

Grundlagenstudien zur photoelektrochemischen Wasseroxidation an Hämatit-Nanostrukturen

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktorin der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation
von

Imme Elisabeth Kretschmer, M. Sc.

2023

Referent: Apl. Prof. Dr. rer. nat. habil. Detlef W. Bahnemann
Koreferent: Prof. Dr. rer. nat. habil. Jonathan Zacharias Bloh
Tag der Promotion: 22.02.2022

Für meinen Vater

Aber ob wir Neues bauen
oder Altes nur verdauen
wie das Gras verdaut die Kuh

Ob wir in der Welt was schaffen
oder nur die Welt begaffen –

Das tut, das tut was dazu

Danksagung

Ich möchte mich an erster Stelle und ganz besonders bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Bahne-
mann bedanken, für die Betreuung meiner Arbeit, die Diskussionen, und die unbedingte Unter-
stützung. Ich bin dankbar für die vielen Möglichkeiten zur fachlichen und persönlichen Weiter-
entwicklung, für das Vertrauen und die Freiheit, eigene Ideen umsetzen zu können und die vielen
Chancen, die dieser Arbeit zu einem guten Ende verholfen haben.

Weiterhin danke ich Prof. Dr. Thomas Scheper für seine Bereitschaft zur Übernahme des Prüfungs-
vorsitzes sowie PD Dr. Jonathan Bloh für die Übernahme des Korreferats.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Ralf Dillert für die vielen, oft kritischen und immer hilfreichen
Diskussionen und Hinweise. Von ihm habe ich gelernt, die richtigen Fragen zu stellen.

Ganz herzlich danke ich Dr. Armin Feldhoff (Institut für physikalische Chemie) für die Überlas-
sung des Rasterelektronen-Mikroskops sowie des Röntgendiffraktometers; Dr. Dennes Nettelroth
und dem Institut für anorganische Chemie für die Unterstützung bei den Messungen der Thermo-
gravimetrie und der Röntgendiffraktometrie; sowie Dr. Fritz Schulze-Wischeler (LNQE) für die
Einweisung und Überlassung des Transmissionselektronen-Mikroskops.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei meinen Freunden und Kollegen aus dem Arbeits-
kreis Bahnemann und dem Institut für technische Chemie - für Diskussionen und Zusammenarbeit,
für viele schöne Stunden innerhalb und ausserhalb der Arbeitszeit und ein offenes Ohr oder eine
Tasse Kaffee zur rechten Zeit.

Besonders hervorheben möchte ich Clarissa Baumanis, Lisa Diestel, Janna Freitag, Johannes Mel-
cher und Manuel Fleisch für die schöne gemeinsam verbrachte Zeit. Clarissa und Lisa, ganz be-
sonderen Dank für eure Unterstützung zur rechten Zeit, die Fertigstellung dieser Arbeit ist euch
zu verdanken.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei den wichtigsten Menschen in meinem Leben bedanken: meiner
Familie, allen voran meinen Eltern, die immer an mich geglaubt und mich unterstützt haben. In
schönen und sehr schweren Zeiten habe ich immer Rückhalt und Vertrauen bekommen.

Kurzzusammenfassung

Während des vergangenen Jahrzehnts gewann die Synthese neuartiger Materialien für die Anwendung bei der photoelektrochemischen Wasserspaltung zunehmende Bedeutung. Das Verständnis der zugrunde liegenden Reaktionsmechanismen ist für die Entwicklung und Effizienzverbesserung solcher Materialien von großer Wichtigkeit. Hämatit ist eines der meist-untersuchten und best-bekanntesten Materialien für die photoelektrochemische Wasseroxidation und seine Reaktionsmechanismen sind zunehmend gut untersucht. Trotzdem gibt es noch offene Fragen in Bezug auf die Natur der bei der Bestrahlung entstehenden Ladungsträger und ihre Rekombinationskinetik. Transiente Absorptionsspektroskopie mittels Laser Flash Photolyse ist eine verbreitete und potente Methode zur Untersuchung der Ladungsträgerdynamiken.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Natur der Ladungsträger in kommerziellen sowie selbst erstellten Hämatit-Pulvern mittels Nanosekunden-Laser Flash Photolyse in diffuser Reflexion untersucht. Die kinetische Abhängigkeit der Transienten von der Sauerstoff-Konzentration an der Oberfläche wurde durch Variation der umgebenden Atmosphäre (Argon, Stickstoff, Luft, Sauerstoff, Ozon) untersucht. Eine steigende Sauerstoff-Konzentration führt dabei zu kürzeren Lebensdauern der getrappten Ladungsträger. Ein Vergleich mit thermisch vorbehandelten Proben zeigt eine Korrelation der Sauerstoff-Konzentration mit der Anzahl der Fehlstellen an der Kristallit-Oberfläche. Eine Rekonstruktion des transienten Absorptionsspektrums ermöglicht die Zuordnung der Signale im Wellenlängenbereich von 550-850 nm zu verschiedenen Spezies getrappter Löcher.

Aufgrund der Laserenergie während der Bestrahlung wurden irreversible strukturelle Veränderungen der Pulverproben festgestellt. Eine Charakterisierung mittels Röntgendiffraktometrie zeigt einen Phasenübergang von Hämatit zu Magnetit. Dieser konnte als durch einen Überschuss an Fehlstellen und die damit verbundene Gitterverzerrung verursachte Strukturänderung beschrieben werden. Die Aufnahme von transienten Absorptionsspektren an Magnetit-Pulvern bestätigt die Rolle der Defekte, erzeugt durch die Lasereinwirkung.

Schließlich konnten zwei Arten des Ladungstransfers in Abhängigkeit von der Sauerstoff-Konzentration beobachtet und über mathematische Auflösung des Spektrums den einzelnen Banden zugeordnet werden. Die Übergänge entsprechen dabei dem Lochtrapping an Eisen-Kationen sowie an Sauerstoff-Anionen. Ein dritter Übergang entspricht den von der Sauerstoff-Konzentration abhängigen Fehlstellen.

Schlagworte: Hämatit, Laser Blitz Photolyse, Transiente Absorption, Ladungsträger-Dynamik, Trapping Prozesse

Abstract

During the last decade, the synthesis of new materials for photoelectrochemical water splitting has gained increased attention. Understanding on the fundamental reaction mechanisms is of high importance for efficiency enhancement and design of such materials. Hematite is among the most well known materials for photoelectrochemical water splitting and its reaction mechanisms are well researched. However, there are still open questions concerning the nature of the charge carriers created upon irradiation and its recombination kinetics. Transient absorption spectroscopy via laser flash photolysis is a well known and widely used technique to investigate fundamental charge carrier dynamics.

In the present work, the nature of photogenerated charge carriers in commercial and self prepared hematite powders was investigated via Nanosecond Laser Flash Photolysis Spectroscopy in diffuse reflectance mode. The kinetic dependency of the transients from oxygen concentration on the surface was studied via variation of surrounding atmosphere (argon, nitrogen, air, oxygen, ozone). Increasing oxygen concentration was found to lead to shorter lifetimes of the trapped charge carriers. A comparison with thermally pre-treated samples revealed a correlation of oxygen concentration and the number of defects on the crystallite surface.

A reconstruction of the transient absorption spectrum allowed to assign signals in the wavelength region of 550-850 nm to trapped holes of different species.

With high output energy during laser irradiation, irreversible structural changes could be observed on powdered samples. Characterization via X-ray diffractometry reveals phase change of hematite to magnetite. This change could be described as structural change caused by an excess of defects and resulting lattice distortion. Transient absorption spectra recorded from magnetite powdered samples confirmed the role of defects created by laser exposure.

Finally, two different ways of charge transfer, dependent on oxygen concentration were observed and could be assigned to signals at specific wavelengths via mathematical deconvolution of the absorption spectrum. These correspond to hole trapping at iron-kations and oxygen-anions, respectively. A third charge transfer signal corresponds to oxygen dependent defects.

Key words: Hematite, Laser Flash Photolysis, transient absorption, charge carrier dynamics, trapping processes

Inhaltsverzeichnis

Widmung	ii
Danksagung	iii
Kurzzusammenfassung	iv
Abstract	v
1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Theoretische Grundlagen	4
2.1 Physikalisch-chemische Eigenschaften der Eisenoxide	4
2.1.1 Kristallstruktur und Morphologie	4
2.1.2 Hämatit als Halbleiter	5
2.1.3 Wärmeinduzierte Phasenumwandlungen	9
2.2 Photoinduzierte Prozesse in Hämatit als Halbleiter	11
2.2.1 Trapping Prozesse	14
3 Experimenteller Teil und Methoden	19
3.1 Verwendete Materialien	19
3.2 Synthese der Hämatit-Nanopartikel	19
3.3 Herstellung der Filme	20
3.4 Behandlung mit Ozon	20
3.5 Laser Flash Photolyse	20
3.6 Aktinometrie	22
3.7 Röntgendiffraktometrie	23
3.8 Thermogravimetrie	23
3.9 Transmissionselektronenmikroskopie	25
3.10 Rasterelektronenmikroskopie	25
3.11 UV-Vis-Spektroskopie	25
4 Ergebnisse	27
4.1 Optische Charakterisierung der verwendeten Materialien	27
4.2 Laser Flash Photolyse Messungen an k-Hämatit	33

4.3	Laser Flash Photolyse Messungen an s-Hämatit	48
4.4	Röntgendiffraktometrische Messungen an Hämatit und Magnetit	52
4.5	Thermogravimetrische Messungen an Hämatit	54
4.6	Laser Flash Photolyse Messungen an Magnetit	57
5	Diskussion	62
5.1	Irreversible laserinduzierte Veränderung der Probensubstanz	62
5.2	Spektrenaufklärung und Zuordnung der getrappten Spezies	69
5.2.1	Der Einfluss der Sauerstoff-Konzentration	72
5.2.2	Die Rolle der Fehlstellen	74
5.2.3	Fazit und finale Betrachtungen	79
6	Zusammenfassung und Ausblick	81
	Literaturverzeichnis	85
	Abbildungsverzeichnis	96
	Lebenslauf	100
	Publikationsliste	101

1 Einleitung und Zielsetzung

Der aktuell immer schneller voranschreitende Klimawandel, der mit Waldbränden, steigendem Meeresspiegel und weiteren extremen Wetterphänomenen unsere natürliche Umwelt bedroht, zeigt unserer Gesellschaft deutlich auf, wie wichtig Themen wie eine nachhaltige Wirtschaft, innovative Mobilitäts-Konzepte sowie die Entwicklung erneuerbarer Energien sind. Die Europäische Unionskommission formuliert als ehrgeiziges Ziel, bis 2030 die Treibhausgas-Emissionen gegenüber 1990 um mindestens 55% zu senken und bis 2050 Europa zum ersten klimaneutralen Kontinent der Welt zu machen [1].

Sogenannte grüne Energie, wie aus Wind- und Sonnen-Energie produzierter Wasserstoff, können helfen, dieses Ziel zu erreichen und stellen eine Alternative zur Nutzung fossiler (Kohle, Erdgas, Öl) oder atomarer Energie dar, die derzeit noch bis zu 80% des Weltenergiebedarfs deckt [2].

Wasserstoff als Treibstoff wird hauptsächlich durch Elektrolyse von Wasser gewonnen, einem teuren, aufwändigen und wenig effizientem Verfahren, das sich bisher kaum für eine flächendeckende Anwendung eignet. [3]. Die photoelektrochemische Wasserspaltung an Halbleiter-Materialien bietet hier eine kosteneffiziente Lösung zur Erzeugung molekularen Wasserstoffs unter Nutzung des Sonnenlichts, bei der die solare Energie der Photonen direkt in den chemischen Bindungen der beteiligten Komponenten aufgenommen und gespeichert werden kann [4].

Geeignete Halbleitermaterialien sind vor allem unter den Oxiden zu finden [5]. Vor allem Titandioxid [6, 7], verschiedene Tantalate [8–10] und Hämatit [11, 12] scheinen auf den ersten Blick gut geeignet. Jedoch genügt keines dieser Materialien vollständig den Anforderungen zur effektiven photoelektrischen Wasserspaltung - günstig in der Erzeugung, langzeitstabil gegenüber Elektrolyten, nicht toxisch und mit hohen Wasserstoff-Produktionsraten.

Hämatit ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$) ist eines der meist untersuchten und lange Zeit als am vielversprechendsten angesehene Halbleitermaterial für die Anwendung als Photoanode bei der photoelektrochemischen Wasserspaltung. Es bietet eine vergleichsweise kleine Bandlücke (1,9-2,4 eV [13, 14], welche einen großen Anteil des sichtbaren Lichts absorbieren kann (bis zu 40%). Die Valenzbandkante liegt ausserdem thermodynamisch günstig für die Wasseroxidation durch die bei Anregung erzeugten Löcher ($E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}(\text{vs. NHE})$) [15]. Hämatit ist chemisch stabil gegenüber Elektrolyten vor allem im alkalischen Bereich, ungiftig und in großen Mengen als natürliche Ressource verfügbar.

Allerdings gehen diese Vorteile mit etlichen Nachteilen wie niedriger Leitfähigkeit und Beweglichkeit der Minderheits-Ladungsträger, kleinen Absorptionskoeffizienten (und damit hoher Eindringtiefe des Lichts) und langsamer Kinetik der Sauerstoff-Bildung an der Halbleiter-Elektrolyt-

Grenzfläche [16–18] einher. Die Leitungsbandkante liegt ungünstig für die Wasserstoff-Bildung und die Kinetik der Wasseroxidation ist dementsprechend langsam. Resultierend ergibt sich ein hohes Überpotential für die Sauerstoff-Bildung. Ohne Anlegen einer externen Spannung die die Wasserspaltung an Hämatit kaum möglich.

Viele Forschungsarbeiten beschäftigen sich daher eingehend mit Wegen, diese Problematiken zu umgehen und eine höhere Effizienz bei der Wasserspaltung mit Hämatit zu erreichen. Sivula *et al.* haben die Ergebnisse dieser Arbeiten zu Oberflächen-Modifikationen (zur Erniedrigung der Überpotentials) und Morphologie-Kontrolle (zur Erhöhung des Photostroms) in einem Review-Artikel zusammengefasst [19].

Mehr und mehr zeigt sich dabei, wie wichtig ein tiefes Verständnis der intrinsischen optoelektronischen, katalytischen und Ladungsträgerdynamischen Mechanismen für die weitere technische Entwicklung sind. In der jüngeren Vergangenheit beschäftigten sich theoretische [20, 21] und experimentelle [22, 23] Studien zunehmend mit der Natur und Dynamik der Übergänge von photoangeregten Ladungsträgern und den daraus folgenden Möglichkeiten zur gezielten Verbesserung im Rahmen der oben genannten Strategien.

Die Gruppe um James Durrant beschäftigt sich seit Jahren eingehend mit der Untersuchung der Ladungsträgerdynamiken in Hämatit und anderen Metalloxiden mit potentieller Anwendung in der Wasserspaltung [24–29]. Dabei kommt eine Kombination aus zeitaufgelöster Absorptionsspektroskopie und zeitaufgelöster Photostrom-Messung zum Einsatz, was es erlaubt, die Dynamik der photoinduzierten Ladungsträger direkt in der photoelektrochemische Zellen zu beobachten.

Die erwähnten Studien wurden an transparenten Halbleiter-Filmen umgeben von Elektrolyt-Lösung durchgeführt. Das erlaubt es, die Vorgänge an der Grenzfläche genau zu beschreiben. Entstehung, Rekombination und Trapping-Prozesse können so analysiert werden. Die Vorgänge innerhalb des Materials sowie an der Oberfläche der Kristallite, ohne den Einfluss einer Elektrolyt-Grenzfläche, können so allerdings nicht erfasst werden.

Die vorliegende Arbeit nutzt daher die Technik der Laser Flash Photolyse Spektroskopie an selbst hergestellten und kommerziellen Hämatit-Pudern via diffuser Reflexion. Der Fokus liegt dabei auf der Entschlüsselung und Zuordnung der durch die Anregung und die darauf folgenden Trapping-Prozesse entstehenden Spezies. Die Konzentration des an der Oberfläche adsorbierten Sauerstoffs spielt hierbei eine wichtige Rolle für die Bevorzugung einzelner Trap-States gegenüber anderen möglichen Reaktionswegen.

Mögliche irreversible Veränderungen der Probe durch den Laserpuls sind zwar bekannt [30, 31], werden jedoch nicht in Zusammenhang mit Untersuchungen zur schnellen Kinetik von Ladungsträgern an Hämatit genannt, obwohl auch die oben erwähnten Publikationen meist transiente Signale zeigen, deren Werte nicht auf den Grundwert zurückgehen sondern innerhalb der zeitlichen Auflösung langlebige Absorptionen zeigen.

Für die Erklärung dieser Probenveränderungen sind verschiedene Ansätze denkbar, welche im

Folgenden basierend auf den gemachten Beobachtungen betrachtet werden sollen.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, die bei der Anregung von Hämatit-Pulvern entstehenden Spezies sowie ihr Zusammenspiel in Abhängigkeit der Umgebung zu untersuchen. Dabei werden sowohl Veränderungen der die Probe umgebenden Atmosphäre wie auch Veränderungen an der Probe selbst berücksichtigt.

2 Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel dient der Einführung der in dieser Arbeit untersuchten Materialien, sowie der verwendeten Methodik. Zunächst wird auf die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Eisenoxide eingegangen und ihre strukturellen und photochemisch bedeutsamen Eigenschaften betrachtet (Kapitel 2.1). Im weiteren Verlauf werden die unter Bestrahlung in Hämatit als Halbleiter ablaufenden Prozesse beschrieben und hinsichtlich ihrer Kinetik zeitlich eingeordnet (Kapitel 2.2).

2.1 Physikalisch-chemische Eigenschaften der Eisenoxide

2.1.1 Kristallstruktur und Morphologie

Fe_2O_3 kristallisiert in vier Modifikationen (α -, β -, γ - und ϵ - Fe_2O_3), von denen jedoch nur zwei, Maghemit (γ - Fe_2O_3) und Hämatit (α - Fe_2O_3) natürlich vorkommen. Maghemit entspricht in seiner Struktur dem Magnetit (Fe_3O_4), besitzt aber Kationen-Leerstellen. Auf die Struktur des Magnetits wird in Kap. 2.1.3 im Detail eingegangen.

Hämatit ist die thermodynamisch stabilste Eisenoxid-Form und kommt daher in der Natur am häufigsten vor. Es kristallisiert in der Korund-Struktur (trigonal-hexagonal). Die Elementarzelle besteht dabei aus hexagonal dichtest gepackten Sauerstoff-Anionen, welche entlang der [001]-Richtung gestapelt sind. Die Fe^{III} -Kationen füllen zwei Drittel der Oktaederlücken, woraus sich Paare von FeO_6 -Oktaedern ergeben, welche über Kanten mit drei weiteren Oktaedern in derselben Ebene verknüpft sind ($a=0,5034$ nm). Entlang der c-Achse ergibt sich eine Flächenverknüpfung mit einem weiteren Oktaeder (s. Abb 2.1). Dadurch kommt es zu einer Verzerrung der Kationen-Unterstruktur, da sich die benachbarten Fe-Kationen in den flächenverknüpften Oktaedern abstoßen. Die Anionen rücken entsprechend näher zusammen, so dass der O-O-Abstand entlang der verknüpften Fläche kürzer ist als entlang der unverknüpften gegenüberliegenden Kanten ($d_{\text{O-O}} = 0,2669$ vs. $0,3035$ nm). Der Oktaeder ist trigonal verzerrt [32].

Insbesondere, wenn Hämatit bei niedrigeren Temperaturen hergestellt wird, können zum Ladungsausgleich O^{2-} -Anionen durch OH^- -Ionen ausgetauscht sein. Auch Wassereinlagerungen sind möglich. [33] Die Elementarzelle wird dadurch ausgedehnt. Der Gehalt an Hydroxylgruppen lässt sich über Röntgendiffraktion anhand der Peakverschiebung und -Verbreiterung bestimmen [34].

Da Hämatit thermodynamisch stabil, leicht verfügbar (sowohl natürlich als auch synthetisch) und nicht toxisch ist, kommt es für eine Reihe von Anwendungen in Frage. Seine Eigenschaften als Halbleiter machen Hämatit vor allem interessant für die Photoelektrochemie.

