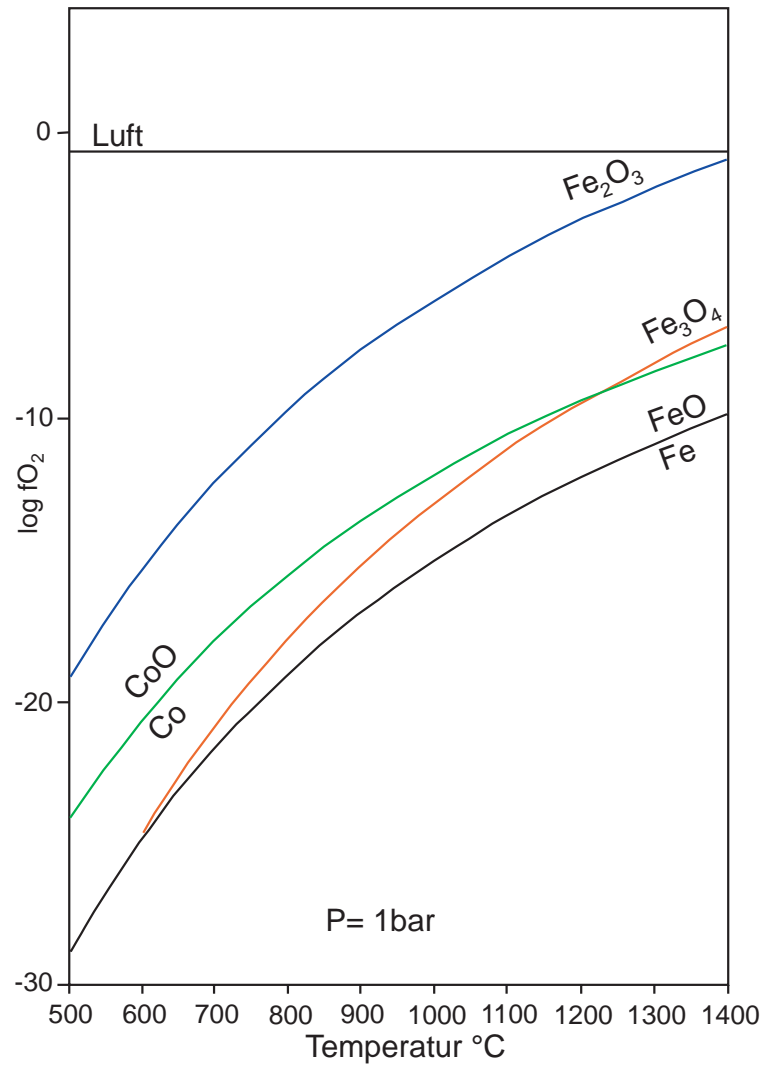


Abbildung 7.4: Oxidationszustände von Kobalt und Eisen als Funktion der Fugazität und der Temperatur.

7.1 $\text{Co}_x:\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$

Tabelle 7.2: Co-Anteil $n_{\text{Co}}/(n_{\text{Co}}+n_{\text{Ti}})$ der bei 400°C getemperten und anschließend reduzierten Proben, bestimmt aus den EDS- (REM) und WDS- Messungen (ESM)

x	homogener Bereich		Risse		Bereich mit Einschlüssen	
	EDS	WDS	EDS	WDS	EDS	WDS
x= 0.04/ pH3	0.032	0.043	0.03-0.07	0.038	0.033-0.036	-
x= 0.04/ pH9	0.042	0.042	-	-	-	-

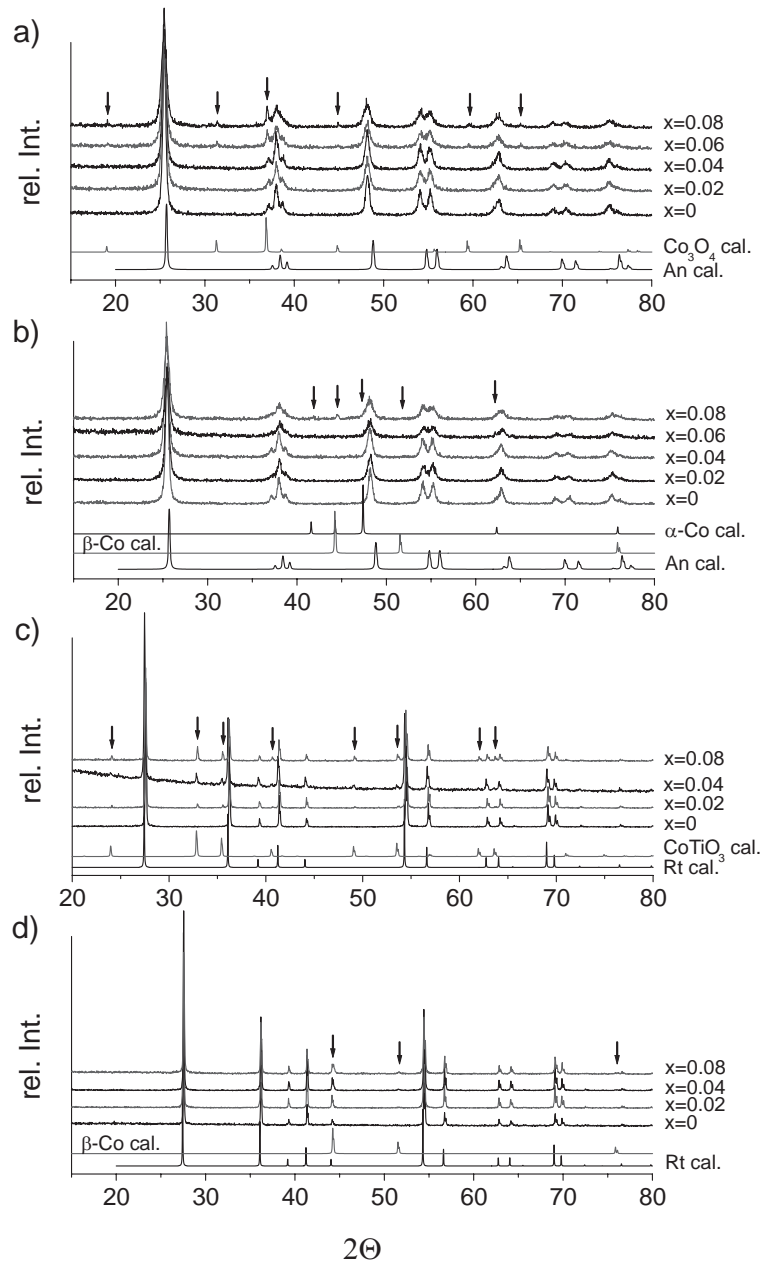


Abbildung 7.5: Röntgendiffraktogramme der Co-Probenreihe 1-pH9 getempert bei a) 400°C, c) 800°C an der Luft, b) 350°C und d) 750°C unter Argon-7% H_2 ; die Pfeile markieren jeweils die Reflexlage der zusätzlichen Phasen ($x = n_{\text{Co}} / (n_{\text{Co}} + n_{\text{Ti}})$).