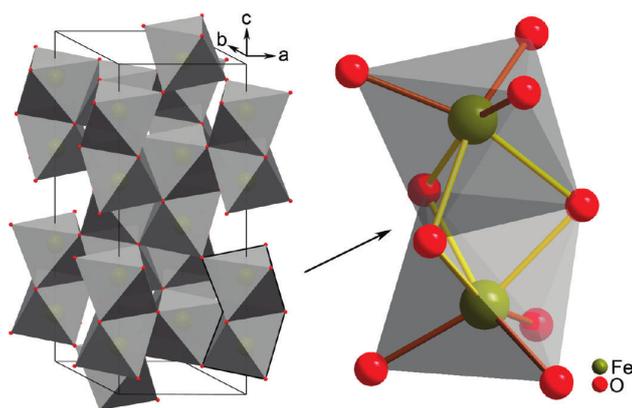


Abbildung 2.1: Elementarzelle des Hämatits (rechts). Die flächenverknüpften Oktaeder formen kettenähnliche Strukturen entlang der c-Achse. In der Vergrößerung (links) ist zu erkennen, wie die Abstoßung der Kationen innerhalb der Fe_2O_9 -Dimere zu einer verzerrten Struktur mit langen Fe-O-Bindungen (gelb) entlang der Flächenverknüpfung und kurzen Fe-O-Bindungen (braun) zu den Ecken. [35]

2.1.2 Hämatit als Halbleiter

Fe_2O_3 als n-Halbleiter weist eine indirekte optische Bandlücke E_g von etwa 2,2 (1,9-2,4) eV auf¹. Die Bandlückenenergie entspricht einer Wellenlänge von 564 nm (650-520 nm). Das Valenzband besteht dabei aus den sich überlappenden antibindenden 2p-Orbitalen der O^{2-} -Ionen ($3e_g$) und den gefüllten bindenden 3d-Orbitalen der Fe^{3+} -Ionen ($2t_{2g}$). Die leeren 3d-Orbitale der Fe^{3+} -Ionen ($4e_g$) formen das Leitungsband [32, 37].

Es wird jedoch davon ausgegangen, dass weitere Übergänge, auch direkter Art bei höheren Energien möglich sind. So gehen Debnath und Anderson [37] davon aus, dass eine direkte Bandlücke bei etwa 3,2 - 3,8 eV (387-326 nm) existiert, die einem Ladungstransfer $\text{O } 2p \rightarrow \text{Fe } 3d$ entspricht. Abbildung 2.2 links zeigt die berechnete Bandstruktur des intrinsischen Hämatits.

Ladungsträger an der Kante des Valenzbandes (Löcher) weisen ein hohes Oxidationspotential von 2,2 V vs. NHE (pH 7) auf, während Ladungsträger an der Leitungsband-Kante (Elektronen) ein nur mäßig hohes Reduktionspotential von 0,0 bis 0,4 V vs. NHE besitzen [14]. Damit liegen die Potentiale des Hämatits günstig, um in einer Wasserspaltungsreaktion als Photoanode zu dienen. Abbildung 2.2 rechts zeigt die berechnete Zustandsdichte (Density of states DOS) für intrinsisches Hämatit.

Wie hier zu erkennen ist, weisen die 3d Orbitale des Leitungsbandes einen anderen Spin auf als die 3d Orbitale des Valenzbandes.

¹Die Größe der Bandlücke ist abhängig von der Art der Synthese sowie der Größe der Primärpartikel. Die HOMO und LUMO Orbitale überlappen, um oberhalb eines kritischen Radius das Valenz- bzw. -Leitungsband zu bilden. Dabei ändert sich die Energie der Bandkanten und die Bandlücke wird kleiner. Dieser Quanten-Effekt wurde von Brus [36] quantitativ beschrieben.

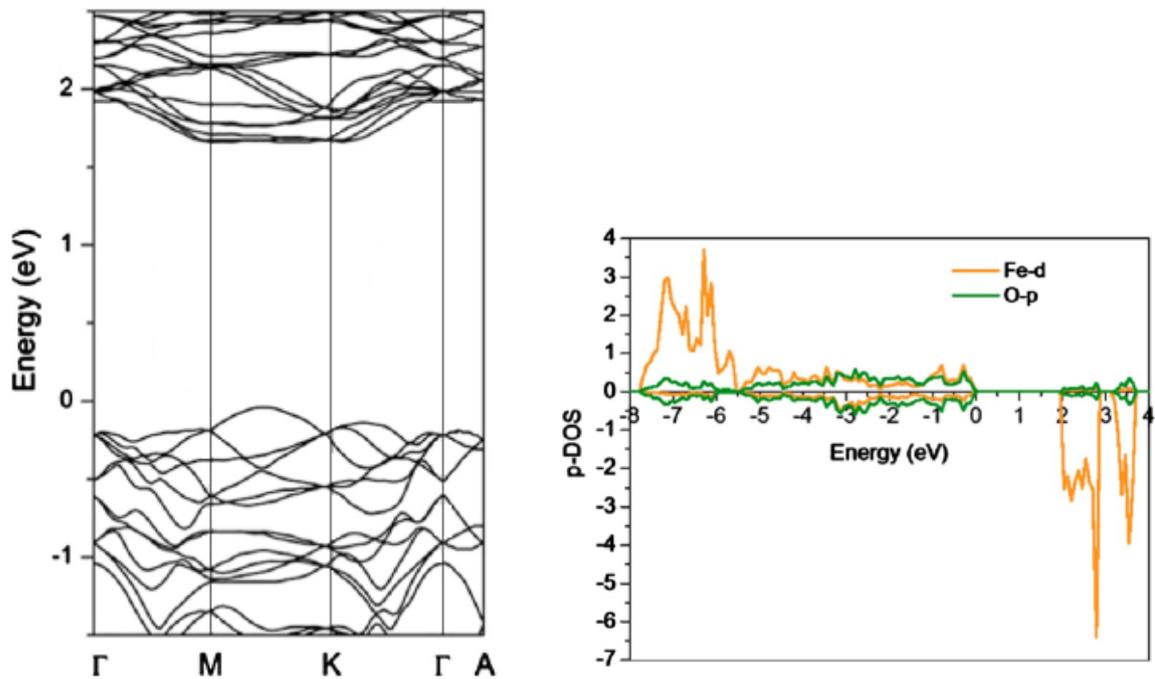


Abbildung 2.2: Links: Berechnete Bandstruktur von Hämatit [38]. Der höchste besetzte Zustand wurde auf null eV referenziert. Das Valenzband besitzt $3e_g$ und $2t_{2g}$ -Charakter, das Leitungsband besitzt $4e_g$ -Charakter. Rechts: Berechnete DOS von Hämatit [38]. Der höchste besetzte Zustand wurde auf null eV referenziert. Das Valenzband wird von Fe-d-Orbitalen (orange) und O-p-Orbitalen (grün) gebildet. Das Leitungsband besteht überwiegend aus Fe-d-Orbitalen, das Vorzeichen ist umgekehrt.

Laut Huda et al. [38] spiegelt sich diese Orbitalstruktur in der sehr flachen Leitungsbandzone zwischen M und K wieder (s. Abb 2.2 links) und führt dazu, dass die effektive Masse der Ladungsträger in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hoch und ihre Beweglichkeit entsprechend niedrig ist.

In der Tat werden für Hämatit sehr geringe Ladungsträger-Mobilitäten berichtet. Die Beweglichkeit der Elektronen wird selbst bei hohen Temperaturen (1000K) nur mit 10^{-1} bis 10^{-2} $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ angegeben [39]. Die Beweglichkeit der Löcher ist mit 10^{-6} $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (bei 300K) noch deutlich geringer [40]. Titandioxid als Vergleich zeigt Elektronenbeweglichkeiten von 100 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [41], die Beweglichkeit der Löcher liegt mit 10^{-3} $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ebenfalls deutlich unterhalb der Elektronenbeweglichkeit [42].

Die geringen Ladungsträgermobilitäten des Hämatits begründen sich in der in 2.1 erwähnten trigonalen Verzerrung der Elementarzelle. Diese wirkt sich vor allem auf die magnetischen Eigenschaften des Hämatits aus, da die Spins nicht mehr perfekt antiparallel ausgerichtet sind. Die Konfiguration der Spins wiederum hat Einfluss auf den Ladungstransport sowie die optoelektronischen Eigenschaften [32]. Bedingt durch die trigonale Struktur und die daraus resultierende Spin-Anordnung ergibt sich eine Anisotropie des Elektronentransports. Elektronen können sich

nur innerhalb der (001)-Ebene bewegen (gleiche Spins), jedoch nicht entlang der [001]-Richtung (entgegengerichtete Spins in der nächsten Ebene). Der Ladungstransport in dieser Richtung ist bis zu 4 Größenordnungen kleiner, da er über Lochbewegung stattfindet ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{4+}$) [43–45]. Aufgrund der geringen Beweglichkeit der Ladungsträger können diese nur kurze Wege im Material zurücklegen. Die Rekombinationsrate ist dementsprechend sehr hoch und die Diffusionslänge L_D sehr niedrig. Für die Minoritäts-Ladungsträger (Löcher) beträgt die Diffusionslänge L_D daher nur 2–4 nm [14]. Dieser Wert ist um mehrere Größenordnungen kleiner als der anderer Oxide. Als Beispiel kann hier TiO_2 dienen, welches ebenfalls Anwendung als Photokatalysator findet und Diffusionslängen von bis zu 10^4 nm aufweisen kann [46].

Das Absorptionsspektrum von Hämatit beginnt bereits im infraroten Bereich mit sehr niedrigen Absorptionskoeffizienten α um 10^3 cm^{-1} (s. Abb. 2.3).

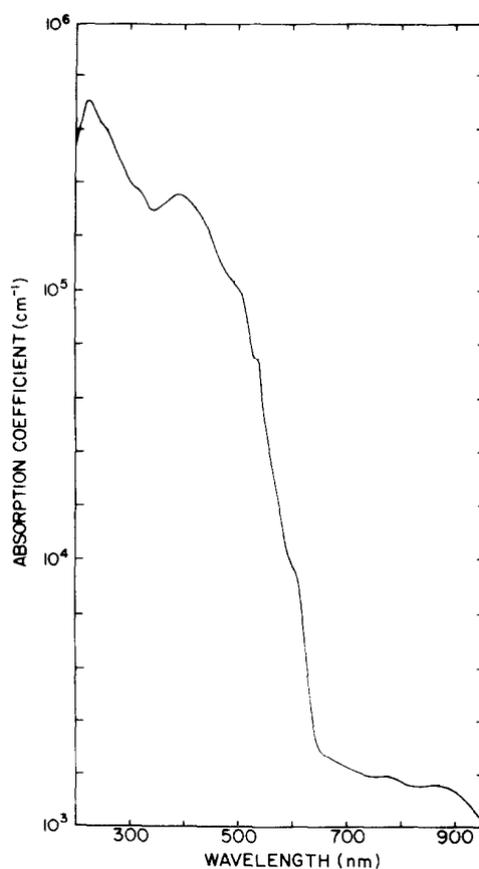


Abbildung 2.3: Absorptionskoeffizient von Hämatit als Funktion der Wellenlänge bei 298K. Wellenlänge. Die schwach ausgeprägten Maxima im ultravioletten Bereich werden Übergängen zwischen den antibindenden O2p-Orbitalen und den Fe-2t_{2g}- bzw. Fe-3e_g-Orbitalen zugeordnet. Bearb. aus [13]

Die Banden dieses Bereichs sind zurückzuführen auf d-d Übergänge im Eisen-Ion. An der Bandkante, welche im sichtbaren Bereich des Spektrums liegt, steigt die Absorption sprunghaft an. Der Absorptionskoeffizient α ist aufgrund der indirekten Natur der Bandlücke jedoch relativ niedrig (etwa 10^5 cm^{-1}). Im ultravioletten Bereich zeigen sich weitere schwach ausgeprägte Banden, welche den bereits erwähnten, vermuteten höher energetischen Übergängen entsprechen [13].

Da α^{-1} nach dem Lambert-Beerschen Gesetz proportional zur Eindringtiefe der Photonen ist, ergeben sich Eindringtiefen von 120-46 nm im Wellenlängenbereich von 550-450 nm. Die Photonen werden also nicht nahe der Oberfläche sondern erst vergleichsweise tief im Material aufgenommen. Ladungsträger, welche in dieser Tiefe erzeugt werden, müssen zunächst durch das Gitter an die Oberfläche wandern, um dort für Reaktionen zur Verfügung zu stehen.

Die niedrige Diffusionslänge der Löcher in Zusammenspiel mit der hohen Eindringtiefe von Photonen resultiert in einer sehr geringen Quanteneffizienz für Hämatit in möglichen Anwendungen als Photokatalysator. Sivula *et al.* fassen in ihrem Review anschaulich zusammen, wie dieser Nachteil mit verschiedensten Ansätzen auszugleichen versucht wird [19]. Dabei kann beispielsweise die Morphologie durch Synthese über Chemical Vapor Deposition (CVD) nanostrukturiert werden, wodurch die Wege der Ladungsträger zur Oberfläche möglichst kurz gehalten werden. Doping an der Oberfläche (sowie ggf. entgegengesetztes Doping im Kristallinneren) führt zu geringerer Überspannung und damit zu einem niedrigeren Potential. Abbildung 2.4 fasst die Effekte der o.g. Ansätze schematisch zusammen.

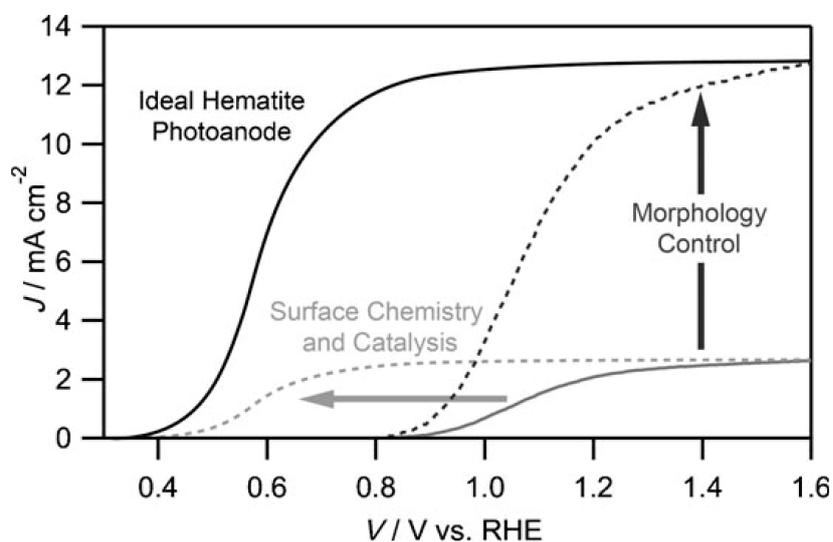


Abbildung 2.4: Mögliche Wege zur Leistungssteigerung von Hämatit-Photoanoden. Aufgetragen sind die Photostromdichte J gegen die Spannung V für eine ideale Hämatit-Photoanode (schwarz) gegenüber der tatsächlich erhaltenen Werte unter AM1.5 100 mW/cm^2 (grau). Gestrichelt dargestellt sind die erwarteten Effekte durch Morphologie-Kontrolle (schwarz) und Oberflächen-Modifikation (grau). Aus [19].

2.1.3 Wärmeinduzierte Phasenumwandlungen

Neben Hämatit als thermodynamisch stabilster Modifikation des Eisenoxids existieren weitere Modifikationen, welche unter den jeweiligen Bedingungen stabil existieren. Eine kinetisch stabile Modifikation des Eisenoxids ist Magnetit Fe_3O_4 . Im Gegensatz zu Hämatit, sowie den meisten anderen Eisenoxiden, handelt es sich bei Magnetit um einen inversen Spinell, welcher sowohl das divalente (in den Oktaederlücken) wie auch das trivalente (verteilt auf Tetraeder- und Oktaederlücken) Eisen enthält. Ein Modell der Kristallstruktur mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle ist in Abbildung 2.5 gezeigt. Gut zu erkennen ist die geschichtete Struktur, in der Lagen aus Oktaedern mit Lagen aus Oktaedern und Tetraedern abwechseln [32]

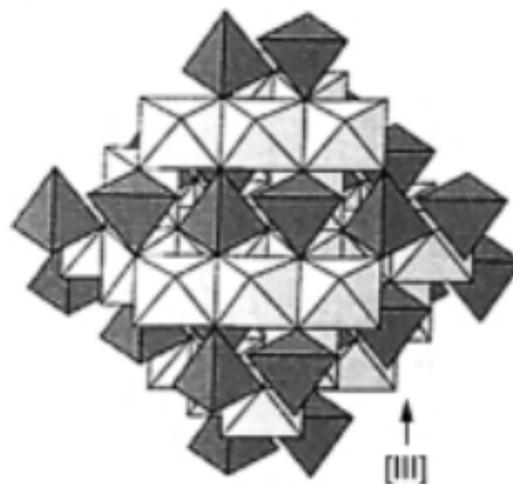


Abbildung 2.5: Kristallstruktur des Magnetits [32]. Hell eingefärbt die Oktaeder-, dunkel eingefärbt die Tetraederlücken, gebildet von den Sauerstoff-Ionen, in ihrem Zentrum jeweils ein Fe^{II} - oder Fe^{III} -Ion enthaltend.

Unter oxidierenden Bedingungen (bereits bei Raumtemperatur an Luft) und der Abwesenheit von Wasser kann Magnetit über Maghemit zu Hämatit umgewandelt werden. Die Reaktion folgt dabei folgender Gleichung:



Dabei formt sich zunächst eine nicht-stöchiometrische Übergangsphase, in der zunehmend Fe^{III} sowie Kationen-Fehlstellen vorliegen. Diese oxidiert dann unter Aufnahme von Sauerstoff weiter zu Hämatit. Die Kationen migrieren dabei zur Kristalloberfläche, was eine Reduktion von 24

zu $21 \frac{1}{3}$ Eisen-Ionen pro Elementarzelle zur Folge hat und oxidieren dort, um mit adsorbiertem Sauerstoff eine Oberflächenschicht aus Maghemit zu bilden, welche bei Temperaturen $>300^\circ\text{C}$ zu Hämatit weiter oxidiert. Die vergleichsweise hohen Temperaturen sind hierbei durch die strukturelle Umordnung hin zur trigonal-hexagonalen Anordnung des Hämatits bedingt [47]. Bei noch höheren Temperaturen ($>500^\circ\text{C}$) kann auch die direkte Umwandlung von Magnetit in Hämatit stattfinden.

Auch die umgekehrte Reaktion, d.h. die Reduktion von Hämatit zu Magnetit ist möglich. Üblicherweise ist hierzu eine reduzierende Atmosphäre nötig, wie sie beispielsweise durch Wasserstoff [48] oder im Vakuum [49] erzeugt wird. Da, wie auch bei der Oxidation (s.o.), eine strukturelle Umwandlung (Aufbruch und Neuformung der Fe-O-Bindungen) stattfindet, müssen auch hier Temperaturen von etwa 250°C erreicht werden. Auch eine rein thermische Umwandlung durch Glühen bei 1400°C ist möglich, wie Cotton und Wilkinson in „Advanced Inorganic Chemistry“ berichten [49]. Sivakov [30] und Costa [31] berichten von direkten Umwandlungen von Hämatit in Magnetit durch gepulste Laser-Bestrahlung. Dabei wird die reduzierende Atmosphäre durch Verdrängung von Sauerstoff mittels extremen Energieeintrags durch den Laser erreicht. Die Wellenlängen des Laserpulses reichen dabei von 1064 nm bis 255 nm. Das Wachstum der Hämatit-phase geht hier von Nukleationszentren an den Rändern einer Probe aus.

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Lösungsbasierte Reduktionen enthalten zumeist als ersten Schritt die Auflösung des Hämatits, gefolgt von der Ausfällung des Magnetits unter Elektronentransfer (siehe e.g. [50]) und sollen hier nicht näher behandelt werden.

2.2 Photoinduzierte Prozesse in Hämatit als Halbleiter

Wird Fe_2O_3 mit Licht bestrahlt, dessen Energie $h\nu$ gleich oder größer als die Bandlückenenergie ist, können Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband angeregt werden. Zurück bleiben Leerstellen, auch Löcher genannt.



Unmittelbar nach der Anregung liegen Elektronen und Löcher gekoppelt vor, sie bilden sogenannte Exzitonen. Dadurch besteht eine räumliche Nähe, die eine schnelle Rekombination zulässt, sofern die Ladungsträger nicht durch andere Reaktionswege voneinander getrennt werden. Die durch die Anregung aufgenommene Energie kann von den Ladungsträgern genutzt werden, um vom Inneren des Kristalls an die Oberfläche zu gelangen. Aufgrund der niedrigen Loch-Diffusionslänge von 2-4 nm und der geringen Mobilität (bedingt durch die Kristallstruktur) gelingt dies jedoch auch bei sehr kleinen Partikeln ($r=10$ nm) nur einem Teil der Ladungsträger. Untersuchungen mittels zeitaufgelöster Spektroskopie zeigen, dass nur etwa 10% der zunächst angeregten Ladungsträger länger als wenige Nanosekunden leben und damit in der Lage sind, sich im Kristall zu bewegen [51].

Die Transitzeit der Ladungsträger kann über folgende Formel berechnet werden [52]:

$$\tau = \frac{r^2}{\pi^2 D} \quad (2.4)$$

Für Partikel mit einem Radius von 10 nm ergibt sich damit eine Transitzeit zur Oberfläche von >10 ps für die Elektronen bzw. 100 ns für die Löcher (Diffusionskoeffizienten D siehe Kapitel 2.1.2).

Die angesprochene sehr geringe Beweglichkeit der Ladungsträger wird von Bosman und van Daal [53] sowie Chang und Wagner [54] mittels eines Polaron-Modells erklärt. Dabei kommt es in den 3d-Orbitalen zu Valenz-Alternierung in $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Paaren (entstanden durch Anregung eines Elektrons). Dieser Prozess erfordert eine Aktivierungsenergie, somit steigt Ladungsträgerbeweglichkeit mit zunehmender Temperatur. Cherepy *et al.* [22] konnten diese These mittels Femtosekunden Laser Spektroskopie mit experimentellen Ergebnissen untermauern.

Ladungsträger, welche die Oberfläche erreichen, können im nächsten Schritt an den Gitter-Defektstellen, sogenannten Traps (dt. Fallen), immobilisiert werden. Abbildung 2.6 zeigt schematisch die im Halbleiter ablaufenden Prozesse (Anregung, Relaxation, Trapping, Rekombination).

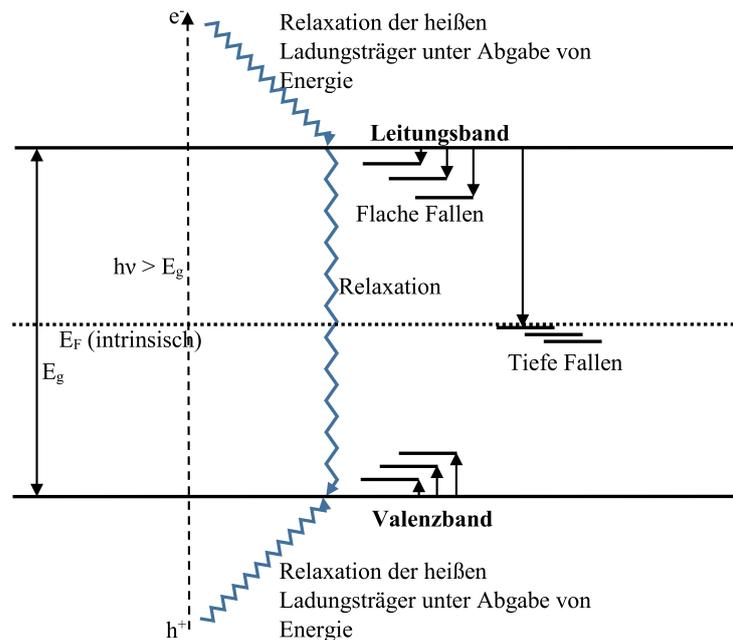


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Prozesse innerhalb eines Halbleiter-Kristalls. Bei Anregung mit einer Wellenlänge $h\nu$ größer der Bandlücke E_g entstehen Elektron-Loch-Paare (zunächst als Exzitonen). Diese können in zusätzlichen Zuständen innerhalb der Bandlücke, erzeugt durch Gitterdefekte, getrappt werden. Die Zustände können nahe der Bänder (flach) oder tief in der Bandlücke liegen. Das Fermi-Niveau (E_F) liegt bei intrinsischen Halbleitern in der Mitte der Bandlücke.

Laut Valentin *et al.* gibt es mehrere Gründe für das bevorzugte Besetzen solcher Oberflächen-Traps [55]: 1. Die Gitterrelaxation durch das Trapping ist an der Oberfläche gegenüber dem Kristallinneren bevorzugt, da an der Oberfläche weniger Koordinationsstellen vorliegen. 2. Die Potentiale der Fallen oder präziser der Ladungsträger in den Fallen, liegen tiefer innerhalb der Bandlücke als das Potential im Kristallinneren. Durch das Potentialgefälle wird eine Anreicherung der Ladungsträger an der Oberfläche begünstigt.

Die Bildung von Excitonen nach der Bestrahlung mit Licht $h\nu \geq E_g$ und alle folgenden Rekombinations und Trapping Prozesse laufen innerhalb von Femto- bis Nanosekunden ab. Die bei der Anregung erzeugten „heißen“ Elektronen relaxieren unter Energieabgabe (v.a. in Form von Wärme) innerhalb von 300 fs an die Leitungsbandkante. Die initiale Rekombination sowie die auf die Anregung und Relaxation folgenden Trappingprozesse laufen innerhalb weniger ps ab, wie Experimente mittels Femtosekunden Laser Spektroskopie zeigen (Abb. 2.7 zeigt beispielhaft die typischen Transienten für Hämatit, aufgenommen für verschiedene Detektionswellenlängen). Die getrappten Ladungsträger können bis zu einigen hundert ps existieren, bevor die Rekombination oder weitere Folgereaktionen eintreten [23].

Cherepy *et al.* postulieren sogar, dass nach etwa 8 ps bereits 70% der transienten Absorption verschwunden und nach 100 ps keine (getrappten) Ladungsträger mehr nachweisbar sind [22].

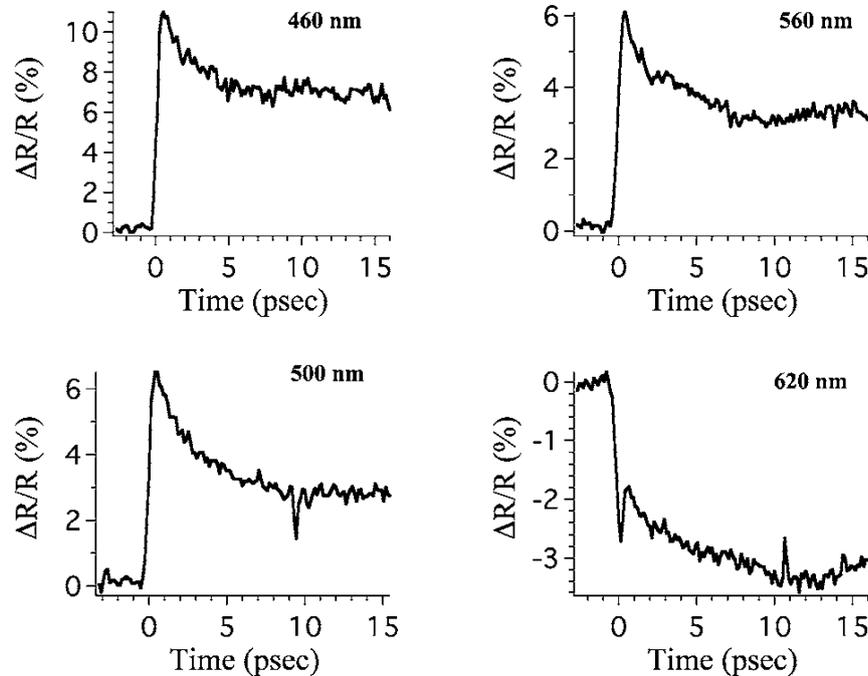


Abbildung 2.7: Transiente Reflexion nach Anregung mittels Femtosekunden Laser Flash Photolyse an einem Hämatit Einkristall. Die Detektion erfolgt bei 460, 500, 560 und 620 nm [23].

In Photoelektroden kommt es an der Grenzfläche zu einem Elektrolyt durch die unterschiedlichen Potentiale zur Ausbildung einer Raumladungszone (SCL, space charge layer), in der ein Ladungsträger angereichert vorliegt, während die entgegengesetzte Ladung durch das Potentialgefälle ins Innere des Halbleiters getrieben wird (Verarmung), wie in Abb. 2.8 oben gezeigt. Die dabei entstehende Bandverbiegung ist in ihrer Richtung und Ausprägung vom Typ des Halbleiters (n-Typ/p-Typ) sowie dem Potential des Elektrolyts abhängig (s. Abb. 2.8 unten Mitte/Rechts). Durch Anlegen einer externen Spannung kann die Potentialdifferenz noch vergrößert werden. Die Ausbildung der Raumladungszone begünstigt die Ladungstrennung und vergrößert somit die Lebensdauer und die Anzahl der zur Verfügung stehenden Ladungsträger. Pendlebury *et al.* finden in ihren Studien außergewöhnlich lange Lebenszeiten der photogenerierten Löcher von bis zu 3 ± 1 s wenn hohe anodische Spannungen angelegt werden [58, 59].

Die Natur der Trap-Zustände und die Kinetik der Trapping-Prozesse sollen im Folgenden beschrieben werden.

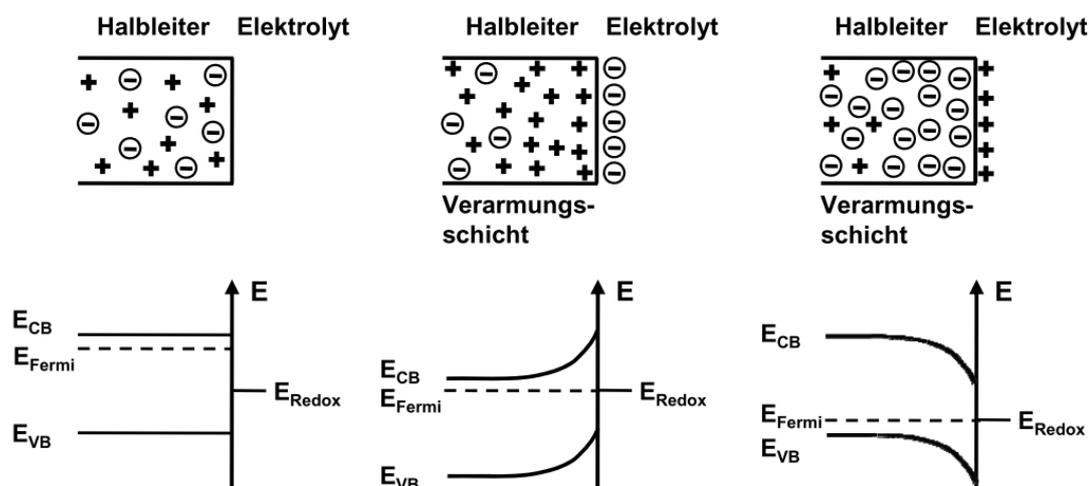
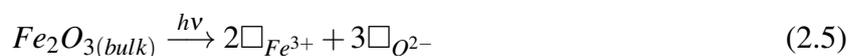


Abbildung 2.8: Ausbildung einer Raumladungszone an der Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche. Von links nach rechts: Grenzfläche (oben) und Potentiallagen (unten) im n-Halbleiter vor Einstellung des Gleichgewichtszustandes, im n-Halbleiter nach Einstellung eines Gleichgewichtszustandes und ein p-Halbleiter nach Einstellung des Gleichgewichtszustandes. An der Verarmungsschicht liegen je nach Typ des Halbleiters die Löcher (n-Typ) oder die Elektronen (p-Typ) angereichert vor. Die Lage des Fermi-Niveaus verschiebt sich relativ zur Lage des Leitungs- bzw. Valenzbandes. Nach [56] aus [57].

2.2.1 Trapping Prozesse

Intrinsisches Hämatit zeigt eine perfekte Kristallstruktur. Tatsächlich kann bei Raumtemperatur eine beträchtliche Anzahl an Defekten vorliegen, welche als Traps für Elektronen und Löcher agieren können. Diese Defekte können die Bandstruktur, wie sie in Abb. 2.2 gezeigt ist, verändern, indem weitere Zustände innerhalb der Bandlücke erzeugt werden (vgl. Abb. 2.6).

Die genannten Defekte können zum Einen Fehlstellen im Gitter (s. Gleichung 2.5) und zum Anderen durch Doping mit Fremdatomen induzierte Ladungsungleichheiten oder Gitterverzerrungen sein.



Ebenso können an der Oberfläche adsorbierte Moleküle als Traps dienen. Elektronisch gesehen handelt es sich hierbei um Zustände, deren Potentiale innerhalb der Bandlücke liegen, bzw. allgemein gesprochen, deren Potential tiefer als das jeweilige Niveau der freien Ladungsträger ist. Ladungsträger in den Traps können diese nur unter Energieaufwand wieder verlassen.

Je nach Potentialdifferenz zum Valenz- bzw. Leitungsband wird zwischen flachen und tiefen Traps unterschieden, wobei flache Traps ein Potential nahe dem des Valenz- bzw. Leitungsbandes besitzen, während tiefe FTraps in der Mitte der Bandlücke zu finden sind. Auch Ladungsträger in Traps

können weitere Reaktionen eingehen und rekombinieren. Während Reaktionen mit getrappten Ladungsträgern gegebenenfalls gegenüber der Reaktion mit freien Ladungsträgern begünstigt sind, ist die Rekombination aus den Traps heraus erschwert und findet daher langsamer statt als bei freien Ladungsträgern.

In Hämatit überwiegen Sauerstoff-Fehlstellen $V_{O}^{\bullet\bullet}$. Diese können erzeugt werden, indem ein Sauerstoff-Atom aus dem Gitter entfernt wird. Dabei wird ein ungepaartes Elektron frei, welches entweder in der Fehlstelle verbleiben kann (Unter Bildung von F-Zentren) oder ins Leitungsband transferiert wird. Auch Eisen-Fehlstellen $V_{Fe}^{\bullet\bullet}$ sind möglich, jedoch ist die Eisendiffusion im Vergleich zur Diffusion von Sauerstoff im Gitter deutlich verlangsamt [60].

Unter sauerstoffreichen Bedingungen ändert sich das Verhältnis jedoch hin zu den Eisen-Fehlstellen als stabilster Form. Weiterhin existieren auch Eisenatome in Gitterzwischenräumen.

Eisen-Fehlstellen und interstitielle Eisen-Atome dienen dabei sowohl als Donor- als auch als Akzeptor-Zustände ($Fe^{3+} \rightarrow Fe^{4+}$ bzw. $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$) [61, 62]. Durch Wasseranlagerungen können an der Partikel-Oberfläche Hydroxyl-Gruppen vorliegen ($Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+} - OH$). Abhängig vom Grad der Terminierung werden dadurch weitere Zustände innerhalb der Bandlücke erzeugt, welche als Akzeptoren oder Donoren für freie Ladungsträger dienen können.

Iandolo *et al.* berichten, dass für überwiegend OH-terminierte Partikel gefüllte Zustände in der Mitte der Bandlücke existieren. Dies führt zum Pinning des Fermi-Niveaus und ist damit ein Nachteil, wenn Hämatit zur Wasserspaltung eingesetzt wird.

Liegt die Oberfläche dagegen Sauerstoff-terminiert vor, werden leere Zustände erzeugt (abhängig vom Grad der Terminierung können Zustände nahe des Valenzbandes besetzt sein), die berechnete DOS in Abbildung 2.9 zeigt, dass die Bandlücke nahezu durchgängig mit weiteren Zuständen gefüllt ist. Die Autoren geben jedoch keine Hinweise zur genauen Natur der Zustände [63].

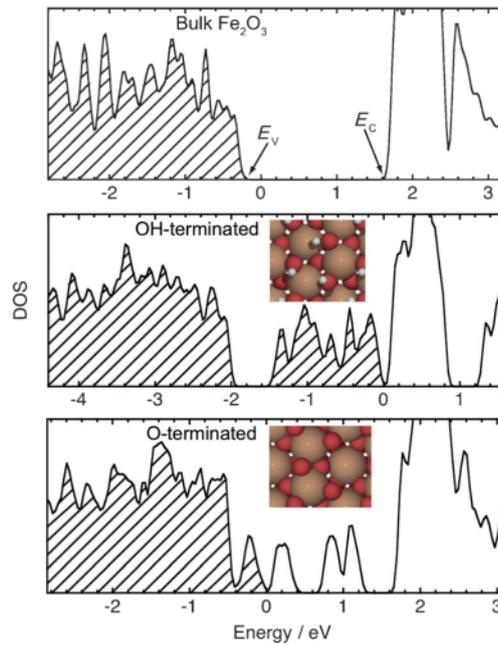


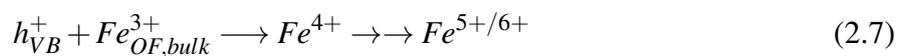
Abbildung 2.9: Berechnete Zustandsdichten für intrinsisches Hämatit (oben), Hydroxyl-terminiertes Hämatit (Mitte) und Sauerstoff-terminiertes Hämatit (unten). Besetzte Zustände sind schraffiert dargestellt. Die eingefügten Bilder zeigen Ausschnitte der jeweiligen Oberflächen, erzeugt aus DFT-Simulation (Braun: Fe; Rot: O; Weiß: H) [63].

Die hohe Anzahl verschiedenster (Oberflächen-) Defekte und Trap-Zustände machen Hämatit zu einem komplexen System und erschweren die Betrachtung und Analyse der einzelnen Zustände [23]. Die Dichte der Trap-Zustände innerhalb der Bandlücke ist hoch (s. Abb. 2.10 links), was auch die breiten unspezifischen Maxima erklärt (s. Abb. 2.10 rechts), die in Laserspektroskopischen Untersuchungen an Hämatit-Photoelektroden von der Gruppe um J. Durrant gefunden wurden [59,64].

Shelton *et al.* postulieren für die Löcher tiefe Traps an Oberflächen-Hydroxylgruppen unter Bildung von Hydroxyl-Radikalen, die nach Gleichung 2.6 an der Partikeloberfläche adsorbiert sind.



Klahr *et al.* sowie Cummings *et al.* beschreiben in ihren Studien zur Impedanz-Spektroskopie reversible Trap-Zustände, die sie sowohl Hydroxyl-Radikalen als auch höhervalenten Eisenspezies (s. Gleichung 2.7) zuordnen [65–67].



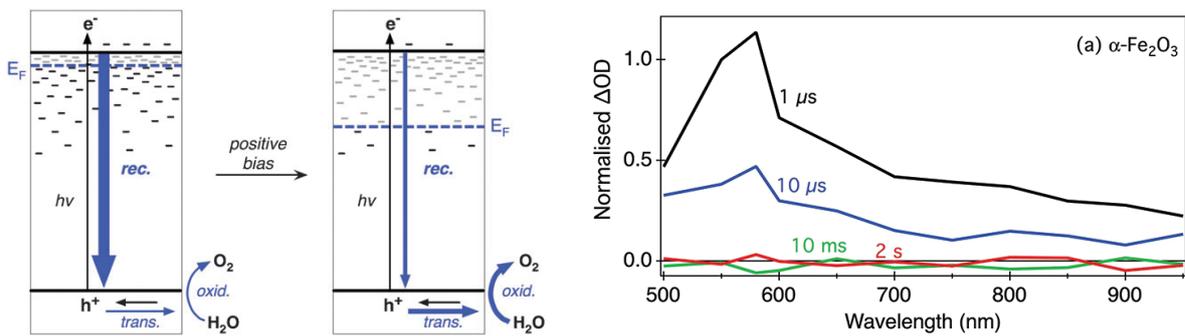


Abbildung 2.10: Schematische Repräsentation der Zustandsdichte in Hämatit mit und ohne angelegte Spannung (links). Die innerhalb der Bandlücke gelegenen, elektronengefüllten, Zustände sind über einen breiten Bereich verteilt. Das Anlegen einer externen Spannung verringert die Elektronendichte und damit die Möglichkeiten zur Rekombination [58]. Transientes Absorptionsspektrum einer Hämatit-Elektrode zu verschiedenen Zeitpunkten nach Laser-Anregung bei 355nm und $200 \mu J/cm^2$ (rechts). Einem Maximum zwischen 550 und 600 nm folgt eine breite auslaufende Schulter bis in den nahen Infrarot-Bereich. Bearb. aus [64]

Barroso *et al.* [59] zeigen außerdem die Möglichkeit auf, Löcher an den Anionen nach Gleichung 2.8 zu trappen:



Eine Unterscheidung zwischen Fe^{4+} oder höher valenten Eisen-Spezies und Sauerstoff-Radikalen als Traps ist laut Barroso *et al.* nur schwer möglich.