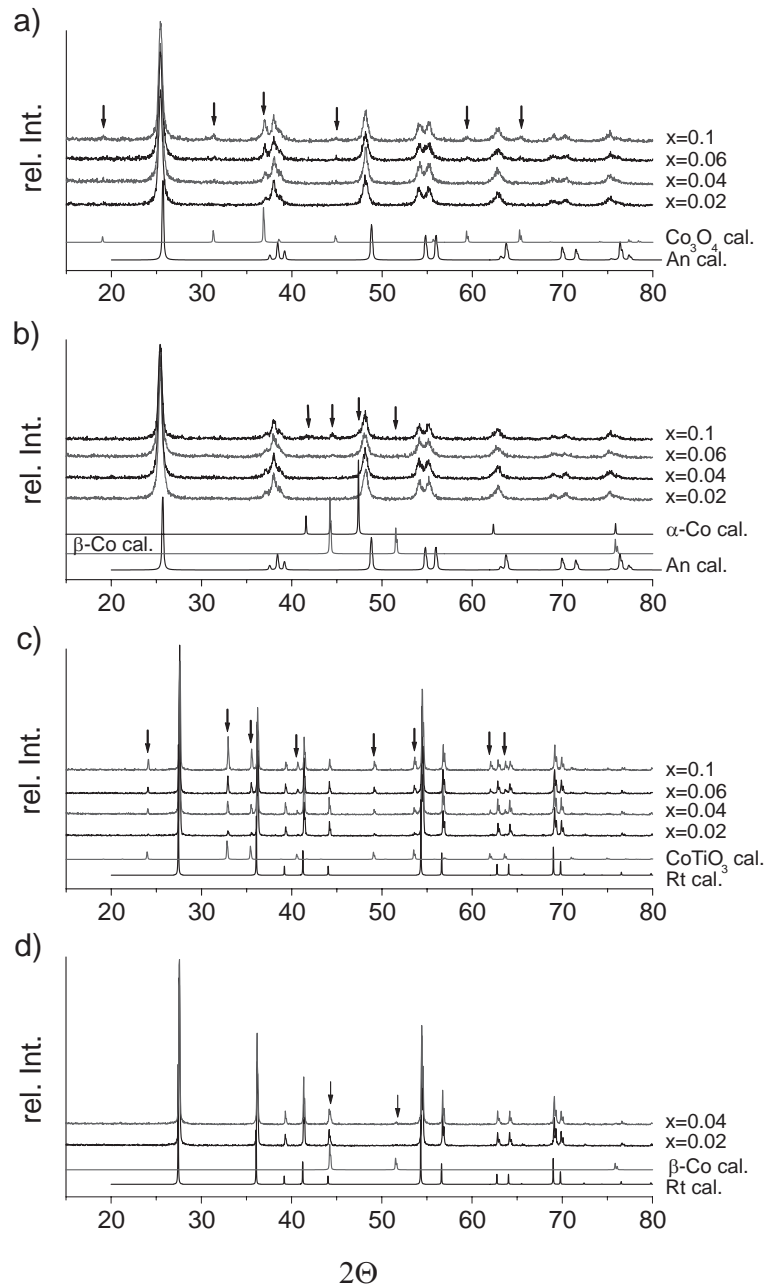


Abbildung 7.6: Röntgendiffraktogramme der Co-Probenreihe 2-pH3 getempert bei a) 400°C, c) 800°C an der Luft, b) 350°C und d) 750°C unter Argon-7 % H_2 ; die Pfeile markieren jeweils die Reflexlage der zusätzlichen Phasen ($x=n_{\text{Co}}/(n_{\text{Co}}+n_{\text{Ti}})$).

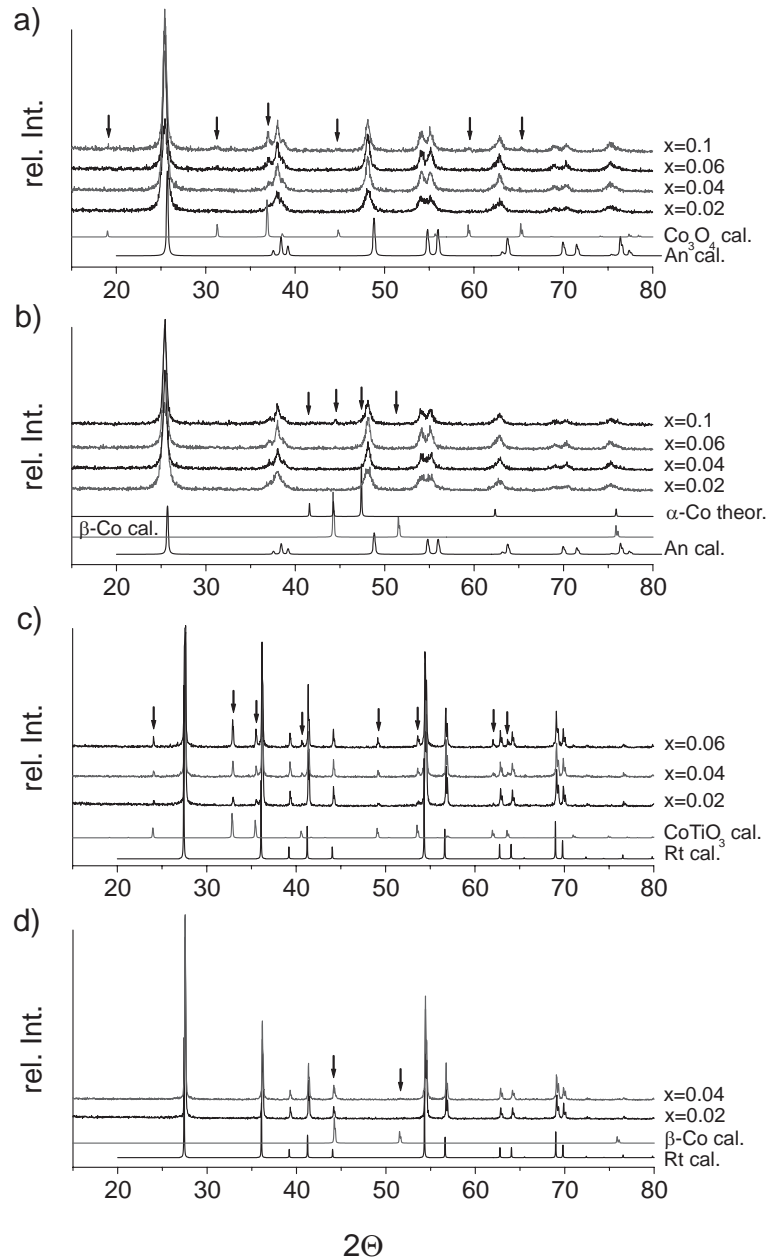


Abbildung 7.7: Röntgendiffraktogramme der Co-Probenreihe 2-pH9 getempert bei a) 400°C, c) 800°C an der Luft, b) 350°C und d) 750°C unter Argon-7 %H₂; die Pfeile markieren jeweils die Reflexlage der zusätzlichen Phasen ($x=n_{\text{Co}}/(n_{\text{Co}}+n_{\text{Ti}})$).

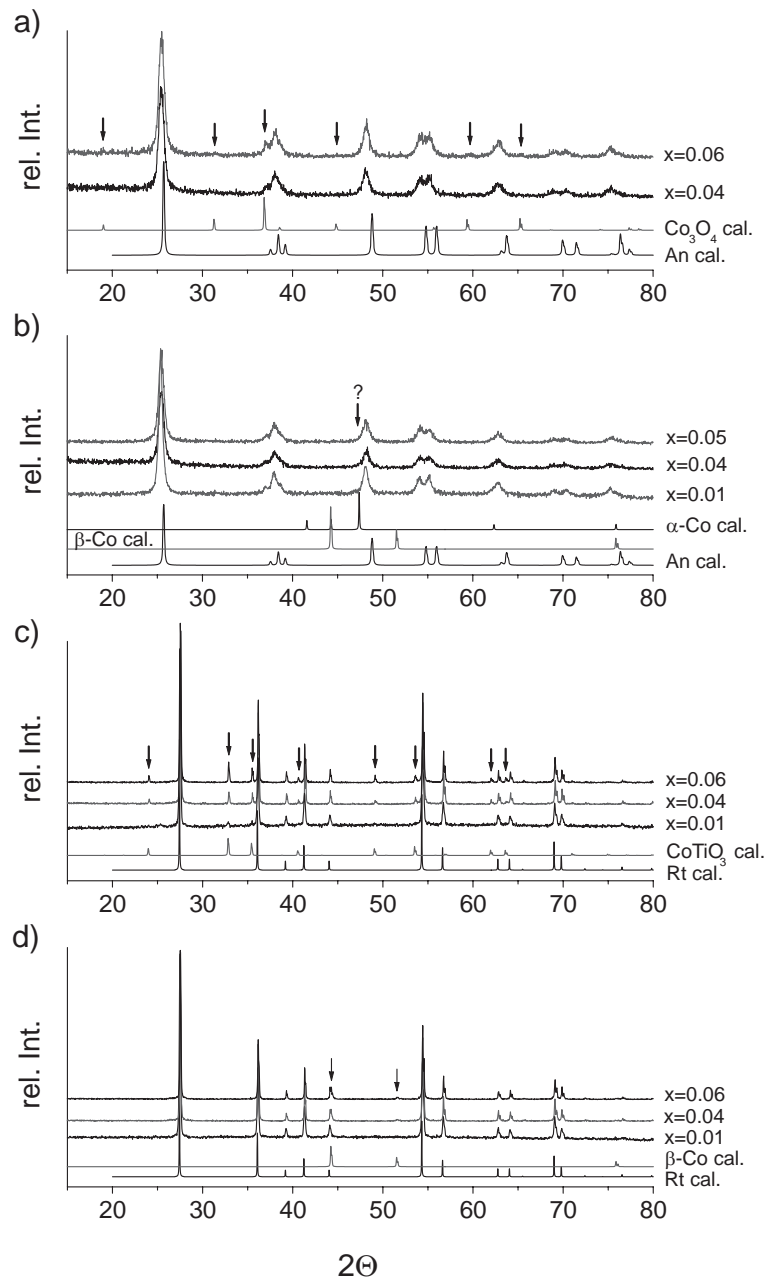


Abbildung 7.8: Röntgendiffraktogramme der Co-Probenreihe 3-pH9 getempert bei a) 400°C, c) 800°C an der Luft, b) 350°C und d) 750°C unter Argon-7 %H₂; die Pfeile markieren jeweils die Reflexlage der zusätzlichen Phasen ($x=n_{\text{Co}}/(n_{\text{Co}}+n_{\text{Ti}})$).