Kobayashi *et al.* erwähnen auch Sauerstoff-Fehlstellen als mögliche Traps mit Potentialen knapp unterhalb des Leitungsbandes [68]. Barroso *et al.* wiederum konnten zeigen, dass die Potentiale knapp unterhalb des Leitungsbandes sowohl als Elektron- wie auch als Loch-Traps dienen können, da sie in Abwesenheit angelegter Spannung weitgehend (jedoch nicht vollständig) mit Elektronen gefüllt sind.

Nur wenige Studien beschäftigen sich spezifisch mit den möglichen Trap-Zuständen der Elektronen. Dies liegt vor in der Hauptanwendung des Hämatits als Photoanode für die Wasserspaltung begründet. Abbildung 2.11 zeigt schematisch den Aufbau einer photoelektrochemischen Zelle. Durch Anlegen einer externen Spannung wird die an der Grenzfläche Halbleiter/Elektrolyt vorhandene Bandverbiegung und damit die Verarmungszone vergrößert. Die Elektronen als Majoritäts-Ladungsträger sollen vorrangig in den Stromkreis eingespeist werden sollen, während die Löcher an der Oberfläche getrappt werden um von dort Hydroxyl-Radikale zu molekularem Sauerstoff zu oxidieren. Dem Trapping der Minoritäts-Ladungsträger kommt damit aus Gründen der effektiven Ladungstrennung weit höhere Priorität zu.

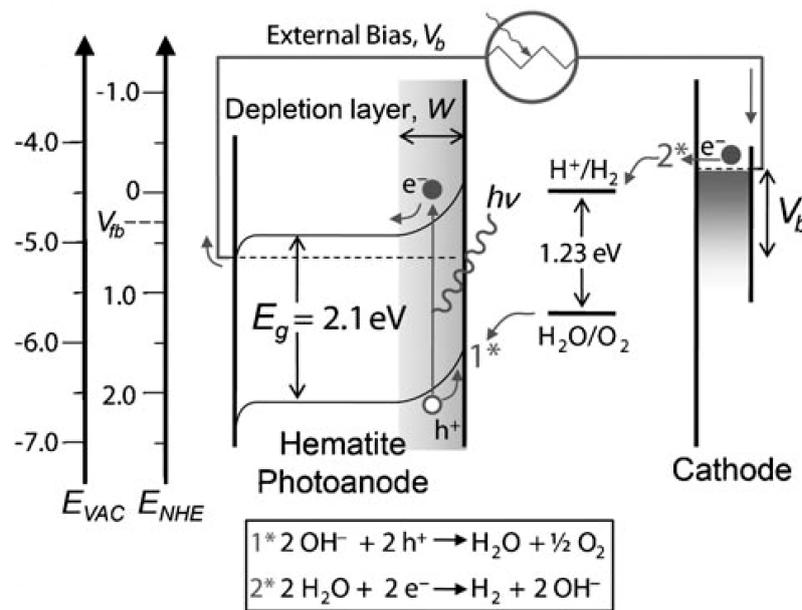


Abbildung 2.11: Schematisches Banddiagramm der photoelektrochemischen Wasserspaltung in einer Zelle, bestehend aus einer Hämatit-Photoanode zur Sauerstoff-Oxidation sowie einer Photokathode zur Wasserstoff-Reduktion. Bandlücke (E_g), Flachband-Potential (V_{fb}), angelegte Spannung (V_b) und Dicke der Verarmungsschicht (W) sind angegeben. Bearb. aus [19].

Trotzdem existieren selbstverständlich auch für die Elektronen Trap-Zustände. Kiwi und Grätzel beobachten bereits 1987 die Fähigkeit der Elektronen, an adsorbiertem Sauerstoff getrappt zu werden [69]. Dabei wird Sauerstoff zunächst zum Superoxidradikal reduziert (s. Gleichung 2.9).



Weiterhin können die Eisen-Kationen als Traps dienen, dabei wird das trivalente Eisen, wie in Gleichung 2.10 gezeigt, durch die Elektronen reduziert.



Entgegen den oben erwähnten Sauerstoff-Fehlstellen als möglichen Traps für die Löcher, postulieren Faughnan und Kiss diese Fehlstellen als Elektronen-Traps und postulieren ein Loch Trapping nach Gleichung 2.7 [70].

Eine Rekombination der Ladungsträger kann entweder von den Bandkanten aus (vgl. Gleichung 2.11) oder aus den Traps heraus erfolgen. Wie weiter oben bereits ausführlicher erwähnt, findet ein Großteil der Rekombination bereits nach wenigen hundert ps statt.



3 Experimenteller Teil und Methoden

Dieses Kapitel behandelt die verwendeten Analysemethoden und enthält eine Beschreibung zur Vorgehensweise bei der Durchführung der Experimente.

3.1 Verwendete Materialien

Die verwendeten Eisenoxidpulver wurden von IoLiTec (Ionic Liquid Technologies GmbH, Heilbronn) bezogen. Die Herstellung der Nanopartikel erfolgte über Synthese aus ionischen Flüssigkeiten. Dabei dient die vorstrukturierte ionische Flüssigkeit als poröses Templat für die Synthese der Partikel. Kommerzielles Hämatit-Nanopulver, im Folgenden mit k-Hämatit oder k-Fe₂O₃ abgekürzt, besitzt laut Hersteller eine Reinheit von 99,5 % sowie eine mittlere Partikelgröße von 35 nm. Kommerzielles Magnetit-Nanopulver, im Folgenden mit k-Magnetit oder k-Fe₃O₄ abgekürzt, besitzt nach Herstellerangaben eine Reinheit von 98+% und eine mittlere Partikelgröße von 20-30 nm. Weitere Angaben der Materialeigenschaften finden sich in Kapitel 4.1.

3.2 Synthese der Hämatit-Nanopartikel

Herstellung der kolloidalen Hämatit-Lösung

Lösungen kolloidaler Hämatit-Partikel wurden wie von Faust *et al.* [71] beschrieben hergestellt. Dazu wurden 60 mL einer 0,1 M Lösung von FeCl₃ · 6 H₂O (Sigma-Aldrich, 97%) langsam (ca. 1 Tropfen/s) und unter starkem Rühren in 240 mL kochendes, demineralisiertes Wasser getropft. Die entstehende dunkelrote Lösung wurde nach Beendigung des Zutropfvorgangs weitere 5 min unter Rückfluss gekocht und im Anschluss in ein Eisbad eingebracht um weiteres Wachstum der Partikel zu verhindern. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung wurden Aliquote von ca. 200 mL in Dialyseschläuche (Visking, MWCO 14000 Dalton, Cellulose) überführt. Die Dialyse erfolgte unter Rühren und bei Raumtemperatur gegen demineralisiertes Wasser. Die Leitfähigkeit des Dialysewassers wurde regelmäßig kontrolliert (Qcond 2200 Leitfähigkeitsmessgerät, VWR) und das Wasser mehrmals täglich ausgetauscht. Die Dialyse wurde beendet sobald die Leitfähigkeit des Dialysewassers weniger als 2 μS cm⁻¹ betrug und keine Änderung mehr eintrat.

Herstellung eines Hämatit Nanopulvers

Die Erzeugung des Hämatitpulvers aus der kolloidalen Lösung erfolgte durch Gefriertrocknung in einer CHRIST ALPHA 1 -4 LSC Lyophilie. Dazu wurden zunächst etwa 20 mL Aliquote der kolloidalen Lösung in flüssigem Stickstoff ausgefroren und bis zur weiteren Verarbeitung bei -80

°C im Gefrierschrank gelagert. Die Trocknung erfolgte bei 0,049 mbar und einer Tischtemperatur von -5°C über 24 Stunden. Der resultierende Feststoff bildet ein Aerogel, wie auch bei Freytag *et al.* [72] beschrieben. Dieses wurde für die weiteren Untersuchungen dieser Arbeit mithilfe eines Mörsers pulverisiert. Im weiteren Verlauf werden diese synthetisierten Hämatit-Nanopulver mit s-Hämatit oder s-Fe₂O₃ referenziert

3.3 Herstellung der Filme

Für die Messung der XRD Diffraktogramme von Hämatit Proben vor und nach Beschuss mit dem Laser wurden Beschichtungen auf Borosilicatglas angefertigt. Etwas k-Hämatit Pulver wurde mit demineralisiertem Wasser aufgeschlämmt und im Doktor Blading Verfahren auf eine gereinigte Borosilicatglas Scheibe (1x2 cm) aufgebracht. Dabei entstehen homogene Filme von etwa 1µm Dicke. Die beschichtete Platte wurde zunächst bei Raumtemperatur und dann für eine Stunde bei 60 °C im Trockenschrank getrocknet.

3.4 Behandlung mit Ozon

Für einige Messungen wurden die s- und k-Hämatit- sowie k-Magnetitpartikel mit Ozon vorbehandelt. Dabei kam ein Ozongenerator der Firma Sander (1000 mg) zum Einsatz. Bei diesem Generator wird reines Ozon produziert, es findet keine Anreicherung von Stickoxiden im Gasstrom statt. Die mit Hilfe einer Silicagel gefüllten Waschflasche vorgetrocknete Luft wurde mit Ozon angereichert und über die in einem Glasrohrreaktor platzierte Probe geleitet. Die Behandlung erfolgte über eine Dauer von drei Tagen.

3.5 Laser Flash Photolyse

Zeitaufgelöste kinetische Messungen der diffusen Reflexion wurden im sogenannten pump-probe-mode aufgenommen. Zur Anregung diente dabei ein gepulster Eximer Laser (lpx205, LAMBDA PHYSICS). Die Länge der Pulse betrug dabei 20 ns, die emittierte Wellenlänge von 351 nm wurde durch elektrische Anregung eines XeF Komplexes in Neon Puffergas erreicht. Zur Analyse wurde eine Xenon Bogenlampe mit Hochspannungspulser verwendet (150 W, max. Pulslänge 1,5 ms). Die Energie der Pulse wurde für alle in dieser Arbeit durchgeführten Messungen konstant auf 8 mJ/Schuss festgelegt. Der schematische Aufbau der Anlage ist in Abbildung 3.1 gezeigt.

Der vom Laser erzeugte Puls wird zunächst durch eine Photodiode geleitet. Hier wird ein geringer Teil des Lichts genutzt um die relative Energie des Pulses zu bestimmen. Über ein Pellin-Broca-Prisma wird der Strahlengang umgeleitet und fällt somit in einem schiefen Winkel (<45°, der Winkel kann durch Rotation des Prismas verändert werden) auf die Probe. Der von der Probe

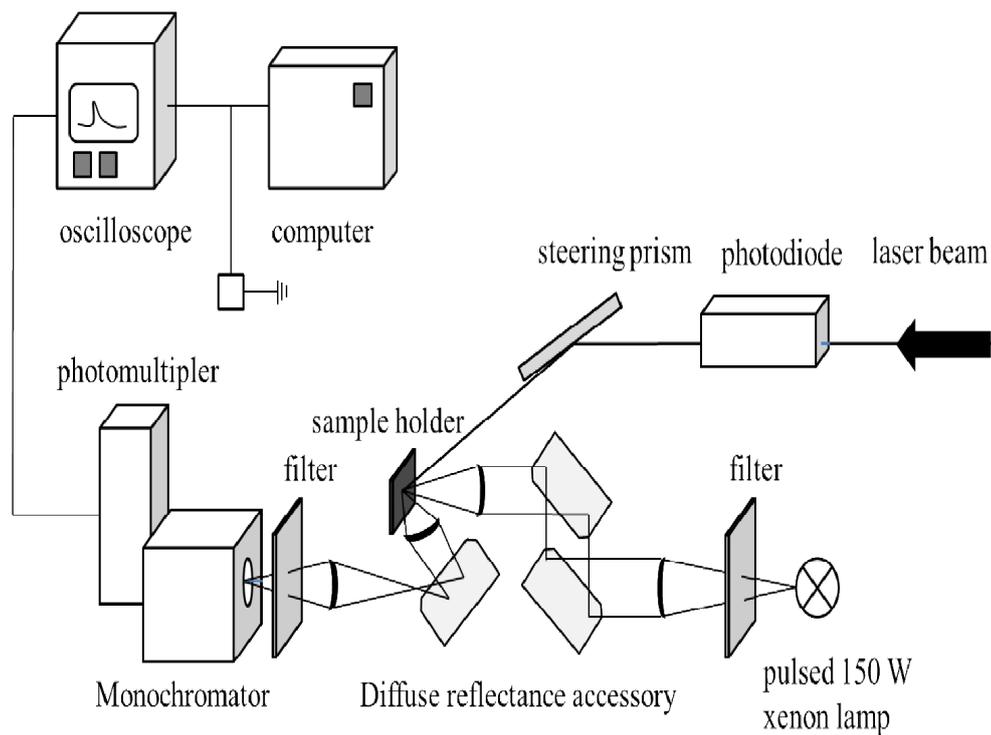
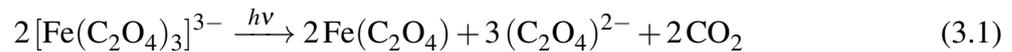


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der Anlage zur Messung der transienten diffusen Reflexion [73].

reflektierte Anteil des Strahls wird mittels eines Strahlenfängers vernichtet. Das Licht der Xenonlampe wird über zwei Spiegel orthogonal auf die Probe fokussiert. Dabei werden mittels eines Cut-off-Filters Wellenlängen unterhalb 550 nm geblockt um das untersuchte Material nicht zusätzlich anzuregen. Die diffus reflektierte Strahlung wird über eine Linse gesammelt und über einen dritten Spiegel zum Photomultiplier gelenkt. Vor dem Photomultiplier sind ein Cut-off-Filter (>380 nm, zur Beseitigung eventuell auftretenden Streulichts des Lasers) sowie ein Monochromator platziert, welcher eine wellenlängen-selektive Detektion ermöglicht. Die Signale werden mithilfe eines Oszilloskops verarbeitet. Als Probenkammer dient eine Quarzküvette mit mind. 2 mm Dicke und 10 mm Breite. Diese kann sowohl offen sein, um Austausch mit der Atmosphäre zu ermöglichen, als auch mittels Septum gasdicht verschlossen werden, was das Arbeiten unter verschiedenen Gasatmosphären ermöglicht. Die Küvette wird mit der pulverförmigen Probe befüllt und in eine bewegliche Halterung gespannt. Der Laserstrahl wird vor der Messung justiert, so dass Anregungs- und Analyselicht auf die selbe Probestelle treffen. Sollen verschiedene Wellenlängen detektiert werden, so wird für jede Messung eine frische Probe verwendet. So ist sichergestellt, dass eine eventuelle Veränderung der Probe keinen Einfluss auf das Messergebnis hat.

3.6 Aktinometrie

Da die im Strahlengang des Lasers geschaltete Photodiode nur relative Werte zur Energie des Pulses ausgibt, wurde der Photonenfluss eines Laserpulses über Ferrioxalat-Aktinometrie bestimmt. Dabei kommt die im folgenden beschriebene lichtinduzierte Reaktion zum Einsatz:



Die Quantenausbeute kann hierbei über einen weiten Wellenlängenbereich als konstant angesehen werden, wie in [74] beschrieben. Somit kann über die Menge des gebildeten Eisen(II) der Photonenfluss bestimmt werden. Wird mit definierten Laserenergien bestrahlt, lässt sich die Bildungsrate r von Eisen(II) wie folgt bestimmen:

$$r_{\text{Fe}} = \frac{V * f}{\varepsilon * d * A} * \frac{d\text{Abs}_{510}}{dE} \quad (3.2)$$

Dabei ist V das bestrahlte Volumen, f der bei der Analyse verwendete Verdünnungsfaktor, d die Pfadlänge der zur Analyse verwendeten Küvette und A die bestrahlte Fläche. Der Extinktionskoeffizient ε des bei der Analyse gebildeten Ferrioxalat-Komplexes wird mit $11000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ angegeben [75]. Der Photonenfluss Φ ergibt sich aus dem Quotienten der Eisen(II) Bildungsrate und der Photoneneffizienz ξ

$$\Phi = \frac{r_{\text{Fe}}}{\xi} \quad (3.3)$$

Für die vom Laser emittierte Wellenlänge von 351 nm wird eine Quantenausbeute ϕ von 1,25 mol/Einstein angenommen, wie den von Hatchard und Parker zusammengestellten Tabellen zu entnehmen ist. [74]. Damit lässt sich der Photonenfluss über folgende Formel bestimmen:

$$\Phi = \frac{r \cdot h \cdot \nu \cdot N}{\phi} \quad (3.4)$$

Dabei ist h das Planck'sche Wirkungsquantum, ν die Frequenz, welche sich aus dem Quotienten aus Lichtgeschwindigkeit c_0 und Wellenlänge λ zusammensetzt und N die Avogadro-Konstante ($N = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

Die Aktinometrie-Lösung wurde nach dem von Goldstein und Rabani [75] beschriebenen Rezept angesetzt. Jeweils 3 mL der Lösung wurden bei verschiedenen voreingestellten relativen Energien des Lasers mit genau 40 Pulsen bestrahlt (um eine zum Nachweis ausreichende Menge Fe^{2+} sicherzustellen). Der bestrahlten Lösung wurde 0,1%ige Phenanthrolin-Lösung zur Entwicklung des Ferrioxalat-Komplexes ($\text{Fe}(\text{1,10-phen})_3^{2+}$) zugegeben. Die Messung erfolgte innerhalb von 30 min nach der Entwicklung.

3.7 Röntgendiffraktometrie

Mithilfe der Röntgendiffraktometrie (XRD) können Informationen über Struktur, Zusammensetzung und Kristallinität einer Probe gewonnen werden. Dabei werden monochromatische Röntgenstrahlen auf eine kristalline Probe gelenkt. Diese werden vom Kristallgitter abhängig von Orientierung und Gitterstruktur gebeugt. Abhängig vom Auftreffwinkel zeigen sich dabei positive oder negative Interferenzen. Die reflektierte Strahlung wird dabei ebenfalls winkelabhängig detektiert. Der Zusammenhang zwischen Beugungswinkel θ , Netzebenenabstand d_{hkl} und -anzahl n sowie der Wellenlänge λ der verwendeten Röntgenstrahlung wird dabei durch die Bragg-Gleichung [76] beschrieben:

$$2 \cdot \sin(\theta) \cdot d_{hkl} = n \cdot \lambda \quad (3.5)$$

Durch Auftragung des Beugungswinkels als Funktion der relativen Signal-Intensität wird ein Diffraktogramm erhalten, das die durch positive Interferenz entstandenen Reflexe verschiedener Intensität zeigt. Über Vergleich mit aus der Literatur bekannten Referenz-Diffraktogrammen können unbekannte Substanzen identifiziert und Informationen zur Gitterstruktur und dem Grad der Kristallinität gewonnen werden.

Für Kristalle mit Größen ≤ 200 nm resultiert eine Verbreiterung der Reflexe im Diffraktogramm. Der Zusammenhang zwischen Halbwertsbreite B und Kristallitgröße d lässt sich über die Scherrer-Gleichung beschreiben [77] [78]:

$$B = \frac{K_s \cdot \lambda}{d \cdot \cos(\theta)} \quad (3.6)$$

K_s ist dabei der Formfaktor, der den Einfluss verschiedener Kristallitformen ausgleicht. Für sphärische Partikel gilt $K_s = 0,9$ [79]

Die Röntgenpulverdiffraktogramme wurden mit einem BRUKER D8 Advance Diffraktometer (bereitgestellt vom Institut für physikalische Chemie der Leibniz Universität Hannover, Arbeitskreis J. Caro) sowie einem Θ - Θ -Diffraktometer der Firma STOE (bereitgestellt vom Institut für physikalische Chemie der Leibniz Universität Hannover, Arbeitskreis P. Behrens) in 2θ Geometrie gemessen. Die verwendete Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 0,154\text{nm}$) wurde durch ein Kupfer-Target erzeugt. Die Proben wurden im Winkelbereich von 10- max. 120 $^\circ 2\theta$ mit einer Schrittweite von 0,1 $^\circ 2\theta$ gemessen.

3.8 Thermogravimetrie

Die Thermogravimetrie (TG) stellt eine wirksame Methode dar, temperaturinduzierte Änderungen einer Probe zu untersuchen. Dabei wird die zu untersuchende Probe in kontrollierter Atmo-

sphäre einem definierten Heizprogramm unterzogen und die korrespondierende Masseänderung gemessen. Da die Änderung der Temperatur allein nur Aufschluss über Zersetzungsreaktionen sowie physikalische Prozesse wie Desorption und Verdampfung gibt, wird meist eine Kombination aus Thermogravimetrie und Differenzthermoanalyse (DTA) verwendet. Dabei wird zusätzlich der Temperaturunterschied zwischen der Probe und einem Referenzmaterial gemessen. Ein schematischer Aufbau des hier verwendeten Systems ist in Abb. 3.2 gezeigt.

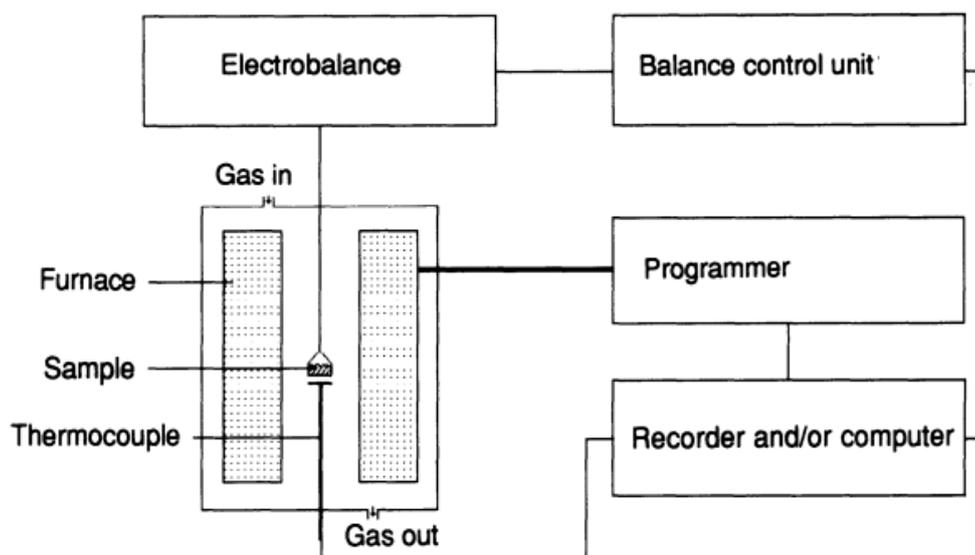


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau einer Analysewaage zur thermogravimetrischen Messung (bearb. nach [80]). Bei zusätzlicher Messung der Differenzthermoanalyse wird das System auf zwei Probenhalter erweitert, von denen einer eine Referenzprobe enthält. Zwei Thermoelemente messen dabei die Temperaturdifferenz zwischen beiden Proben.

Mithilfe der DTA können auch thermisch induzierte Vorgänge sichtbar gemacht werden, welche nicht unmittelbar mit einer Masseänderung einhergehen. Wärmekonsumierende (endotherme) Vorgänge wie Schmelzen oder Desorption werden dabei als Minima dargestellt, da sich die Probe in Relation zur Referenz abkühlt. Wärmeerzeugende (exotherme) Vorgänge wie Kristallisation oder Zersetzung werden dagegen als Maxima dargestellt, da sich die Probe gegenüber der Referenz erwärmt.

Die in dieser Arbeit gezeigten thermischen Messungen wurden an einer NETZSCH STA 429 Anlage gemessen (Bereitgestellt vom Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover, Arbeitskreis P.Behrens). Die Heizrate über einen Temperaturbereich von 35°C bis 1000°C betrug 5°/min. Als Spülgas wurde Druckluft mit einer Flußrate von 1 mL/min verwendet. Die DTA Kurve wurde gegen Al₂O₃ als Referenzmaterial aufgenommen.

3.9 Transmissionselektronenmikroskopie

Zur genaueren Bestimmung der Morphologie und Struktur der Partikel wurden Messungen mit einem Transmissions-Elektronen-Mikroskop (TEM) durchgeführt. Da hierbei nur wenige Partikel untersucht werden können, ist eine Verallgemeinerung auf die gesamte Probe nur bedingt möglich. In Zusammenhang mit röntgendiffraktometrischen Untersuchungen ergibt sich dennoch ein gutes Bild der Probeneigenschaften. Es wurde ein FEI TECNAI G2 F20 TMP-TEM verwendet (Bereitgestellt vom Laboratorium für Nano- und Quanten Engineering (LNQE) der Leibniz Universität Hannover, F. Schultze-Wischeler), welches mit einer 200 kV emittierenden Feldemissionskanone ausgestattet war. Alle Proben wurden im bright field Modus gemessen. Die Pulverproben wurden durch Ultraschall-Behandlung in demineralisiertem Wasser (in einigen Fällen Toluol zur besseren Trennung der Agglomerate) dispergiert, die kolloidalen Lösungen wurden mit demineralisiertem Wasser verdünnt und direkt verwendet. Ein Tropfen der Suspension wurde auf ein mit einem Kohlenstoff-Film beschichtetes Kupfernetzchen aufgebracht. Nach einer Wartezeit von 1-2 Minuten wurde die überschüssige Flüssigkeit vorsichtig mit etwas Filterpapier entfernt und der beschichtete Film an Luft getrocknet.

3.10 Rasterelektronenmikroskopie

Zur Untersuchung der Partikelgröße sowie der allgemeinen Struktur der Partikel wurden Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop gemacht. Dabei können ähnlich dem Transmissionselektronenmikroskop nur wenige Partikel untersucht werden, so dass auch hier nur ein grober Eindruck der Probe gewonnen werden kann. Für ein genaueres Bild sind immer mehrere voneinander unabhängige Analyseverfahren notwendig.

Für die Aufnahmen wurde ein JSM-6700F Rasterelektronenmikroskop der Firma JEOL (Japan) verwendet (Bereitgestellt vom Institut für physikalische Chemie der Leibniz Universität Hannover, Arbeitskreis A. Feldhoff). Dieses war mit einer Kaltkathoden-Elektronenkanone ausgestattet, die Beschleunigungsspannung betrug 2,0 kV. Die hochauflösenden Aufnahmen entstanden unter Verwendung eines SEI-Detektors (secondary electron image) in einem Arbeitsabstand von 3 mm. Vor der Messung wurden die Pulverproben auf einen mit leitfähigem Graphit beschichteten Träger aufgebracht.

3.11 UV-Vis-Spektroskopie

Zur Bestimmung der Bandlücke wurden UV-Vis Spektren in Absorption sowie diffuser Reflexion aufgenommen. Die Messung erfolgte an einem VARIAN Cary 100 Scan UV-Vis Spektrometer, für die Messungen in diffuser Reflexion wurde das Gerät mit einer Ulbrichtkugel ausgestattet.

Für die Messungen im Absorptionsmodus wurde die kolloidale Lösung (aus Kapitel 3.2) 10-fach verdünnt, es wurden Quarzglas-Küvetten mit einer Breite von 10 mm verwendet.

Zur Aufnahme der Grundlinie diente Wasser. Die Pulverproben für die Reflexionsmessungen wurden in einem Probenhalter mit Quarzglasfenster fixiert, als Grundlinie diente ein Polytetrafluorethylen-Standard. Die Messung erfolgte im Bereich von 300-800 nm. Die so erhaltenen Reflexions-Daten (R_∞) wurden mittels der Kubelka-Munk Theorie (s. Gl. 3.7) in $F(R)$ -Werte konvertiert und aufgetragen [81].

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (3.7)$$

Die Funktion $F(R)$ beschreibt den Zusammenhang zwischen dem diffusen Reflexionsvermögen R_∞ , dem Absorptionskoeffizient K und dem Streukoeffizient S . Dabei wird angenommen, dass die Probe unendlich dick ist und keine Untergrundreflexion auftritt.

Die Bandlücke kann durch Extrapolation der Steigung im linearen Bereich der Funktion über den Schnittpunkt mit der Abszisse bestimmt werden.

4 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der experimentellen Arbeiten dargestellt. Auf eine Interpretation oder weitergehende Verarbeitung der Daten wird hierbei weitgehend verzichtet. Diese soll Gegenstand des anschließenden Kapitels sein. Zunächst wird die Beschaffenheit der verwendeten Materialien untersucht. Danach sollen die Ergebnisse der zeitaufgelösten Messungen vorgestellt werden. Aus diesen ergibt sich das Problem einer Veränderung der Probe. Eine genauere Untersuchung dieser Veränderung erfolgt im weiteren Verlauf, dabei wird ein neu entstandenes Material identifiziert. Zum Schluß werden noch einige Ergebnisse der zeitaufgelösten Messungen des neu identifizierten Materials vorgestellt.

4.1 Optische Charakterisierung der verwendeten Materialien

Kolloidales Hämatit wurde mittels wasserbasierter Sol-Gel-Synthese hergestellt (s. Kapitel 3.2). Weiterhin wurden in dieser Arbeit Hämatit-Nanopulver sowie Magnetit-Nanopulver der Firma IoLiTec verwendet.

Das kolloidale s-Hämatit weist eine rötlich-braune, eher helle Farbe auf und liegt nach der Trocknung als feines Pulver vor. Das ebenfalls feinpulvrige k-Hämatit-Material der Firma IoLiTec ist dagegen deutlich rot-braun und damit dunkler gefärbt als das synthetisierte Pulver. Magnetit hat eine schwarze Färbung und bildet wie auch das Hämatit ein feines Pulver, welches ohne weitere Verarbeitung (z.B. Mühlen, Mörsern) verwendet werden kann. Fotografische Aufnahmen der verwendeten Materialien sind in Abb. 4.1 gezeigt.



Abbildung 4.1: Fotografische Aufnahme der verwendeten Materialien, 3-fache Vergrößerung. Von links nach rechts: k-Magnetit, k-Hämatit, s-Hämatit.

Eine im Laser pulsbestrahlte Probe zeigt nach der Messung eine deutliche Farbveränderung an der bestrahlten Stelle, wie in Abbildung 4.2 gezeigt ist. Die den Laserpulsen ausgesetzte Stelle ist schwärzlich eingefärbt. Je nach Anzahl der Pulse tritt die Schwarzfärbung stärker oder schwächer auf. Bei zuvor kalzinierten oder mit Ozon behandelten Proben wird bei gleicher Pulsanzahl sowie gleicher Energie eine etwas weniger stark ausgeprägte Färbung beobachtet. k-Hämatit und s-Hämatit zeigen dabei vergleichbares Verhalten. In Magnetit sind die keine Verfärbungen zu erkennen, jedoch würde die Eigenfärbung des Magnetits jegliche durch den Laserpuls verursachte Verfärbung überlagern.



Abbildung 4.2: Fotografische Aufnahme einer Probe von k-Hämatit nach der Messung im Laser. Die Probe wurde bei einer Energie von ca. 8 mJ/Schuss mit etwa 20 Laserpulsen bestrahlt.

Transmissionselektronenmikroskopie

Zur Überprüfung der vom Hersteller angegebenen Partikelgröße des k-Hämatits sowie zum Vergleich mit dem selbst hergestellten s-Hämatit wurden die Materialien mittels Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Abbildung 4.3 zeigt eine bright-field-Aufnahme der k-Hämatit Partikel. Der Ausschnitt unten rechts zeigt die Fourier Transformation eines Partikels.

Die zu erkennenden Beugungsreflexe geben Aufschluss über die Struktur und den Kristallebenen-Abstand im Material.

Die Partikel sind annähernd sphärisch und besitzen eine Größe von 15-30 nm. Vom Hersteller angegeben ist eine Größe von 20-40 nm. Die Partikel sind kristallin, was sich sowohl in den klar erkennbaren Kristallebenen als auch in dem durch Fourier-Transformation erhaltenen Beugungsbild zeigt.

Zum Vergleich ist im Folgenden eine ebenfalls im Bright Field Modus gemessene TEM-Aufnahme der s-Hämatit-Partikel gezeigt (s. Abb. 4.4).

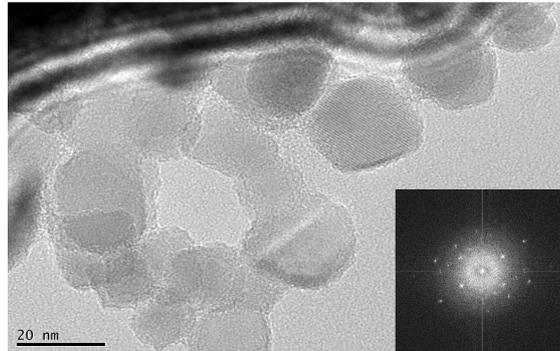


Abbildung 4.3: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der k-Hämatit-Partikel der Firma Io-LiTec, gemessen im Bright Field Modus. Der Einsatz rechts unten zeigt die über Fourier Transformation erhaltenen Beugungsreflexe des Kristallgitters.

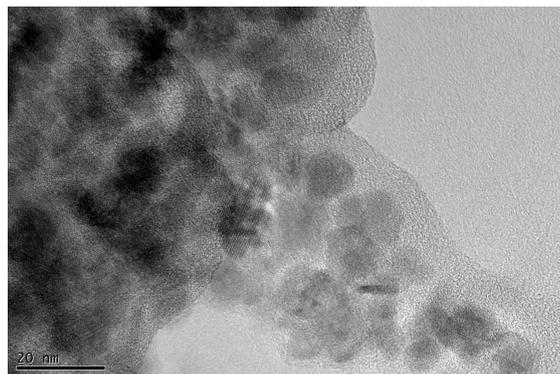


Abbildung 4.4: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der s-Hämatit-Partikel, gemessen im Bright Field Modus.

Auf den ersten Blick ist zu erkennen, dass die aus wässriger Lösung synthetisierten Partikel deutlich kleiner sind als die oben untersuchten kommerziellen Partikel. Die durchschnittliche Primärpartikelgröße beträgt hier etwa 12,5 nm. Damit werden die bei dieser Synthesemethode in der Literatur angegebenen 20-30 nm deutlich unterschritten [71].

Die erkennbaren Netzebenen der Partikel zeigen, dass diese weitgehend kristallin sind. Über das Verhältnis von kristallinem zu amorphem Anteil können die TEM Aufnahmen keinen Aufschluss geben.

Rasterelektronenmikroskopie

Eine genauere Größenbestimmung des Pulvers erlaubt die Rasterelektronenmikroskopie. Im Folgenden sind exemplarisch einige Aufnahmen der in dieser Arbeit verwendeten Materialien gezeigt.

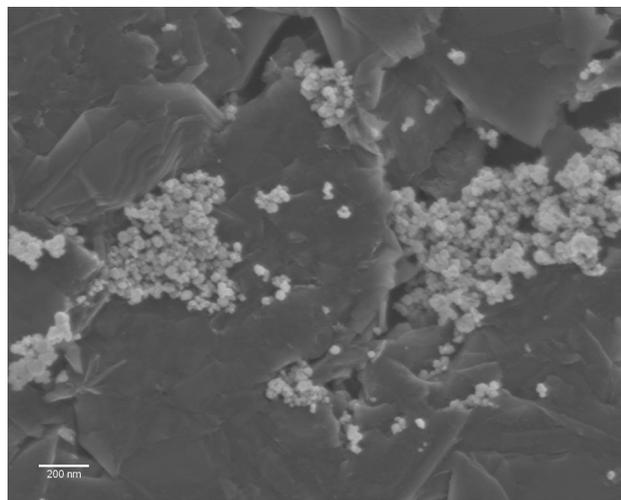


Abbildung 4.5: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Pulverprobe von k-Hämatit. Die Vergrößerung beträgt 50.000x, der Arbeitsabstand WD 3,1 mm.

Abbildung 4.5 zeigt k-Hämatit Pulver in 50.000-facher Vergrößerung. Die einzelnen Primärpartikel sind gut zu erkennen, die ermittelte Durchschnittsgröße der Teilchen liegt bei 33 nm. Bei näherer Betrachtung und nach Analyse der Verteilung wird deutlich, dass die Teilchen keine einheitliche Größe aufweisen sondern vielmehr eine breite Verteilung welche von etwa 15 nm bis hin zu etwa 54 nm reicht.

In Abbildung 4.6 ist eine Aufnahme des k-Magnetits bei 50.000-facher Vergrößerung dargestellt. Da Magnetit stark mit dem Elektronenstrahl wechselwirkt und die Probe sich elektrostatisch auflädt, ist eine gestochen scharfe Aufnahme nahezu unmöglich. Dies macht es schwierig, qualifizierte Aussagen über die Größe und Struktur der Teilchen zu machen.

Es lässt sich aber sagen, dass die Partikel in größeren Agglomeraten vorliegen, die Primärpartikel jedoch noch zu erkennen sind. Auch hier scheint eine breite Größenverteilung vorzuliegen, die aus den Bildern bestimmte Durchschnittsgröße der Teilchen liegt bei etwa 22 nm.

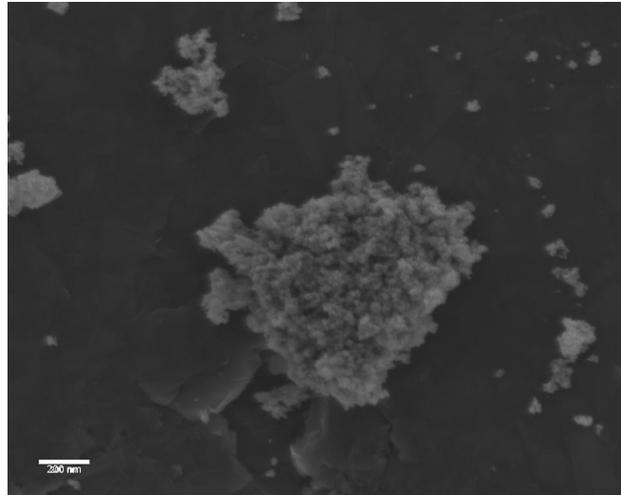


Abbildung 4.6: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Pulverprobe von k-Magnetit. Die Vergrößerung beträgt 50.000x, der Arbeitsabstand WD 3,0 mm.

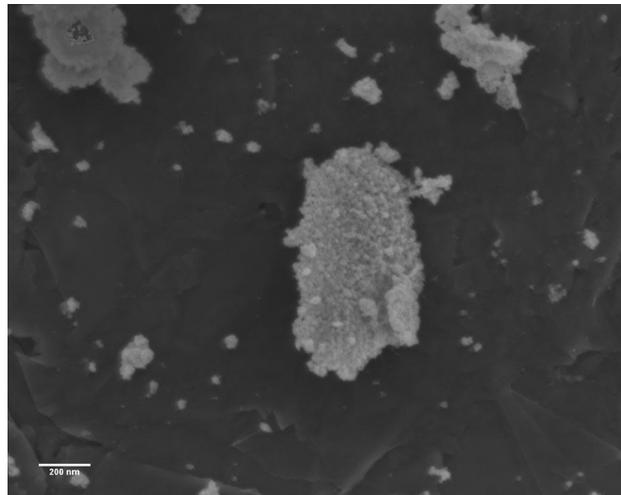


Abbildung 4.7: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Pulverprobe von s-Hämatit. Die Vergrößerung beträgt 50.000x, der Arbeitsabstand WD 3,0 mm.