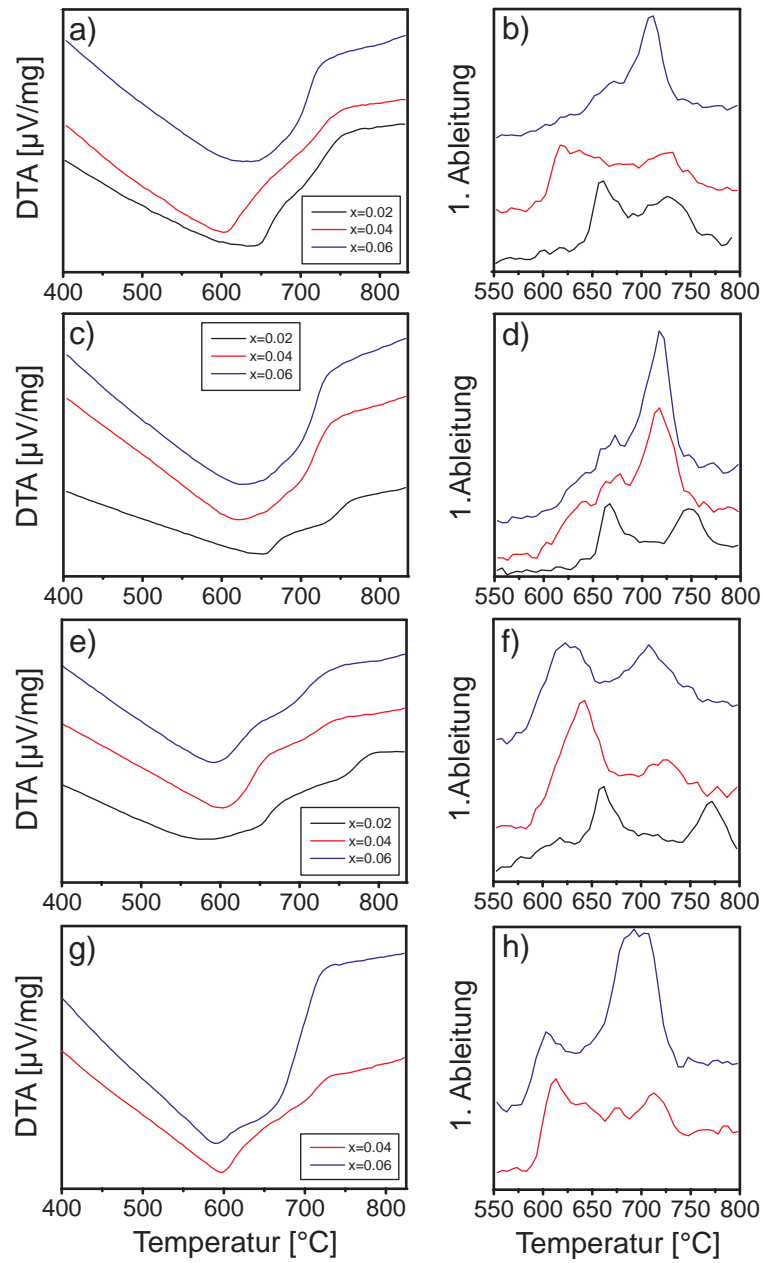


Abbildung 7.9: DTA-Messung und 1.Ableitung der DTA-Kurven der Co-Probenreihe 1-pH9 (a, b), 2-pH3 (c, d), 2-pH9 (e, f) und 3-pH9 (g, h) ($x=n_{Co}/(n_{Co}+n_{Ti})$)

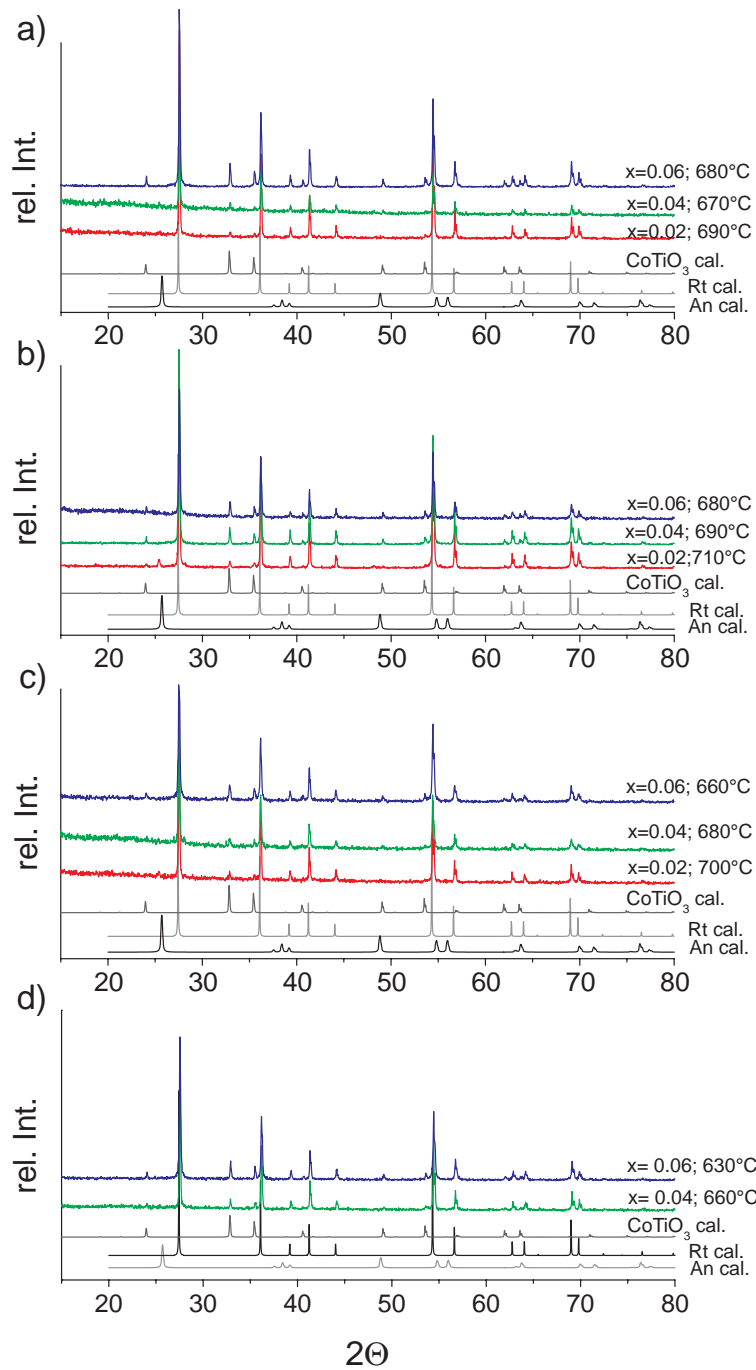


Abbildung 7.10: Röntgendiffraktogramm der Co-Probenreihe 1-pH9 (a), 2-pH3 (b), 2-pH9 (c) und 3-pH9 (d) getempert bei 600°C- 700°C ($x=n_{\text{Co}}/(n_{\text{Co}}+n_{\text{Ti}})$).