Abbildung 4.7 zeigt die aus wässriger Lösung synthetisierten s-Hämatit Partikel. Die Primärpartikel sind klar erkennbar und von annähernd runder Form. Die Größenverteilung ist enger als für das zuvor gezeigte k-Hämatit sowie das k-Magnetit. Die aus den Bildern ermittelte durchschnittliche Teilchengröße liegt bei etwa 15 nm. Damit besitzt das s-Hämatit eine deutlich geringere Partikel-

größe als die anderen Materialien. Der ermittelte Wert entspricht in etwa der zuvor mittels TEM bestimmten Partikelgröße.

Baumanis et al. finden für das mit der gleichen Synthesemethode hergestellte s-Hämatit eine leicht höhere Primärpartikelgröße von 20-30 nm [82].

Die Ursache für diesen Unterschied ist in der leicht veränderten Trocknungsmethode zu sehen. Die Proben der kolloidalen Suspension wurden direkt im Anschluss an die Dialyse in flüssigem Stickstoff ausgefroren. Durch dieses sehr schnelle Verfahren bleibt die Konformation der kolloidalen Lösung erhalten. Eine Agglomeration der Partikel vor der eigentlichen Trocknung findet nicht statt. Auch die Alterung der Partikel wird dadurch unterbunden. Die aus den REM-Aufnahmen (vgl. Abb. 4.7) zu erkennende Konglomerat-Bildung der Partikel entsteht durch die Entstehung eines Aerogels bei der Trocknung. Die ursprüngliche Struktur der Lösung bleibt erhalten. Die Aerogele lassen sich durch einfaches Mörsern im Achat-Mörser leicht zu einem feinen Pulver verarbeiten.

Die im Vergleich zu s-Hämatit 8-fache Größe der k-Hämatit-Teilchen ist auch für die dunklere Farbschattierung der Partikel verantwortlich. Die größeren Partikel absorbieren mehr Licht (s. auch 4.1). Magnetit zeigt eine sehr dunkle, fast schwarze Färbung. Dies ist begründet in dem nahezu metallischen Charakter des Materials. Magnetit besitzt eine sehr geringe Bandlücke von 0,1-0,3 eV [32].

Absorptionsspektroskopie

Zur Bestimmung der Bandlücke der verwendeten Hämatit-Materialien wurde die UV-Vis-Spektroskopie angewendet. Dabei wurde das selbst hergestellte s-Hämatit aus kolloidaler Suspension im Absorptionsmodus gemessen, die k-Hämatit-Pulver dagegen wurden in diffuser Reflexion gemessen und die Bandlücke über die Kubelka-Munk Funktion bestimmt.

Abbildung 4.8 zeigt die UV-Vis-Spektren für s-Hämatit aus kolloidaler Lösung (links) als Auftragung der relativen Absorption gegen die Wellenlänge sowie für k-Hämatit (rechts), als Auftragung der Kubelka-Munk-Funktion $F(R)$ gegen die Energie. Das Absorptionsspektrum der kolloidalen Lösung aus s-Hämatit zeigt einen zunächst flachen, dann steileren Anstieg im Bereich der Bandlücke. Im Bereich zwischen 350 und 400 nm zeigt sich die auch in der Literatur beschriebene Schulter welche einem direkten Übergang entspricht [13].

Die Bestimmung der Bandlücke erfolgt über lineare Extrapolation der Steigung bis zum Schnittpunkt mit der Abszisse. Die Bandlücke von s-Hämatit kann mit 2,46 eV (503nm) angegeben werden. Das diffuse Reflexionsspektrum des k-Hämatits zeigt ebenfalls einen zunächst flachen, dann steilen Anstieg. Die über Extrapolation bestimmte Bandlücke ist lediglich 2,1 eV (590 nm) groß und damit deutlich kleiner als die Bandlücke des Hämatits. Diese Beobachtung deckt sich mit den vorhergehenden Größenbestimmungen via REM und TEM (k-Hämatit mit doppeltem Partikeldurchmesser im Vergleich zu s-Hämatit).

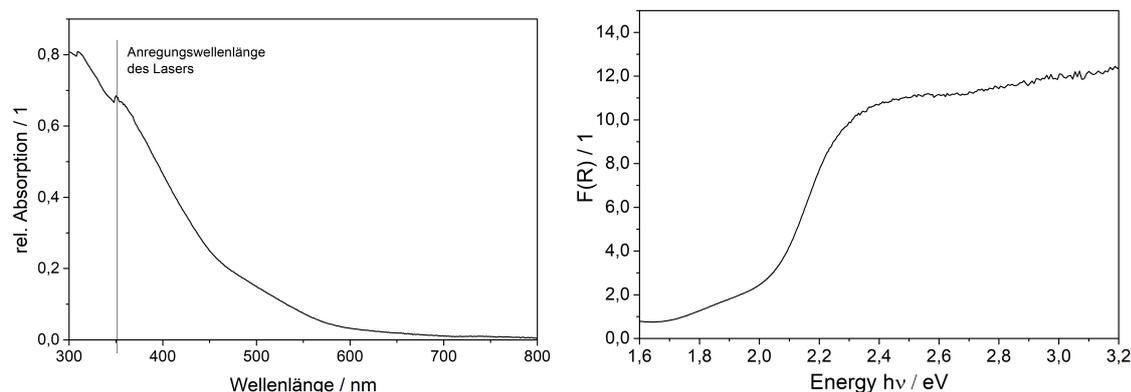


Abbildung 4.8: Links: UV-Vis Absorptionsspektrum für eine kolloidale Lösung von s-Hämatit. Aufgetragen ist die relative Absorption gegen die Wellenlänge. Die Anregungswellenlänge der Laserpulse ist als vertikale Linie indiziert. Rechts: UV-Vis Reflexionsspektrum für k-Hämatit Pulver, aufgetragen als Kubelka-Munk-Funktion gegen die Energie $h\nu$.

Die im Folgenden vorgestellten Lasermessungen nutzen eine Anregungswellenlänge von 351 nm. Diese Wellenlänge (im Spektrum markiert) ist energiereich genug, die Bandlückenenergie des indirekten Übergangs zu überwinden und auch den höherenergetischen direkten Übergang, im Spektrum durch eine Schulter repräsentiert, anzuregen. Reflexionsspektren des Magnetits wurden nicht aufgenommen, da Magnetit nahezu keine Reflexion zeigt und die Spektren daher keine Aussagekraft haben.

4.2 Laser Flash Photolyse Messungen an k-Hämatit

Im Folgenden werden die Messungen zur Transienten Absorption aus den Experimenten zur Laser Flash Photolyse vorgestellt. Die Wellenlänge des Lasers ist in Abb. 4.8 in Beziehung auf das UV-Vis-Spektrum des verwendeten Hämatits gesetzt und beträgt für alle folgenden Messergebnisse 351 nm. Die Pulsdauer ist durch das Gerät auf 20 ns festgelegt. Die Laserenergie wurde durch Aktinometrie, wie in Kapitel 3.6 beschrieben, bestimmt und für alle Messungen möglichst konstant bei 8 mJ/Puls gehalten (Der Laser selbst erlaubt nur die Kontrolle relativer Energien). Einzig die Untersuchungen zur Phasenumwandlung wurden bei maximaler Pulsenergie durchgeführt, um die Nachweisgrenze für die Diffraktometrie zu erreichen. Die so erhaltenen Transienten wurden jedoch nicht weitergehend ausgewertet und sind hier nicht gezeigt. Die Detektionswellenlänge konnte über den in Kapitel 3.5 beschriebenen Monochromator eingestellt werden. Um die Wellenlänge mit maximaler Intensität zu finden, wurden zunächst Transienten über den gesamten Analysebereich von 400-800 nm aufgenommen. Ein exemplarisches Spektrum ist in der folgenden Abbildung 4.9 gezeigt. Es handelt sich hierbei nicht um ein gemessenes Spektrum, sondern um die Rekonstruktion aus den gemessenen Transienten. Weitere Absorptionsspektren, sowie eine

detaillierte Erklärung des Rekonstruktionsprozesses finden sich weiter unten in diesem Kapitel.

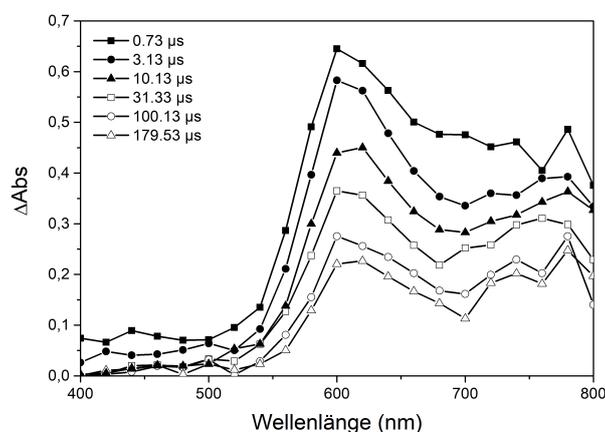


Abbildung 4.9: Transientes Reflexionsspektrum einer k-Hämatitprobe (Anregung bei 351 nm, Pulsenergie 8 mJ). Die Detektion der Transienten erfolgte für Wellenlängen von 400 bis 800 nm im Abstand von 10 nm. Dargestellt sind die Absorptionswerte zu verschiedenen Zeiten nach Eintreffen des Laserpulses.

Das Intensitätsmaximum des Spektrums ist zwischen 580 und 610 nm zu finden. Die im Folgenden gezeigten Transienten wurden in diesem Bereich detektiert, da die hohe Intensität die genaueste Interpretation zulässt. Transienten, welche bei anderen Wellenlängen aufgezeichnet wurden, sind separat gekennzeichnet.

Veränderungen der Probenoberfläche bei wiederholter Anregung

Abbildung 4.10 zeigt die zeitaufgelöste Detektion der diffusen Reflexion an k-Hämatit bei einer Wellenlänge von 610 nm. Es wurden 20 Messungen durchgeführt, die Probe wurde zwischen den Messungen nicht verändert. Die Aufnahme der Grundlinie erfolgte für 10 μ s vor Anregung durch den Laserpuls. Zu sehen ist ein sich innerhalb von wenigen Nanosekunden aufbauendes Signal, welches mit zunehmender Zeit kleiner wird, bis nach etwa 40 μ s ein Grundniveau erreicht wird, welches oberhalb der vor der Messung aufgenommenen Grundlinie liegt.

Es fällt sofort auf, dass die Anfangs-Intensität der Signale nicht reproduzierbar ist und mit zunehmender Anzahl der Messungen stark zurückgeht. Die Transiente der zweiten Messung erreicht nur etwa 60 % der Intensität der ersten Messung. Die Werte gehen kontinuierlich weiter zurück bis sie nach etwa 10 Messungen scheinbar konstant auf einem Niveau liegen, welches bei weniger als 40 % der ursprünglichen Intensität liegt.

Zur weitergehenden Charakterisierung der Transienten wird die sogenannte Halbwertszeit t_1 bestimmt, welche ein Maß für die Lebensdauer der erzeugten Ladungsträger ist. Diese entspricht dem beobachteten schnellen Abbau der Signale aus Abb. 4.10. Sie wird aus den normalisierten Daten bestimmt und bezeichnet die Zeit, nach der das Signal auf die Hälfte seines Anfangswertes zurückgegangen ist. Ein Vergleich der berechneten Werte wird nur für Messungen innerhalb

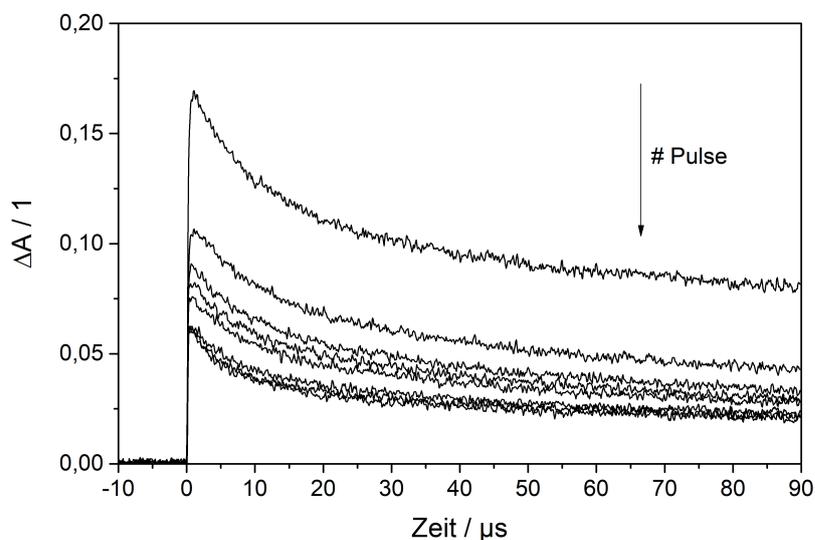


Abbildung 4.10: Transiente Reflexion einer k-Hämatit Probe unter atmosphärischen Bedingungen. Die Probe wurde mit insgesamt 20 Laserpulsen angeregt und nach jeder Anregung die bei 610 nm detektiert. Gezeigt sind die Transienten nach 1,2,3,4,5,10,15 sowie 20 Pulsen, die Messzeit betrug $90 \mu s$ bei einer Auflösung von $0,01 \mu s$.

einer Messreihe als gültig angesehen, um zufällige Effekte und Variationen des Ergebnisses auszuschließen. Die ermittelten Halbwertszeiten nach 1,2,3,4,5,10,15 sowie 20 Anregungen/Pulsen sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

Tabelle 4.1: Ermittelte Halbwertszeiten für k-Hämatit bei 610 nm nach mehrfacher Anregung mit Laserpulsen bei 351 nm. Die Pulse wurden nacheinander auf die selbe Probenstelle gerichtet: Die Auswertung erfolgte aus den normalisierten Kurven (0,1); die Halbwertszeit entspricht 50% der maximalen Intensität.

Pulsanzahl	$t_1 / \mu s$
1	34,7
2	35,5
3	18,74
4	13
5	15,9
10	10,8
15	8,8
20	15,8

Die Berechnung der Halbwertszeiten zeigt, dass die Kinetik der Signale mit zunehmender Anzahl der Anregungsvorgänge schneller verläuft. Dies ist, zusammen mit dem Rückgang der Signalintensitäten nach jedem weiteren Puls, ein deutlicher Hinweis auf eine Veränderung der Probenbeschaffenheit durch die Laseranregung. Tatsächlich zeigt eine optische Begutachtung der Probe nach der Messung eine deutliche Schwarzfärbung, wie sie in Abbildung 4.1 in Kapitel 4.1 bereits beschrieben wurde.

Aus Abbildung 4.10 wird weiterhin deutlich, dass die Intensität der Signale nicht bis auf die vorher bestimmte Grundlinie zurückgeht, sondern vielmehr nach etwa $40 \mu\text{s}$ ein neues konstantes Niveau erreicht.

Zur näheren Untersuchung der Kinetik der scheinbar konstanten Restabsorption wurde eine weitere Messung durchgeführt. Hierbei wurde die Messzeit um das fünffache verlängert. Die aufgenommene Transiente ist in Abbildung 4.11 gezeigt. Es ist deutlich zu sehen, dass auch nach $450 \mu\text{s}$ die ursprüngliche Grundlinie nicht erreicht wird.

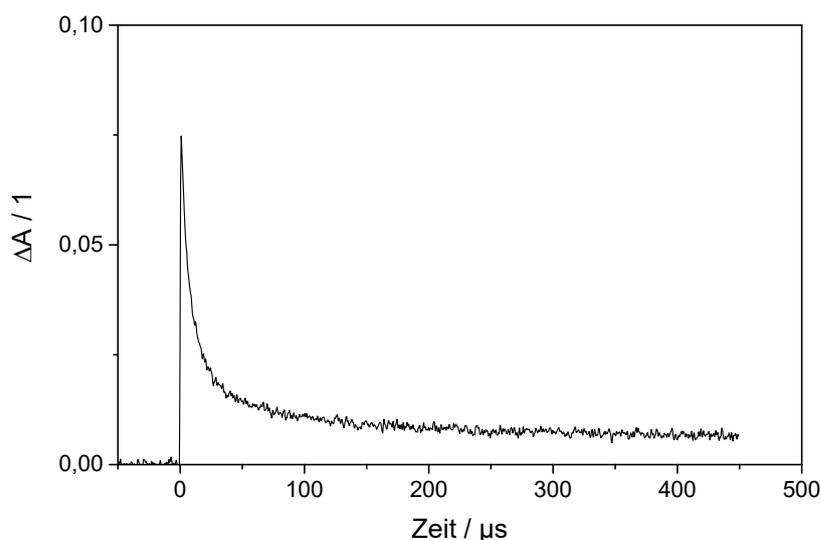


Abbildung 4.11: Transiente von k-Hämatit an Atmosphäre über eine Messzeit von $450 \mu\text{s}$. Die Detektion erfolgte bei einer Wellenlänge von 600 nm .

Dieses Phänomen wird auch bei der Untersuchung anderer Materialien wie TiO_2 oder NaTaO_3 beobachtet [73, 83] und im Allgemeinen als Hinweis für das Vorhandensein einer stabilen und langlebigen Spezies gesehen [84].

Das Auslaufen des Signals in ein konstantes Glied wäre demnach bedingt durch die immer noch vorhandenen Ladungsträger der vorhergehenden Messungen.

Als Folge dieser Beobachtungen werden die weitere Transienten mit einer verlängerten Messzeit von $180 \mu\text{s}$ aufgenommen, diese Zeit entspricht einem Kompromiss um den Verlust der Auflösung bei zu hoher Messzeit auszugleichen. Außerdem wurde für alle folgenden Messungen (sofern nicht explizit anders beschrieben) darauf geachtet, für jeden Puls eine frische Probe zu verwenden.

Variation der Gasumgebung

Da die umgebende Atmosphäre durch mögliche Adsorption (z.B. Wasser, Sauerstoff) von Spezies an der Halbleiter-Gas-Grenzfläche die Transienten beeinflussen kann, wurden Messungen unter verschiedenen Atmosphären durchgeführt. Das zu untersuchende k-Hämatit Pulver wurde vor der Messung in einer mit Septum-Kappe gasdicht verschlossenen Küvette für eine halbe Stunde mit trockenem Stickstoff und Argon, sowie über die Dauer von 20, 40 und 60 min mit Sauerstoff gespült und direkt anschließend im Laser vermessen.

Die gemessenen Transienten bei 610 nm sind in Abb. 4.12 gezeigt. Als Referenz dient jeweils eine Messung ohne vorherige Spülung; die Probesubstanz war normaler Labor-Atmosphäre ausgesetzt. Die Anregungswellenlänge betrug jeweils 351 nm bei konstanter Laserenergie.

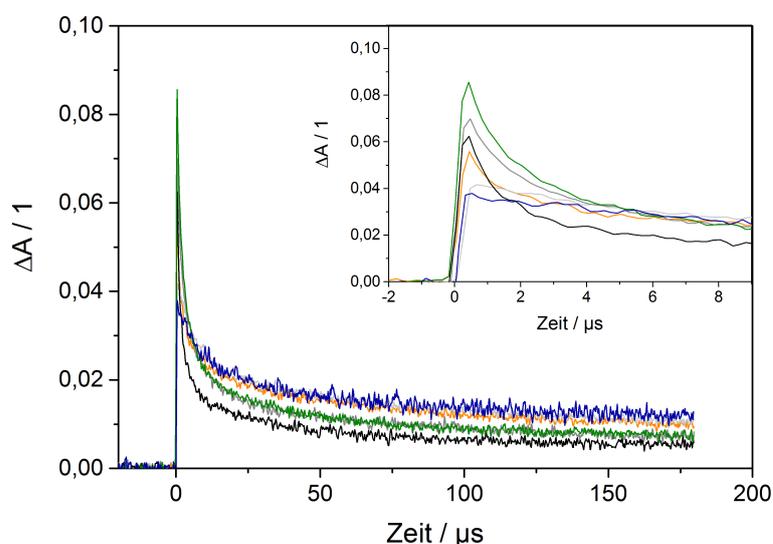


Abbildung 4.12: k-Hämatit Transienten in verschiedenen Gasumgebungen bei 610 nm . Referenz (orange), Stickstoff (hellgrau), Argon (blau). Die Dauer der Sauerstoff-Gasexposition vor der Messung betrug 20 min (grau), 40 min (schwarz) sowie 60 min (grün). Der Inset zeigt eine Vergrößerung der ersten 9 ns und dient der Verdeutlichung der Intensitätsunterschiede.