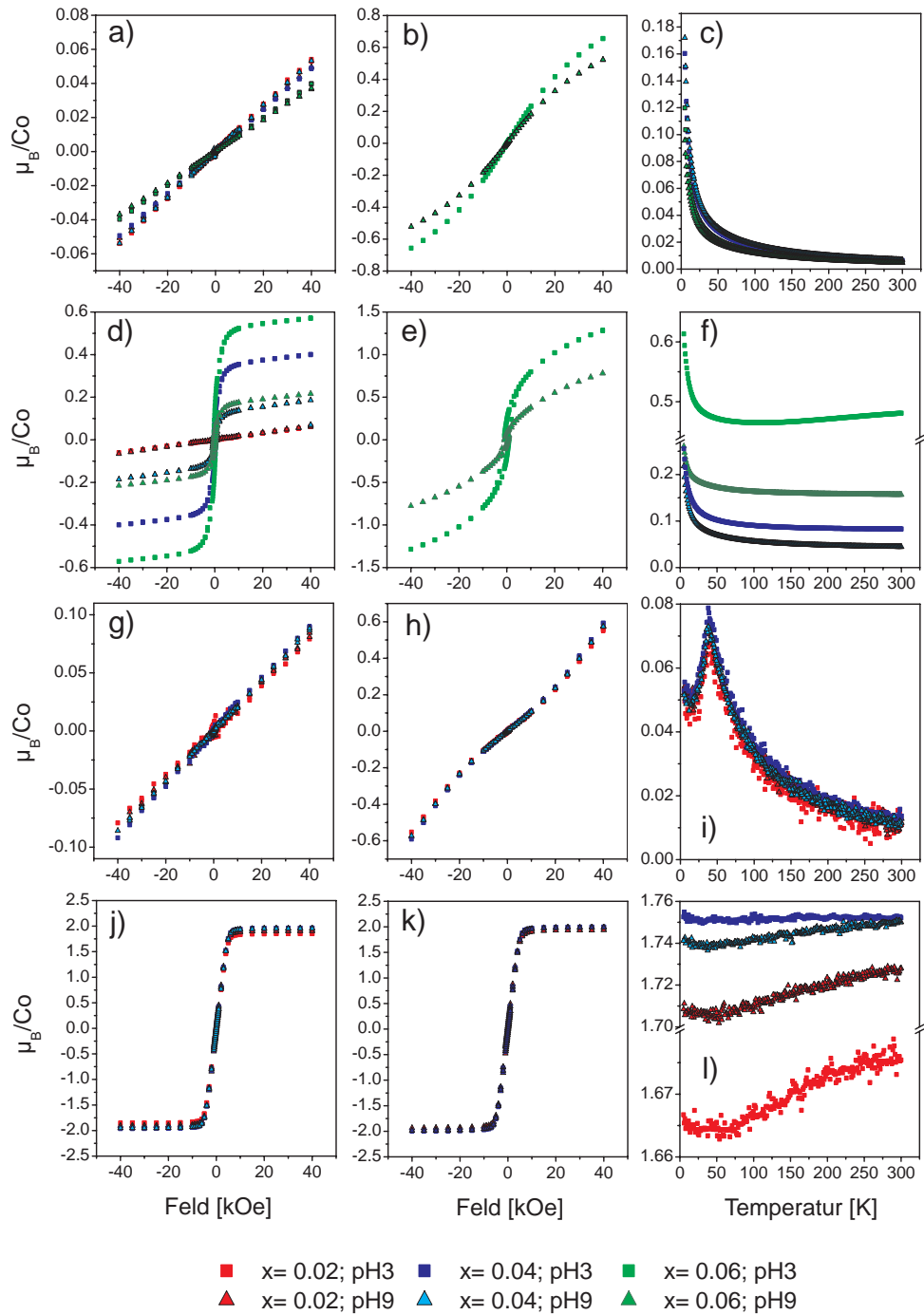


Abbildung 7.11: Magnetische Momente der Co-Probenreihe 2 bei 300 K (a, d, g, j), 5 K (b, e, h, k) und in Abhängigkeit von der Temperatur (c, f, i, l) getempert bei 400°C an der Luft (a, b, c), 350°C unter Argon-7% H_2 (d, e, f), 800°C an der Luft (g, h, i) und 750°C unter Argon-7% H_2 (j, k, l) ($x = n_{Co} / (n_{Co} + n_{Ti})$).

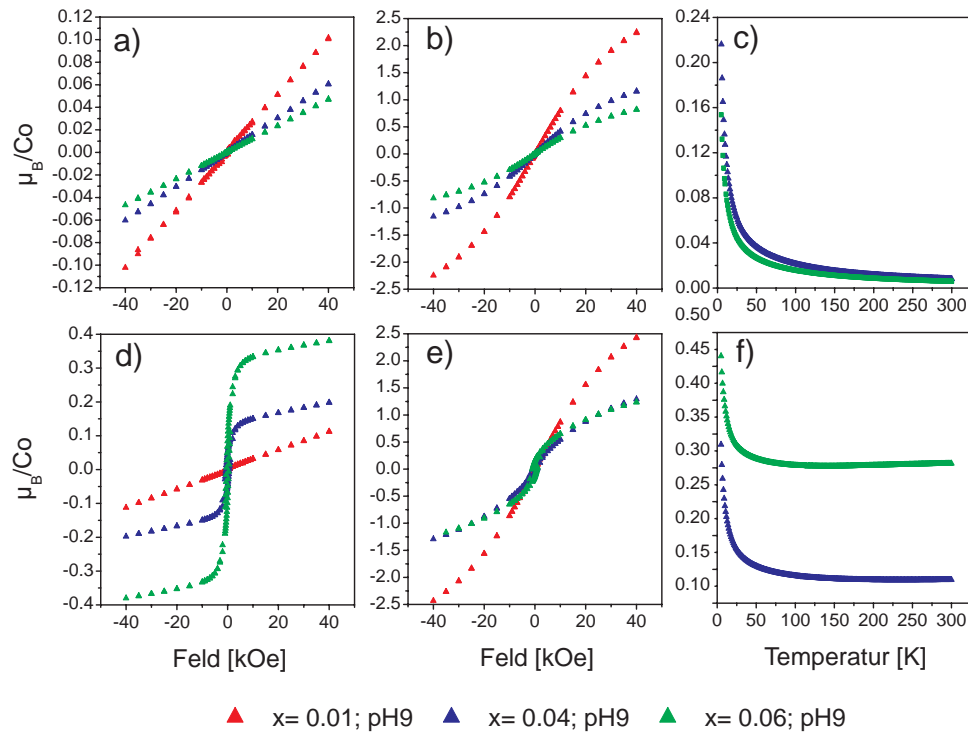


Abbildung 7.12: Magnetische Momente der Co-Probenreihe 3 bei 300 K (a, d), 5 K (b, e) und in Abhängigkeit von der Temperatur (c, f) getempert bei 400°C an der Luft (a, b, c) und 350°C unter Argon-7% H_2 (d, e, f) ($x = n_{\text{Co}} / (n_{\text{Co}} + n_{\text{Ti}})$).

7.2 $\text{Fe}_x:\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$

Tabelle 7.3: Fe-Anteil $n_{\text{Fe}}/(n_{\text{Fe}}+n_{\text{Ti}})$ der bei 400°C (a) und bei 800°C (b) getemperten und anschließend reduzierten Proben, bestimmt aus den EDS-Messungen am REM und WDS-Messungen am ESM.

x	homogener Bereich		Risse mit hellen Körnern		Bereich mit Einschlüssen	
	EDS	WDS	EDS	WDS	EDS	WDS
a) 400°C						
x= 0.05/ pH3	0.056	-	-	-	-	-
x= 0.1/ pH3	0.119	-	-	-	-	-
x= 0.1/ pH9	0.091	-	-	-	-	-
x= 0.12/ pH3	0.126	0.117	-	-	-	-
x= 0.12/ pH9	0.108-0.112	0.12	-	0.122	0.16-0.203	-
b) 800°C						
x= 0.05/ pH3	0.008-0.69	0.034	-	0.041	0.036-0.164	-
x= 0.05/ pH9	0.005-0.07	0.049	-	0.037	0.06-0.263	-

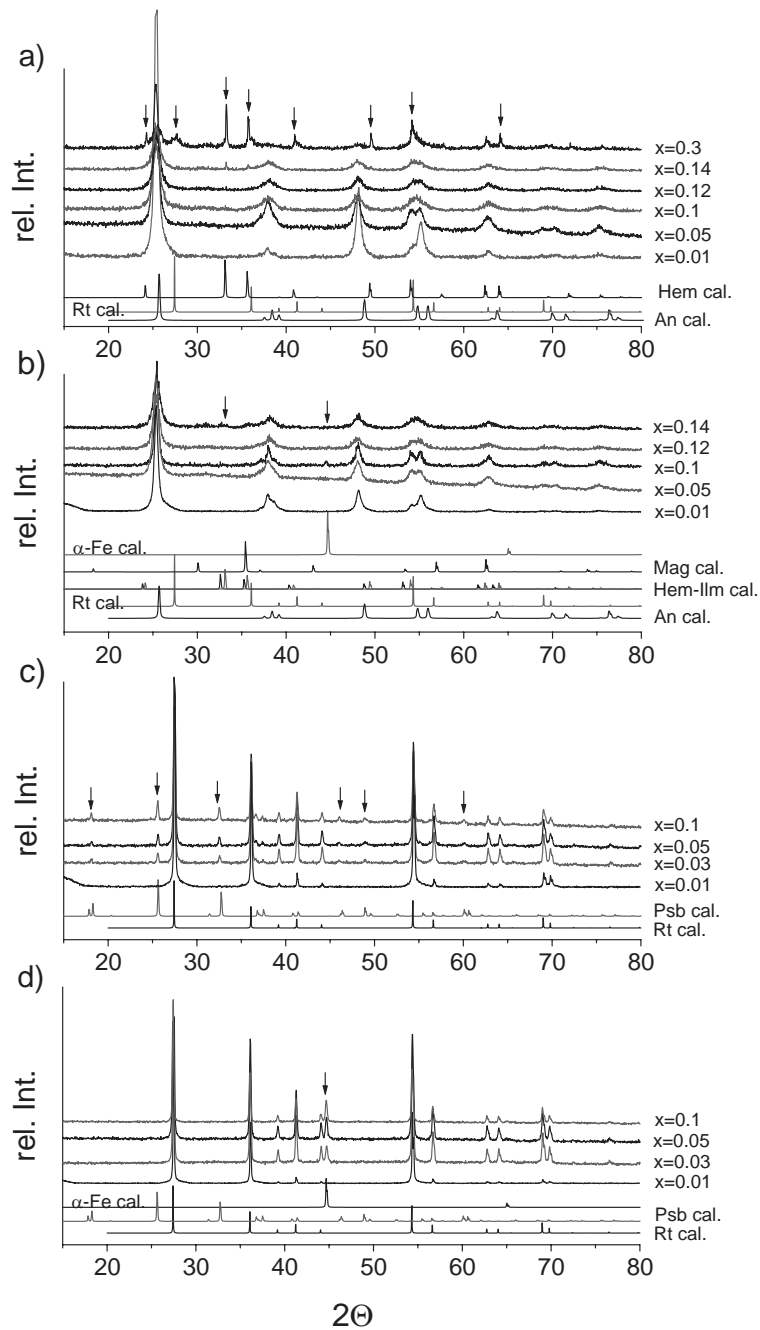


Abbildung 7.13: Röntgendiffraktogramme der Fe-Probenreihe-pH9 getempert bei a) 400°C, c) 800°C an der Luft, b) 350°C und d) 750°C unter Argon-7 %H₂; die Pfeile markieren jeweils die Reflexlage der zusätzlichen Phasen ($x = n_{Fe} / (n_{Fe} + n_{Ti})$).

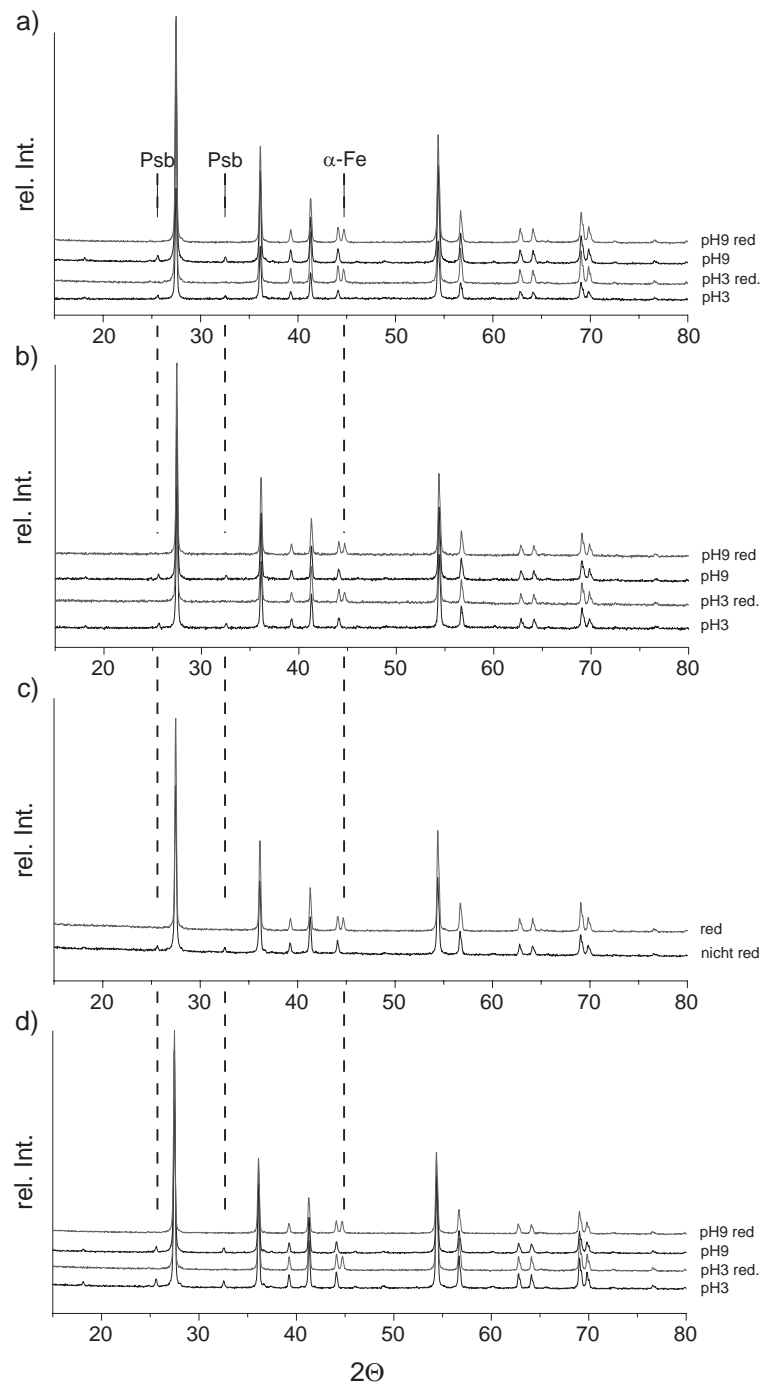


Abbildung 7.14: Röntgendiffraktogramme der mit 3 at.% Fe-dotierten Rutilproben hergestellt aus FeN_3O_9 in Ethanol (a), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Ethanol (b), $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in Butanol/Propanol (c) und $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in H_2O (d); die Pfeile markieren jeweils die Reflexlage der zusätzlichen Phasen.

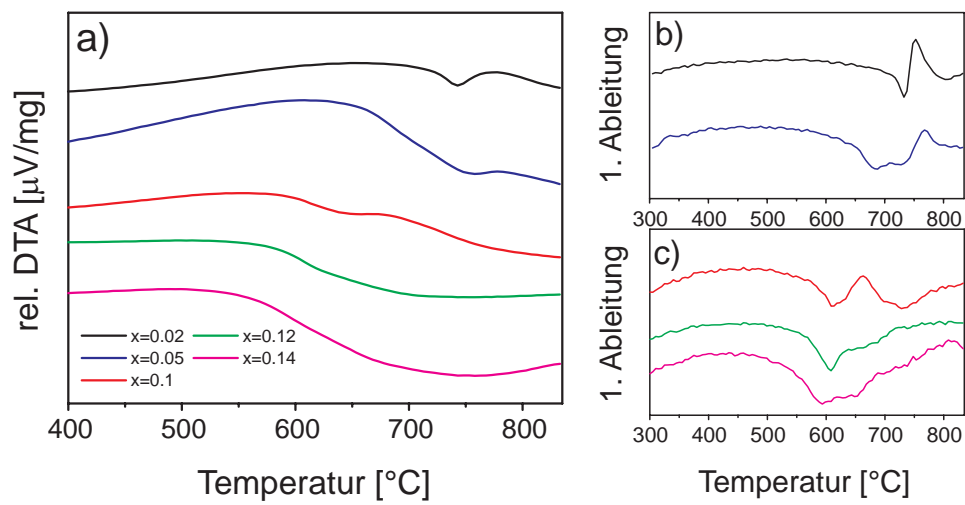


Abbildung 7.15: DTA-Messung (a) und 1.Ableitung der DTA-Kurven (b, c) der Fe-Probenreihe-pH9 ($x=n_{\text{Fe}}/(n_{\text{Fe}}+n_{\text{Ti}})$).