Deutliche Veränderungen durch die Wahl der Atmosphäre sind zu erkennen. Wird der Sauerstoffgehalt in der Umgebung der Probe erhöht, steigt damit die Intensität der Signale an. Unter Sauer-

stoffausschluss sind die Maxima der Transienten im Vergleich zur Referenz unter normaler Atmosphärenluft deutlich schwächer ausgeprägt.

Zur besseren Sichtbarkeit sind die Bereiche höchster Intensität noch einmal vergrößert dargestellt (s. Inset zu Abb. 4.12). Desweiteren scheint die Kinetik der Ladungsträger schneller zu verlaufen, je höher der Sauerstoffgehalt ist. Deutlich zu sehen ist dieser Unterschied, wenn die Werte normalisiert aufgetragen werden, wie in Abb. 4.13 zu sehen ist.

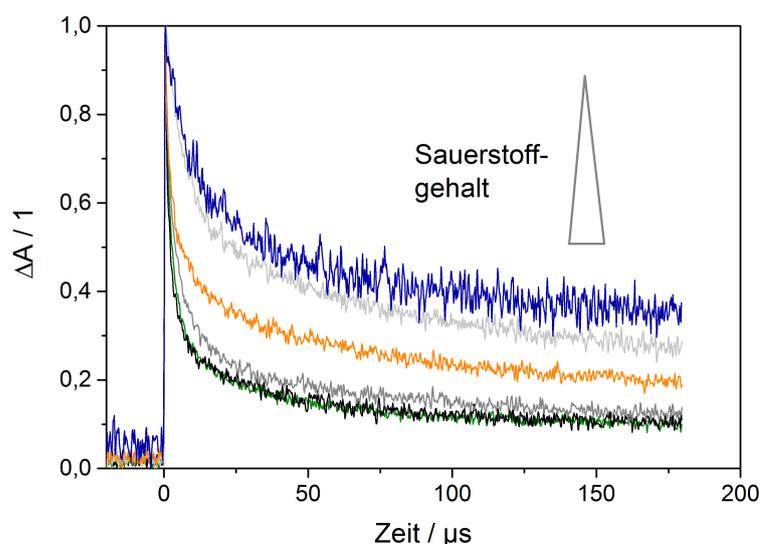


Abbildung 4.13: Normalisierte Transienten für k-Hämatit in verschiedenen Gasumgebungen bei 610 nm. Dabei nimmt der Sauerstoffgehalt im Probenraum von oben nach unten zu. Referenz (orange), Stickstoff (hellgrau), Argon (blau). Die Dauer der Sauerstoff-Gasexposition vor der Messung betrug 20 min (grau), 40 min (schwarz) sowie 60 min (grün).

Hier zeigen sich deutliche Unterschiede in der Kinetik. Je mehr Sauerstoff in der Umgebung der Probe vorhanden ist, desto schneller sinkt die Kurve auf ihr Grundniveau ab. Lediglich die Werte für 40 bzw. 60 min Sauerstoffexposition zeigen annähernd gleiche Kurvenverläufe, vermutlich wurde hier eine Sättigung erzielt. Deutlich zeigt sich also ein Zusammenhang zwischen der Sauerstoffkonzentration und der Kinetik der erzeugten Ladungsträger. Die aus den Kurven ermittelten Halbwertszeiten t_1 sind in Tabelle 4.2 aufgeführt.

Wie aus den Abbildungen oben zu erkennen ist, wird auch bei Messungen in Inert-Atmosphäre sowie unter variierender Sauerstoffkonzentration die ursprüngliche Grundlinie nicht wieder erreicht. Die Werte laufen auch hier in ein konstantes Niveau oberhalb des Ausgangswertes aus. Bei erhöhter Sauerstoffkonzentration liegt das Endniveau tiefer, erreicht aber auch bei Sättigung nicht die Nulllinie.

Tabelle 4.2: Ermittelte Halbwertszeiten für k-Hämatit bei 610 nm in verschiedenen Gasumgebungen.

Probe	$t_1/\mu s$
Argon	123,5
Stickstoff	22,60
Luft	5,04
Sauerstoff 20 min	3,80
Sauerstoff 40 min	2,15
Sauerstoff 60 min	2,72
Ozon	2,26
Kalziniert	1,94

Wie oben bereits beschrieben, scheint bei längerer Exposition mit Sauerstoff eine Sättigung einzutreten, da das Adsorptionsgleichgewicht erreicht ist. Um eine noch höhere Konzentration adsorbierter Moleküle an der Hämatit Oberfläche zu erreichen, kann das Gleichgewicht durch Druck- oder Konzentrationserhöhung verschoben werden. In der vorliegenden Arbeit wurde dies durch Begasung mit Ozon realisiert, das experimentelle Vorgehen ist in Kapitel 3.4 beschrieben. Das frisch hergestellte Ozon ist extrem reaktiv und zerfällt an der Hämatitoberfläche zu Sauerstoff, wie im Folgenden beschrieben.



Dies führt höchstwahrscheinlich zu einer Belegung weiterer freier Adsorptionsplätze an der Oberfläche. Eine Betrachtung der Natur dieser Adsorptionsplätze soll Gegenstand von Kapitel 5 sein. Die Detektion der Transienten des ozonbehandelten k-Hämatits bei 610 nm (Abb. 4.14) zeigt, dass die Zerfallszeit dem Trend der unter Sauerstoff-Begasung gemessenen Transienten folgt. Auch hier ist die Kinetik im Vergleich zur unbehandelten Probe unter atmosphärischen Bedingungen deutlich schneller. Bereits nach etwa $50 \mu s$ wird ein stabiles Niveau erreicht. auch liegt dieses Niveau in Relation zum Maximalwert deutlich niedriger als es für die unbehandelte Probe der Fall ist. Dies zeigt sich auch bei der Berechnung der Halbwertszeit t_1 , welche ebenfalls in Tabelle 4.2 aufgeführt ist. Sie liegt im gleichen Bereich wie die Werte für die mit Sauerstoff begaste Probe.

Offenbar führt die Adsorption von Sauerstoff zu einer Erhöhung der Rekombinationsrate der Ladungsträger. Diese Annahme lässt sich aufgrund der Tatsache ableiten, dass die Intensität der

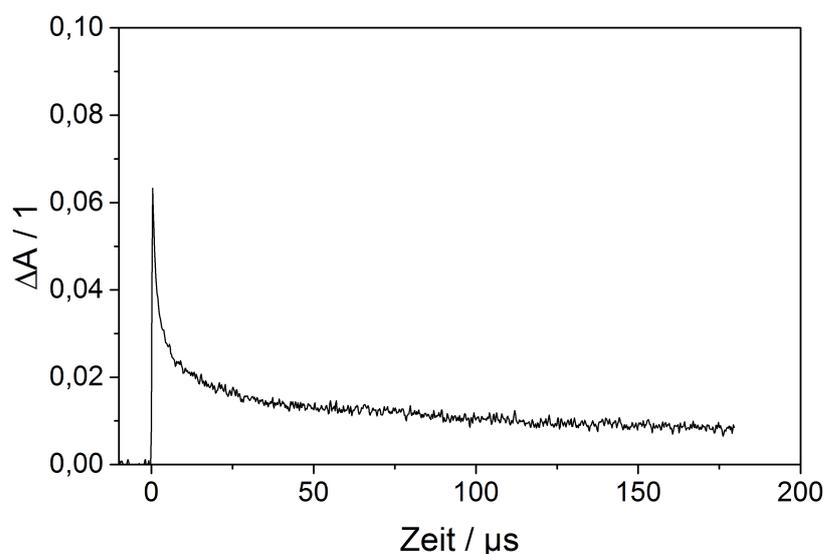


Abbildung 4.14: Transiente von k-Hämatit bei 610 nm, nach Behandlung mit Ozon über mehrere Stunden. Die Anregung erfolgte bei 351 nm, die Messzeit betrug 180 μs .

gemessenen Signale proportional zur Anzahl der Ladungsträger im System ist. Eine Betrachtung des Grundniveaus zeigt, dass auch hier am Ende der Messung eine Grundabsorption übrig bleibt. Diese ist allerdings in Relation zur Gesamtintensität der Kurve deutlich kleiner als beim unbehandelten Material.

Variation der Probenoberfläche

Ein ähnlicher Effekt auf die Kinetik der Rekombination der Ladungsträger wird auch beobachtet, wenn die Hämatit-Probe vor der Messung für eine Stunde bei 500°C kalziniert wird. Eine Kalzinierung soll lt. Pyeon *et al.* [85] im Allgemeinen den Effekt haben, dass Fehlstellen im Gitter ausgeheilt werden und damit die Kristallinität der Probe verbessert werden kann. Die Betrachtung der Transienten (s. Abb. 4.15) zeigt auch hier eine Erhöhung der Rekombinationsrate. Die ermittelte Halbwertszeit ist ebenfalls in Tabelle 4.2 aufgeführt. Die Halbwertszeiten liegen im Bereich der mit Ozon und Sauerstoffbegasung durchgeführten Messungen. Dieses Verhalten kann ein Hinweis auf einen Oberflächeneffekt sein, die Oberfläche wird also durch Hitzebehandlung/Sauerstoffbeigabe gleichermaßen verändert, was zu einer Veränderung der Kinetik führt. Auch bei der kalzinierten Probe ist die Ausbildung eines stabilen Niveaus zu sehen, welches sich bei etwa 20 % des Maximalwertes liegt.

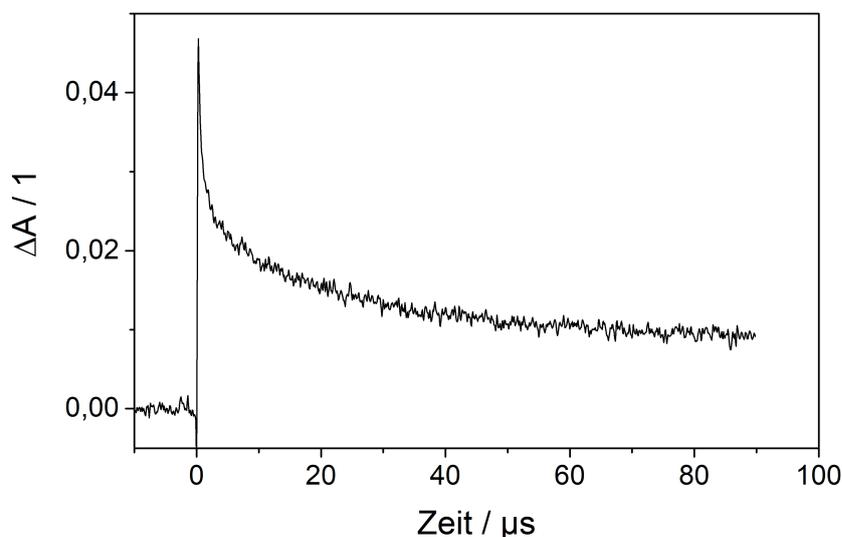


Abbildung 4.15: Transiente Absorption für kalziniertes k-Hämatit nach Anregung bei 351 nm und einer Laserenergie von 8 mJ/Puls, detektiert bei 600 nm.

Transienten bei unterschiedlichen Wellenlängen

Auf Basis der vorangegangenen Untersuchungen bei 600 bzw. 610 nm ergibt sich die Fragestellung, ob der Verlauf der Transienten bei anderen Wellenlängen in Bezug auf die Kinetik und das Erreichen eines stabilen Grundniveaus ähnlich verläuft. Aus diesem Grund wurden Transienten bei verschiedenen Wellenlängen im Bereich von 550 bis 850 nm aufgenommen. Messungen bei kleineren Wellenlängen waren nicht möglich, da ein Filter verwendet wurde um die Anregung der Probe durch das Analyselicht zu verhindern. Die Anregungswellenlänge des Lasers wurde weiterhin bei 351 nm belassen.

Weiterhin wurde, wie in Kapitel 3.5 bereits beschrieben, darauf geachtet, jede aufgenommene Transiente an einer frischen Probe durchzuführen. Diese Notwendigkeit ergibt sich aus den bereits oben beschriebenen Ergebnissen, s. Abb. 4.10. Exemplarisch sind die Transienten, aufgenommen bei 560, 600, 680 sowie 760 nm nach Anregung mit 351 nm, in Abbildung 4.16 gezeigt.

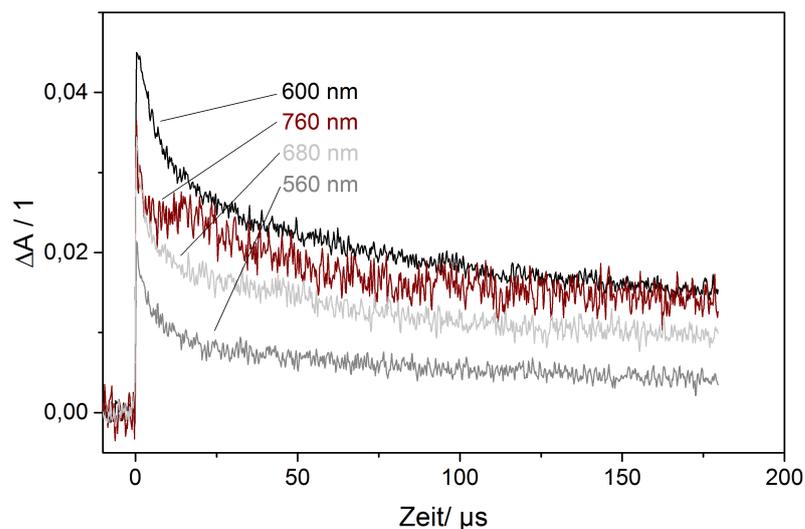


Abbildung 4.16: Transienten von k-Hämatit, detektiert bei 560, 600, 680 sowie 760 nm. Die Anregung erfolgte bei einer Wellenlänge von 351 nm, die Laserenergie betrug 8 mJ/Puls.

Werden die Transienten bei verschiedenen Wellenlängen miteinander verglichen, fällt auf, dass das Signal höchster Intensität bei einer Wellenlänge von 600 nm zu finden ist. Zu kleineren sowie größeren Wellenlängen hin nimmt die Intensität der Transienten rapide ab. Dabei scheint der Abfall zu 560 nm hin stärker ausgeprägt zu sein, hier ist die maximale Intensität im Vergleich zum Signal bei 600 nm um mehr als 50 % reduziert, während das Maximum bei 680 nm sowie 760 nm nur um etwa 30 % abnimmt.

Das stärkere Rauschen der Transienten zu höheren Wellenlängen hin ist dabei durch die niedrige Intensität des Analyselichtes und die nahezu erreichte Detektionsgrenze des Photomultipliers begründet. Die bei 760 nm aufgenommene Transiente (rot markiert) zeigt im Vergleich zu den Transienten der anderen Wellenlängen ein abweichendes Verhalten. Auch hier findet zunächst der Aufbau eines Maximums statt, welches sich sehr schnell wieder abbaut.

Nach etwa 20 μs zeigt sich jedoch erneut ein Anstieg der Werte, es bildet sich ein zweites Maximum, welches dann sehr langsam wieder abgebaut wird, bis die Kurve im Grundniveau ausläuft. Ein solcher Verlauf kann auf eine verzögert gebildete Ladungsträgerspezies hinweisen und soll in Kapitel 5 näher untersucht und der Versuch einer Erklärung unternommen werden. Die Detektion der Transienten bei verschiedenen Wellenlängen zeigt, dass in keinem der untersuchten Fälle die Nulllinie erreicht wird. Auch die weiterhin untersuchten, jedoch hier nicht gezeigten Wellenlängen zeigen jeweils die Ausbildung eines neuen stabilen Niveaus.

In Abbildung 4.17 sind die für ozonbehandeltes k-Hämatit gemessenen Transienten, detektiert bei verschiedenen Wellenlängen, graphisch dargestellt. Wie bereits weiter oben festgestellt verläuft

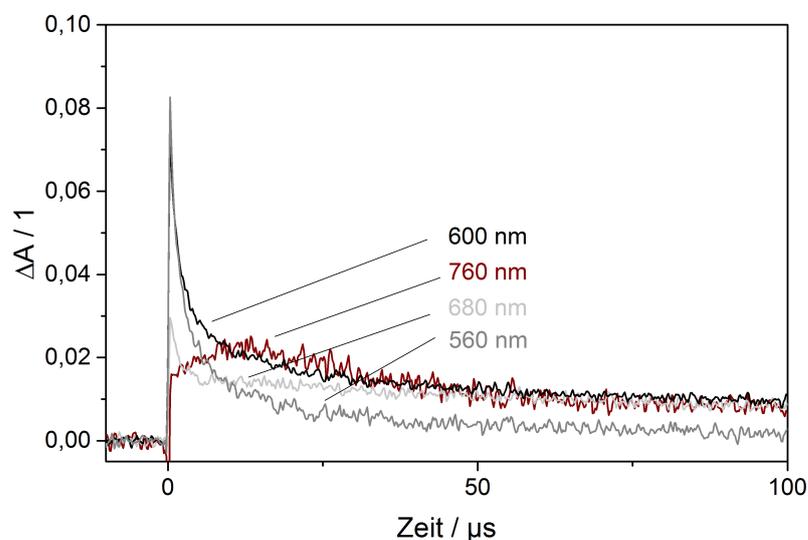


Abbildung 4.17: Transienten für ozonbehandeltes k-Hämatit, detektiert bei 560, 600, 680 sowie 760 nm. Die Anregung erfolgte bei einer Wellenlänge von 351 nm.

die Ladungsträger-Rekombination hier deutlich schneller; dies gilt für alle untersuchten Wellenlängen. Auch hier sei wieder die Transiente bei 760 nm hervorzuheben. Nach der Anregung erfolgt ein langsamer weiterer Aufbau des Signals, das Intensitätsmaximum wird erst nach ca. 20 μs erreicht, zu diesem Zeitpunkt sind die bei anderen Wellenlängen detektierten Transienten zum Teil schon in das stabile Grundniveau ausgelaufen. Im Unterschied zur unbehandelten Probe geht dem langsamen Aufbau kein schneller Prozess voraus. Auch diese Messung soll im nächsten Kapitel ausführlicher besprochen werden.

Rekonstruktion der Absorptionsspektren

Aus den gemessenen wellenlängenabhängigen Transienten lässt sich das Absorptionsspektrum des Materials rekonstruieren. Zur Verdeutlichung des Rekonstruktionsvorgangs ist im Folgenden (Abb. 4.18) ein dreidimensionales Diagramm der bei verschiedenen Wellenlängen gemessenen Transienten aufgeführt.

Auf der Ordinate sind wie gewohnt die Absorptionswerte aufgetragen, die zeitliche Abhängigkeit wird auf der Abszisse dargestellt. Zusätzlich ist hier jedoch die Abhängigkeit der Werte von der untersuchten Wellenlänge auf der Applikate aufgetragen. Bei konstanten Zeitwerten ergibt sich durch zweidimensionale Auftragung der Ordinate gegen die Applikate das Absorptionsspektrum des angeregten Materials. Dieses kann Aufschluss über die Natur der durch die Anregung entstandenen Ladungsträger geben.

Im Folgenden sind die Spektren der untersuchten k-Hämatit-Partikel zu verschiedenen Zeiten, repräsentiert in Abb. 4.18 durch t_1 - t_6 , nach dem Anregungsvorgang gezeigt (Abb. 4.19).