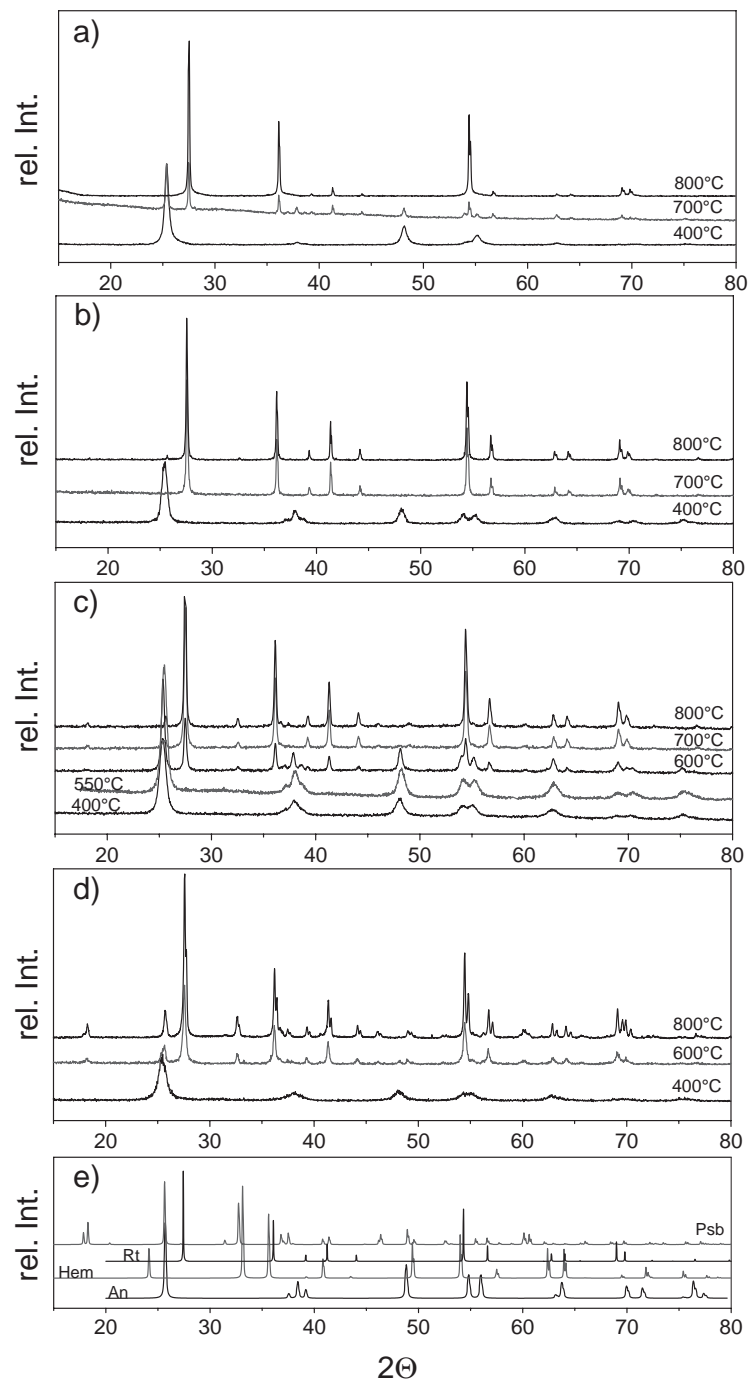


Abbildung 7.16: Röntgendiffraktogramm der Fe-Probenreihe-pH9 mit Kobaltgehalten von a) $x=0.01$, b) $x=0.02$, c) $x=0.05$ und d) $x=0.12$ getempert bei 400 °C-800 °C; das Röntgendiffraktogramm e) entspricht den berechneten Pulverdiffraktogrammen von Anatase, Rutile, Hämatit und Pseudobrookit ($x=n_{Fe}/(n_{Fe}+n_{Ti})$).

Literaturverzeichnis

- [1] W. Thomson. *R. Soc. London*, A8:546, 1857.
- [2] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 61:2472, 1988.
- [3] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. *Phys. Rev. B*, 39:4828, 1989.
- [4] R. v. Helmholt, J. Wecker, B. Holzapfel, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 71:2331, 1993.
- [5] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, et al. *Science*, 264:413, 1994.
- [6] P. M. Tedrow and R. Meservey. *Phys. Rev. B*, 7:318, 1973.
- [7] M. Jullière. *Phys. Lett*, 54A:225, 1975.
- [8] H. Y. Hwang, S.-W. Cheong, and N. P. Ong et al. *Phys. Rev. Lett*, 77:2041, 1996.
- [9] J. Wecker, R. Kinder, and R. Richter. *Phys. Zeit*, 33:210–216, 2002.
- [10] J. K. Furdyna. *J. Appl. Phys.*, 64:R29–R62, 1988.
- [11] W. Prellier, A. Fouchet, and B. Mercey. *J. Phys.: Condens. Matter*, 15:R1583–R1601, 2003.
- [12] H. Ohno. *Science*, 281:951, 1998.
- [13] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, et al. *Science*, 287:1019, 2000.

-
- [14] H. Saeki, H. Tabata, and T. Kawai. *Solid State Commun.*, 120:439, 2001.
- [15] S.-J. Han, J. W. Song, C.-H. Yang, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 81:4212, 2002.
- [16] P. V. Radovanovic and D. R. Gamelin. *Phys. Rev. Lett.*, 91:157202, 2003.
- [17] K. Ueda, H. Tabata, and T. Kawai. *Appl. Phys. Lett.*, 79:988, 2001.
- [18] D. A. Schwartz, N. S. Norberg, Q. P. Nguyen, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 125:13205–13218, 2003.
- [19] Z. Jin et al. *Appl. Phys. Lett.*, 78:3824, 2001.
- [20] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, et al. *Science*, 291:854–856, 2001.
- [21] Y. Matsumoto, R. Takahashi, M. Murakami, et al. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2-letters*, 40:L1204–L1206 NOV 15 2001, 2001.
- [22] W. Wang, J. Dai, J. Tang, et al. *J. Supercon.*, 16:155–157, 2003.
- [23] Z. Wang, J. Tang, L. D. Tung, W. Zhou, and L. Spinu. *J. Appl. Phys.*, 93:7870–7872, 2003.
- [24] J. H. Cho, T. J. Hwang, G. Joh Y, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 88:092505, 2006.
- [25] T. C. Kaspar, T. Droubay, V. Shutthanandan, et al. *Phys. Rev. B*, 73:155327, 2006.
- [26] R. Corriu and D. Leclerq. *Angew. Chem.*, 108:1524–1540, 1996.
- [27] W. Eiser. PhD thesis, Univ. Kaiserslautern, 1999.
- [28] H. K. Schmidt. *Chem. Zeit.*, 35:176–184, 2001.
- [29] M. Ebelman. *Liebigs Ann. Chem.*, 57:319–330, 1846.

- [30] T. Graham. *J. Chem. Soc.*, 17:318–327, 1864.
- [31] Y. Zhu, L. Shang, C. Gao, et al. *J. Mater. Sci.*, 35:4049–4054, 2000.
- [32] B. E. Yoldas. *J. Mater. Sci.*, 21:1087–1092, 1986.
- [33] K. Terabe, K. Kato, H. Miyazaki, et al. *J. Mater. Sci.*, 29:1617–1622, 1994.
- [34] P. N. Lisboa-Filho, A. Zenatti, G. M. Casali, C. A. Paskocimas, et al. *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 24:241–245, 2002.
- [35] G. Pecchi, P. Reyes, P. Sanhueza, et al. *Chemosphere*, 43:141–146, 2001.
- [36] Y. L. Soo, G. Kioseoglou, S. Kim, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 81:655–657, 2002.
- [37] E. Sanchez and T. Lopez. *Mater. Lett.*, 25:271–275, 1995.
- [38] J. A. Wang, R. Limas-Ballesterro, T. López, et al. *J. Phys. Chem. B*, 105:9692–9698, 2001.
- [39] X. Li, P.-L. Yue, and C. Kotal. *New J. Chem.*, 27:1264–1269, 2003.
- [40] G. Pecchi, P. Reyes, P. Sanhueza, et al. *Chemosphere*, 43:141–146, 2001.
- [41] H. Krischner and B. Koppelhuber-Bitschnau. *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*. Vieweg-Verlag, Braunschweig, 5. edition, 1994. 1-56.
- [42] V. Petříček and M. Dušek. Jana 2000, crystallographic computer-system. Institut of Physics, Academy of Science of Czech Republic, Praha.
- [43] C. E. Lyman et al. *Scanning Electron Microscopy*. Plenum Press, New York and London, 1990.

- [44] D.B. Williams and C.B. Carter. Basics I. In *Transmission Electron Microscopy*, volume 1. Plenum Press, New York, 1996.
- [45] S. J. B. Reed. *Electron microprobe analysis*. University Press, Cambridge, 2. edition, 1993.
- [46] W. F. Hemminger and H. K. Cammenga. *Methoden der thermischen Analyse*. Springer, Berlin, 1989.
- [47] M. McElfresh. *Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements*. Quantum Design, San Diego, 1994.
- [48] G. Jeschke. Vorlesungsskript, Universität Mainz, 1998.
- [49] G. van Laan et al. *Phys. Rev. B*, 34:6529, 1986.
- [50] G. Schütz et al. *Phys. Rev. Lett.*, 58:737, 1987.
- [51] G. Schütz, P. Fischer, K. Attenkofer, et al. *Syn. Rad. News*, 10:13, 1997.
- [52] N. N. Greenwood and T. C. Gibb. *Mössbauer Spectroscopy*. Chapman and Hall, London, 1971.
- [53] K. Lagarec and D. G. Rancourt. *Phys. Res. B*, 129:266, 1997.
- [54] W. A. Deer, R.A. Howie, and J. Zussman. *The rock forming minerals*. Longman, Harlow, 2. edition, 1995. 548-551.
- [55] C. Klein and C. S. Hurlbut. *Manual of mineralogy*. John Wiley & Sons, New York, 21. edition, 1993. 381-382.
- [56] R. D. Shannon. *Acta Crystallogr.*, A32:751, 1976.
- [57] C. Klein and C. S. Hurlbut. *Manual of mineralogy*. John Wiley & Sons, New York, 21. edition, 1993. 233–235.
- [58] Y. Yamada, H. Toyosaki, A. Tsukazaki, et al. *J. Appl. Phys.*, 96:5097–5102, 2004.

- [59] M. Murakami, Y. Matsumoto, T. Hasegawa, et al. *J. Appl. Phys.*, 95:5330–5333, 2004.
- [60] D. H. Kim, J. S. Yang, K. W. Lee, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 81:2421–2423, 2002.
- [61] J. Y. Kim, J. H. Park, B. G. Park, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 90:017401, 2003.
- [62] J. Li, O. H. Sow, S. X. Rao, et al. *Eur. Phys. J. B*, 32:471–476, 2003.
- [63] S. A. Chambers, S. Thevuthasan, R. F. C. Farrow, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 79:3467–3469, 2001.
- [64] T. C. Kaspar, T. Droubay, C. M. Wang, et al. *J. Appl. Phys.*, 97:073511, 2005.
- [65] W. K. Park, R. J. Ortega-hertogs, J. S. Moodera, et al. *J. Appl. Phys.*, 91:8093–8095, 2002.
- [66] A. Manivannan, M. S. Seehra, and S. B. Majumder et al. *Appl. Phys. Lett.*, 83:111–113, 2003.
- [67] A. Manivannan, G. Glaspell, and M. S. Seehra. *J. Appl. Phys.*, 94:6994–6996, 2003.
- [68] T. Fukumura, Y. Yamada, K. Tamura, et al. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2-letters*, 42:L105–L107 FEB 1 2003, 2003.
- [69] S. A. Chambers, S. M. Heald, and T. Droubay. *Phys. Rev. B*, 67:100401, 2003.
- [70] S. A. Chambers and R. F. Farrow. *Mrs Bulletin*, 28:729–733, 2003.
- [71] J. D. Bryan, S. M. Heald, S. A. Chambers, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 126:11640–11647, 2004.
- [72] J. D. Bryan, S. A. Santangelo, and S. C. Keveren et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 127:15568–15574, 2005.

- [73] J. M. Sullivan and S. C. Erwin. *Phys. Rev. B*, 67:144415, 2003.
- [74] W. T. Geng and K. S. Kim. *Phys. Rev. B*, 68:125203, 2003.
- [75] W. T. Geng and K. S. Kim. *Solid State Commun.*, 129:741–746, 2004.
- [76] F. Barbian, E. Brandenberger, and P. Niggli. *Helv. chim. Acta*, 27:88–96, 1944.
- [77] R. Hoppe, B. Schepers, H.-J. Röhnborn, and E. Vielhaber. *Z. anorg. allg. Chem.*, 339:130–143, 1965.
- [78] H. Glaum, S. Voigt, and R. Hoppe. *Z. anorg. allg. Chem.*, 598/599:129–138, 1991.
- [79] M. Horn, C. F. Schwerdtfeger, and E. P. Meagher. *Z. Kristallogr.*, 136:273–281, 1972.
- [80] S. C. Abrahams and J. L. Bernstein. *J. Chem. Phys.*, 55:3206–3211, 1971.
- [81] D. W. Murphy, R. J. Cava, S. M. Zahurak, and A. Santoro. *Solid State Ionics*, 9/10:413–418, 1983.
- [82] R. Baddour-Hadjean, S. Bach, M. Smirnov, and J.-P. Pereira-Ramos. *J. Raman Spectrosc.*, 35:577–585, 2004.
- [83] J. E. Jaffe, T. C. Droubay, and S. A. Chambers. *J. Appl. Phys.*, 97:073908, 2005.
- [84] S. A. Chambers, T. Droubay, C. M. Wang, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 82:1257–1259, 2003.
- [85] S. Andersson, B. Collén, U. Kuylenstierna, and A. Magnéli. *Acta Chem. Scand.*, 10:1641–1652, 1957.
- [86] Y. L. Soo, G. Kioseoglou, S. Kim, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 81:655–657, 2002.

- [87] G. Pecchi, P. Reyes, T. López, R. Gómez, A. Moreno, and J.L.G. Fierro. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 77:944–949, 2002.
- [88] D. H. Kim, J. S. Yang, K. W. Lee, et al. *J. Appl. Phys.*, 93:6125–6132, 2003.
- [89] F. Schloßberger. *Z. Krist.*, 104:358, 1942.
- [90] K. Borowiec and T. Rosenqvist. *Scand. J. Metallurgy.*, 10:217–224, 1981.
- [91] B. Brežný and A. Muan. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31:649–655, 1969.
- [92] M. Inagaki and S. Naka. *J. Solid State Chem.*, 13:365–367, 1975.
- [93] Gmelin. *Handbuch der anorganischen Chemie, 58 Kobalt Teil A*. Verlag Chemie, 1961. 475.
- [94] Gmelin. *Handbuch der anorganischen Chemie, 41 Titanium*. Verlag Chemie, 1961. 233.
- [95] H. Zhang and J. F. Banfield. *J. Mater. Chem.*, 8:2073–2076, 1998.
- [96] H. Zhang and J. F. Banfield. *J. Phys. Chem. B*, 104:3481–3487, 2000.
- [97] R. D. Shannon and J. A. Pask. *J. Am. Ceram. Soc.*, 48:391–398, 1965.
- [98] H. Ratajska. *J. Thermal Anal.*, 38:2109–2114, 1992.
- [99] F. C. Gennari and D. M. Pasquevich. *J. Mater. Sci.*, 33:1571–1578, 1998.
- [100] M. A. Barakat, G. Hayes, and S. I. Shah. *J. Nanosci. Nanotech.*, 5:759–765, 2005.
- [101] M. R. Ranade, A. Navrotsky, H. Z. Zhang, , et al. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 99:6476–6481, 2002.
- [102] S. R. Yoganarasimhan and C. N. R. Rao. *Trans. Farad. Soc.*, 58:1579–1589, 1962.

- [103] F. A. Grant. *Rev. Mod. Phys.*, 31:646–674, 1959.
- [104] L. K. Keys and L. N. Mulay. *Phys. Rev.*, 154:453–456, 1967.
- [105] O. Chauvet, L. Forro, I. Kos, and M. Milijak. *Sol. State Com.*, 93:667–669, 1995.
- [106] W. Kündig, M. Kobelt, H. Appel, G. Constabaris, and R. H. Lindquist. *J. Phys. Chem. Solids*, 30:819–826, 1969.
- [107] L. M. Khriplovich, E. V. Kholopov, and I. E. Paukov. *J. Chem. Thermodynamics*, 14:207–217, 1982.
- [108] R. E. Newnham, J. H. Fang, and R. P. Santoro. *Acta Cryst.*, 17:240–242, 1964.
- [109] D. R. Lid, editor. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Inc, Boca Raton, Florida, 82th edition, 2001.
- [110] D. Wu, Y. Chen, J. Liu, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 87:112501, 2005.
- [111] C. Oliva, L. Forni, and L. Formaro. *Appl. Spectrosc.*, 50:1395–1398, 1996.
- [112] A. Angelov, E. Zhecheva, R. Stoyanova, and M. Atanasov. *J. Phys. Chem. Solids*, 51:1157–1161, 1990.
- [113] Y.G. Joh, H. D. Kim, B. Y. Kim, et al. *J. Korean Phys. Soc.*, 44:360–364, 2004.
- [114] N. H. Hong, J. Sakai, and W. Prellier. *J. Magn. Magn. Mat.*, 281:347–352, 2004.
- [115] Y. J. Kim, S. Thevuthasan, T. Droubay, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 84:3531–3533, 2004.
- [116] G. Glaspell and A. Manivannan. *J. Cluster Sci.*, 16:501–513, 2005.
- [117] J. P. Wittke. *J. Am. Ceram. Soc.*, 16:586–588, 1967.

- [118] A. Putnis. *Phys. Chem. Minerals*, 3:183–197, 1978.
- [119] E. C. Butler and A. P. Davis. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 70:273–283, 1993.
- [120] K. T. Ranjit and B. Viswanathan. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 108:79–84, 1997.
- [121] Y. Wang, H. Cheng, Y. Hao, et al. *J. Mater. Sci.*, 34:3721–3729, 1999.
- [122] F. Garcia, J. P. Holgado, F. Yubero, et al. *Surf. Coat. Tech.*, 158–159:552–557, 2002.
- [123] A. R. Bally, E. N. Korobeinikova, P. E. Schmid, et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 31:1149–1154, 1998.
- [124] Z. Wang, W. Wang, J. Tang, L. D. Tung, W. Zhou, and L. Spinu. *Appl. Phys. Lett.*, 83:518–520, 2003.
- [125] R. W. Taylor. *J. Am. Ceram. Soc.*, 46:276–279, 1964.
- [126] S.E. Haggerty and D. H. Lindsley. *Carnegie Inst. Wash. Yearb.*, 68:247–249, 1970.
- [127] B. Simons and E. Woermann. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 66:81–89, 1978.
- [128] A. M. Tonejec, I. Djerdi, and A. Tonejec. *Mat. Sci. Eng. B*, 85:55–63, 2001.
- [129] F. J. Morin. *Phys. Rev.*, 78:819–820, 1950.
- [130] E. Callen. *Phys. Rev.*, 150:367–376, 1966.
- [131] U. Atzmony, E. Gurewitz, M. Melamud, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 43:782–785, 1979.
- [132] W. P. Wohlfahrth and K. H. W. Buschow. *Ferromagnetic Materials, A Handbook on the Properties of Magnetic Ordered Substances*, volume 1. Nort-Holland Publishing Company, Amsterdam, 19980.

- [133] C. McCammon. Mössbauer Spectroscopy of Minerals. In T. J. Ahrens, editor, *A Handbook of Physical Constants*, volume 2, pages 332–347. American Geophysical Union, Washington DC, 1995.
- [134] X. Chen and S. Mao. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 6:906–925, 2002.
- [135] An-Wu Xu, Han-Qin Liu, and Yu-Guang Li. *Chem. Res. Chinese Univ.*, 17:281–286, 2001.
- [136] A. Takeda, T. Sato, C. Kaito, and S. Kaneko. *Thin Solid Films*, 435:211–214, 2003.
- [137] J. Yang, S. Mei, S. Quaresma, et al. *Acta Mat.*, 53:1479–1484, 2005.
- [138] R. He, M. Law, R. Fan, et al. *Nano Lett.*, 2:1109–1112, 2002.
- [139] Y.-H. Lee, J.-M. Yoo, D.-H. Park, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 86:033110, 2005.
- [140] M. Osada, Y. Ebina, K. Fukuda, et al. *Phys. Rev. B*, 73:153301, 2006.
- [141] L. Zhang and D. Xue. *J. Mater. Sci. Lett.*, 21:1931–1933, 2002.
- [142] S.A. Makhlof. *J. Magn. Magn. Mater.*, 246:184, 2002.
- [143] M. Ghosh, E. V. Sampathkumaran, and C. N. R. Rao. *Chem. Mater.*, 17:2348, 2005.
- [144] T. P. Feist and P. K. Davies. *J. Solid State Chem.*, 101:275–295, 1992.
- [145] M. Latroche, L. Brohan, R. Marchand, et al. *J. Solid State Chem.*, 81:78–82, 1989.
- [146] C. Shull, W. Strauser, and E. Wollan. *Phys. Rev.*, 83:333, 1951.
- [147] J. R. Singer. *Phys. Rev.*, 104:929, 1956.
- [148] T. P. Raming, A. J. A. Winnubst, C. M. van Kats, and A. P. Philipse. *J. Colloid Interface Sci.*, 249:346–350, 2002.

- [149] L. Suber, A. G. Santiago, D. Fiotani, et al. *App. Organometal. Chem.*, 12:347–351, 1998.
- [150] I. Nedkove, T. Merodiiska, S. Kolev, et al. *Monatsheft Chem.*, 133:823–828, 2002.
- [151] C.-R. Lin, Y.-M. Chu, and S.-C. Wang. *Mater. Lett.*, 60:447–450, 2006.
- [152] F. Morales, F. M. F. de Groot, P. Glatzel, et al. *J. Phys. Chem. B*, 108:16201–16207, 2004.
- [153] R. C. DeVries and R. Roy. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 33:370–372, 1954.
- [154] O. Chauvet, L. Forro, I. Kos, and M. Miljak. *Sol. State Com.*, 93:667–669, 1995.
- [155] E. P. Meagher and G. A. Lager. *Can. Mineral.*, 17:77–85, 1979.
- [156] W. Gonschorek and R. Feld. *Z. Kristallogr.*, 161:1–5, 1982.
- [157] Y. Le Page and P. Strobel. *J. Solid State Chem.*, 44:273–281, 1982.
- [158] L. K. Keys and L. N. Mulay. *Phys. Rev.*, 154:453–456, 1967.
- [159] M. Onoda. *J. Solid State Chem.*, 136:67–73, 1998.
- [160] E. A. Owen and D. Madoc Jones. *Phase Trans.*, 38:127–220, 1992.
- [161] E. A. Owen and D. Madoc Jones. *Phase Trans.*, 38:127–220, 1992.
- [162] N. C. Tombs and F. P. Rooksby. *Nature*, 165:442–443, 1950.
- [163] W. L. Roth. *J. Phys. Chem. Solids*, 25:1–10, 1964.
- [164] E. A. Owen and E. L. Yates. *J. Chem. Phys.*, 3:605–616, 1935.
- [165] B. Hentschel. *Zeits. Naturfors.*, 25:1996–1997, 1970.
- [166] R. M. Cornell and U. Schwertmann. *The Iron Oxides*. VCH, Weinheim, 1. edition, 1996. 115–125.

-
- [167] B. A. Wechsler, D. H. Lindsley, and C. T. Prewitt. *Am. Mineral.*, 69:754–770, 1984.
- [168] B. Morosin, R. J. Baughman, D. S. Ginley, et al. *J. App. Crystallogr.*, 11:121–124, 1978.
- [169] S. K. Banerjee. Magnetic properties of fe-ti oxides. In D. H. Lindsley, editor, *Oxides Minerals*, volume 25, pages 107–128. Mineralogical Society of America, 1991.
- [170] R. L. Blake, R. E. Hessevick, T. Zoltai, et al. *Am. Mineral.*, 51:123–129, 1966.
- [171] B. A. Wechsler and C. T. Prewitt. *Am. Mineral.*, 69:176–185, 1984.
- [172] W. Q. Guo, S. Malus, D. H. Ryan, et al. *J. Phys.: Condens, Matter*, 11:6337–6346, 1999.