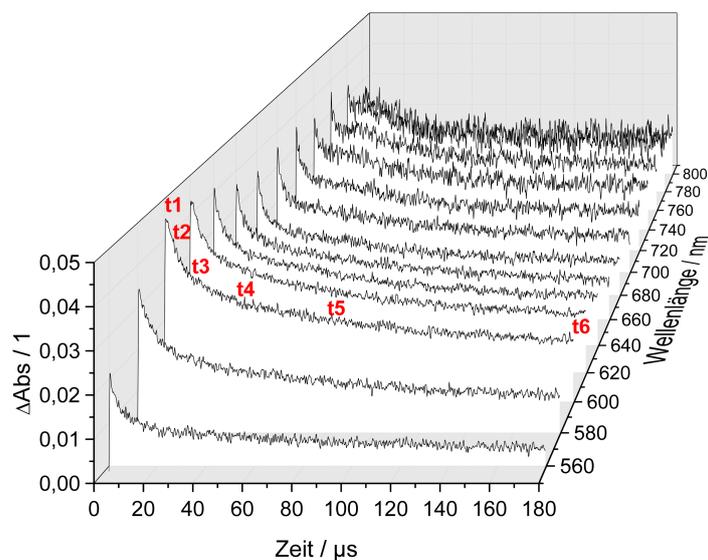


Abbildung 4.18: Dreidimensionale Auftragung der gemessenen Transienten für die Anregung von k-Hämatit bei 351 nm. Gezeigt sind die Absorptionswerte in Abhängigkeit von der Zeit (Abszisse), sowie in Abhängigkeit von der untersuchten Wellenlänge (Applikate). Durch rote Label markiert sind, exemplarisch für 600 nm, verschiedene Zeitwerte nach Auftreffen des Laserpulses (t1: 0,3 μs , t2: 3,3 μs , t3: 10,1 μs , t4: 32,0 μs , t5: 72,0 μs , t6: 179,3 μs)

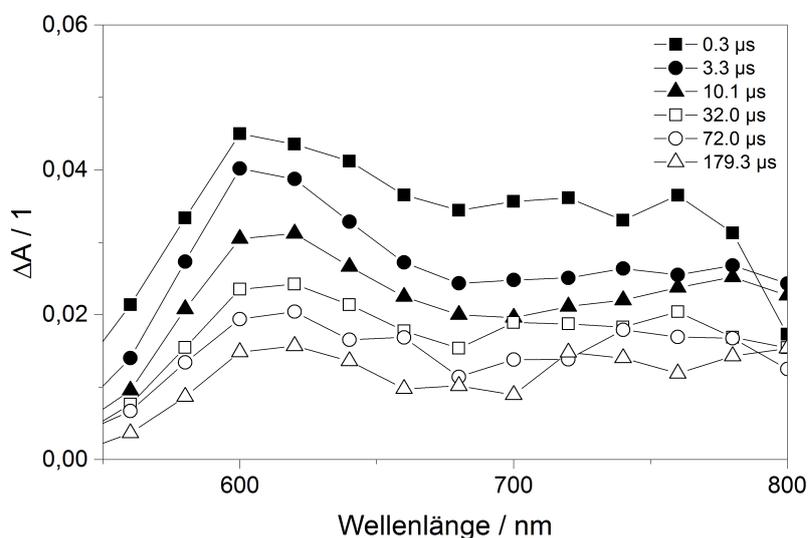


Abbildung 4.19: Rekonstruiertes Spektrum von unbehandeltem k-Hämatit, aufgenommen zu verschiedenen Zeiten nach Eintreffen des Laserpulses (351 nm). Dargestellt sind die Spektren bei 0,3 μs (gefüllte Quadrate), 3,3 μs (gefüllte Kreise), 10,1 μs (gefüllte Dreiecke), 32,0 μs (offene Quadrate), 72,0 μs (offene Kreise) sowie 179,3 μs (offene Dreiecke).

Deutlich ist ein Absorptionsmaximum um 600 nm zu erkennen. Zu niedrigeren Wellenlängen fallen die Werte steil ab, während das Spektrum im sichtbaren Bereich bis 800 nm in eine breite Flanke ausläuft. Die Werte nehmen dabei mit der Zeit ab, die Werte für 179,3 μs entsprechen dem neu entstandenen Grundniveau, welches bereits bei Vorstellung der Transienten besprochen wurde. Deutlich ist zu sehen, dass die Werte über den gesamten Wellenlängenbereich hinweg die Basislinie nicht wieder erreichen. Es bleibt immer eine gewisse Grundabsorption bestehen.

Bei genauerer Betrachtung fällt auf, dass die Absorption nicht über den gesamten Wellenlängenbereich gleichmäßig abnimmt. Es zeigt sich, dass die Absorption im Bereich zwischen 700 und 800 nm zunächst deutlich schneller abnimmt als für den Bereich des Maximums bei 600 nm. Die weitere Abnahme im Bereich um etwa 10 μs geschieht dann jedoch deutlich langsamer und im Randbereich des gemessenen Spektrums scheinen die Werte bei größerem Abstand zum Laserpuls sogar höher zu liegen als unmittelbar nach dem Beschuss. Diese Beobachtung stimmen mit dem bereits in Abbildung 4.16 gezeigten Verlauf der Transienten überein.

Die Abweichung der Transienten von einem einfachen abfallenden Verlauf lässt sich also nicht nur bei 760 nm beobachten sondern auch für den gesamten oberen Bereich des Spektrums ab etwa 700 nm. Bei 72 μs lassen sich so zwei voneinander getrennte Peaks unterscheiden, deren Maxima im Bereich von etwa 610 nm bzw. 750 nm liegen.

Der mögliche Einfluss der Gasatmosphäre auf das Gesamtspektrum soll mithilfe der im Folgenden aufgeführten Spektren betrachtet werden.

In Abb. 4.20 sind die die Spektren unter Variation der Gasatmosphäre wie bereits weiter oben beschrieben aufgeführt. Dabei wurde ein Zeitpunkt direkt nach Einwirkung des Laserpulses gewählt ($t = 0,3 \mu\text{s}$), da hier die Anzahl der erzeugten Ladungsträger am größten ist und als Folge die maximale Intensität erreicht wird.

Der bereits für die Transienten bei 610 nm festgestellte Trend setzt sich auch im gesamten Wellenlängenbereich fort. Eine Erhöhung der Sauerstoffkonzentration führt allgemein zu einer Erhöhung der Intensität der Signale. Dabei ist allerdings kein linearer Trend zu erkennen. Es lässt sich jedoch feststellen, dass auch für die unter erhöhter Sauerstoffkonzentration gemessenen Proben die Ausbildung eines Peaks im Bereich um 600 nm sowie einer breiten Schulter von 650 bis 800 nm zu beobachten ist. Dabei scheint der Peak um 600 nm ausgeprägter im Vergleich zur Schulter, wenn die Sauerstoffkonzentration erhöht wird.

Im Gegensatz dazu zeigen die Proben, welche unter Sauerstoffausschluss gemessen wurden, allgemein niedrigere Intensitäten. Auch der zuvor beobachtete Peak ist hier kaum ausgeprägt, er verschmilzt vielmehr direkt mit der Schulter und bildet eine breite Absorptionsbande im Bereich von 600 bis 800 nm. Dabei scheint es keine Rolle zu spielen, welches Inertgas für den Spülvorgang zur Entfernung des Sauerstoffs benutzt wurde. Die Werte sind nahezu identisch. Wie bereits weiter oben (s. Abb. 4.12 und 4.13) angedeutet, lässt sich feststellen, dass die Sauerstoffkonzentration

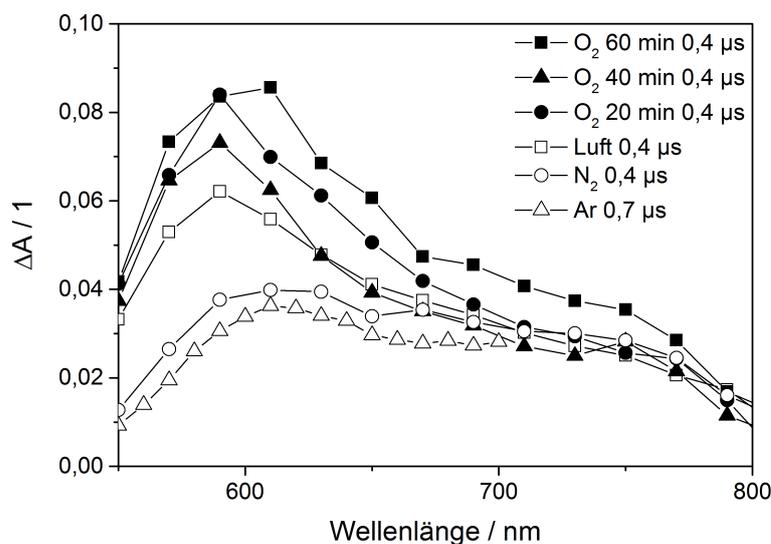


Abbildung 4.20: Spektren für k-Hämatit bei verschiedenen Atmosphären, aufgenommen $0,4 \mu\text{s}$ nach dem Laserpuls. Die Sauerstoff-Konzentration ist repräsentiert durch die Dauer der Exposition vor der Messung. Diese betrug 20 min (gefüllte Dreiecke), 40 min (gefüllte Kreise) sowie 60 min (gefüllte Quadrate). Weiterhin aufgeführt das Spektrum unter Stickstoff (offene Kreise), Argon (offene Dreiecke) sowie Luft als Referenz (offene Quadrate).

tration der umgebenden Atmosphäre direkte Auswirkung auf die Kinetik der Rekombination und die Identität der getrappten Ladungsträger hat.

Im Folgenden ist das äquivalente Spektrum für die mit Ozon behandelte Probe aufgeführt (Abb. 4.21). Im Vergleich zum unbehandelten Material und auch zu den in sauerstoffreicher Atmosphäre gemessenen Proben, zeigen sich signifikante Unterschiede.

Auch hier ist ein deutliches Maximum zu erkennen, dieses ist im Vergleich zu den Spektren aus Abbildung 4.20 leicht verschoben und liegt um 580 nm herum. Der hervorstechendste Unterschied liegt jedoch im Bereich der ausgeprägten Flanke von $600\text{-}800 \text{ nm}$. Diese ist vollständig verschwunden. Lediglich ab etwa 780 nm scheint es einen kleinen Anstieg zu geben, der sich in den infraroten Bereich fortsetzt. Messungen in diesem Bereich konnten jedoch aufgrund der Detektor-Spezifikationen nicht durchgeführt werden, somit konnte nicht geklärt werden, ob in diesem Bereich tatsächlich ein weiterer Peak zu finden ist.

Ein Blick auf die Zeiten, zu denen die Spektren aufgenommen wurden, zeigt einen im Vergleich zum unbehandelten Pulver stark beschleunigten Abbau der Signale. Nach knapp $16 \mu\text{s}$ ist bereits die stabile Grundabsorption erreicht. Der Vergleich der Spektren der ozonbehandelten Probe mit denen der Probe unter bloßer Sauerstoffexposition zeigt klar, dass der Effekt der Ozonbehandlung nicht ausschließlich darin liegt, die Sauerstoffkonzentration an der Probenoberfläche durch

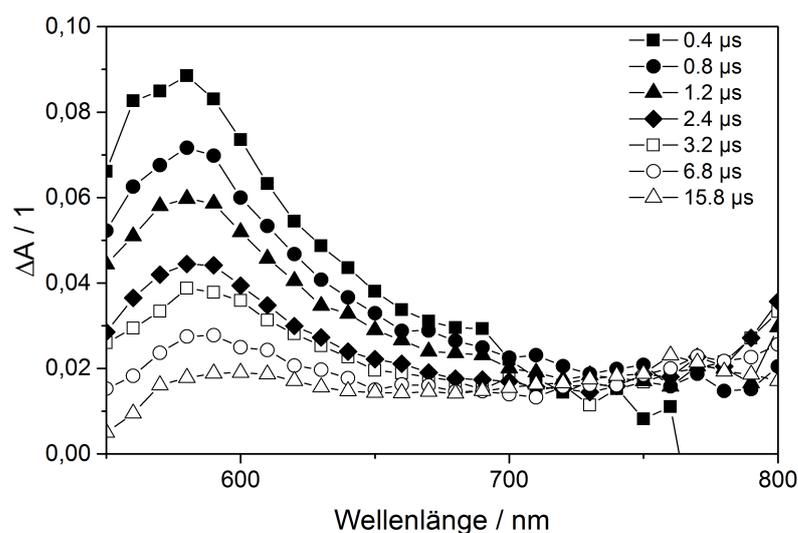


Abbildung 4.21: Rekonstruiertes Spektrum von ozonbehandeltem k-Hämatit, aufgenommen zu verschiedenen Zeiten nach Eintreffen des Laserpulses (351 nm). Dargestellt sind die Spektren bei 0,4 μs (gefüllte Quadrate), 0,8 μs (gefüllte Kreise), 1,2 μs (gefüllte Dreiecke), 2,4 μs (gefüllte Raute), 3,2 μs (offene Quadrate), 6,8 μs (offene Kreise) sowie 15,8 μs (offene Dreiecke).

Adsorptionsprozesse zu erhöhen, sondern das offenbar die Probenstruktur selbst durch das Ozon verändert wird. Sollte dies der Fall sein, müsste auch eine thermische Behandlung der Probe, wie weiter oben durch Kalzination geschehen, einen Effekt auf das Spektrum zeigen, da hier, wie bereits aus der Literatur bekannt, interne Restrukturierungen vorkommen können [86]. Zur Überprüfung der Annahme wurden wellenlängenabhängige Messungen an thermisch vorbehandelten k-Hämatit Proben durchgeführt.

Abbildung 4.22 zeigt das gemessene Spektrum einer bei 500 °C kalzinierten k-Hämatit Probe zu verschiedenen Zeiten nach Auftreffen des Laserpulses. Ein Vergleich mit den in Abb. 4.19 bis 4.21 gezeigten Spektren zeigt, dass der Verlauf der Werte ähnlich dem der Proben unter Sauerstoff Begasung ist. Die Flanke des Spektrums im Bereich höherer Wellenlängen ist nicht so ausgeprägt wie für die unbehandelte Probe, jedoch ist auch kein vollständiges Verschwinden zu beobachten wie es für die ozonbehandelte Probe der Fall ist. Eine Veränderung der Probenoberfläche kann somit nicht bewiesen, jedoch auch nicht definitiv ausgeschlossen werden.

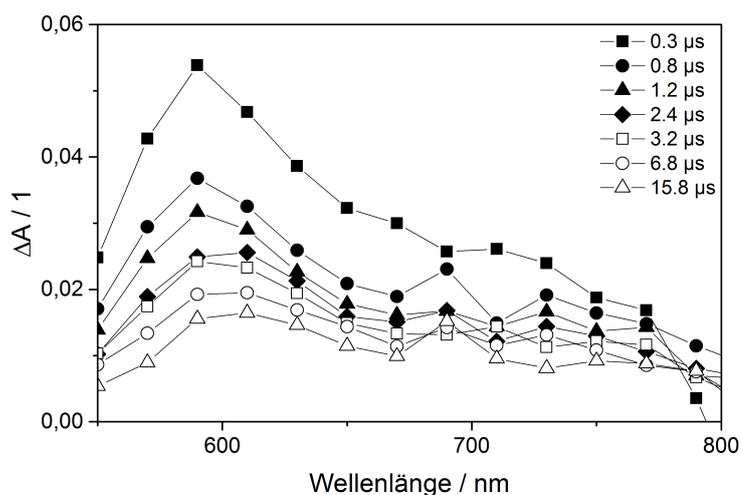


Abbildung 4.22: Rekonstruiertes Spektrum von thermisch vorbehandeltem k-Hämatit, aufgenommen zu verschiedenen Zeiten nach Eintreffen des Laserpulses (351 nm). Dargestellt sind die Spektren bei $0,3 \mu\text{s}$ (gefüllte Quadrate), $0,8 \mu\text{s}$ (gefüllte Kreise), $1,2 \mu\text{s}$ (gefüllte Dreiecke), $2,4 \mu\text{s}$ (gefüllte Raute), $3,2 \mu\text{s}$ (offene Quadrate), $6,8 \mu\text{s}$ (offene Kreise) sowie $15,8 \mu\text{s}$ (offene Dreiecke).

4.3 Laser Flash Photolyse Messungen an s-Hämatit

Um auszuschließen, dass das Erreichen eines stabilen Niveaus oberhalb der ursprünglichen Grundlinie auf eine Materialeigenschaft der kommerziell erworbenen Hämatitpartikel zurückzuführen ist, wurden die Messungen sowohl für das unbehandelte als auch für das ozonbehandelte Material unter Verwendung der nach Kapitel 3.2 hergestellten s-Hämatit-Partikel wiederholt. Die erhaltenen Transienten bei 600 nm sind in Abbildung 4.23 dargestellt.

Tabelle 4.3: Ermittelte Halbwertszeiten für s-Hämatit bei 600 nm, Vergleich von unbehandelter sowie ozonbehandelter Probe.

Probe	$t_1/\mu\text{s}$
Luft	6,28
Ozon	2,12

Der bereits für k-Hämatit festgestellte kinetische Trend bei der Behandlung mit Ozon kann auch für das s- Fe_2O_3 bestätigt werden. Der Abbau erfolgt bei der ozonbehandelten Probe schneller als beim unbehandelten Material. Allerdings ist der Unterschied nicht so stark ausgeprägt wie für das

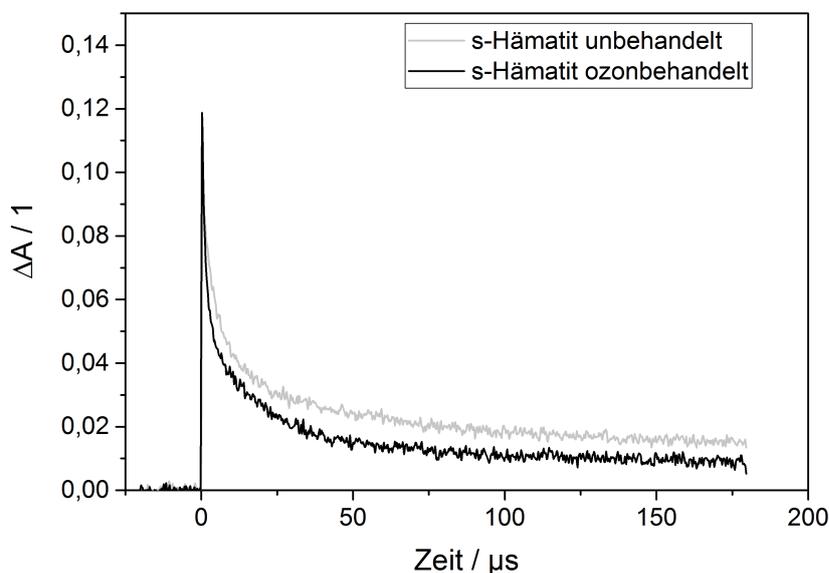


Abbildung 4.23: Transiente Absorption einer unbehandelten (grau) sowie einer ozonbehandelten (schwarz) s-Hämatit-Probe, aufgenommen bei 600 nm. Die Anregung erfolgte bei 351 nm.

kommerziell erhaltene Pulver. Dies zeigt sich auch in der Betrachtung der Halbwertszeiten, wie Tabelle 4.3 ausführt.

Die folgenden Abbildungen zeigen ausgewählte Transienten aufgenommen bei verschiedenen Wellenlängen (s. Abb. 4.24 sowie 4.25).

Im Vergleich zu den Ergebnissen des kommerziellen Materials, zeigt sich ein leicht anderes Verhalten für die Transienten, welche bei 760 bzw. 770 nm detektiert wurden. Für das unbehandelte s-Hämatit zeigt sich zunächst ein normaler Verlauf, das Signal baut sich sehr schnell auf und fällt dann wieder ab. Im Unterschied zu den Transienten bei anderen Wellenlängen scheint das Signal nach dem ersten Abbau jedoch kein stabiles oder leicht fallendes Grundniveau auszubilden sondern im Gegenteil ab etwa 25 μs zum Ende hin sogar leicht anzusteigen. Dieser Effekt ist jedoch aufgrund des Grundrauschens nicht als gesichert anzunehmen.

Für das ozonbehandelte s-Hämatit Pulver zeigt sich wie auch für das ozonbehandelte k-Hämatit eine deutliche Steigerung der Kinetik, die für alle gemessenen Wellenlängen gleichermaßen festzustellen ist. Auch hier zeigt die Kurve bei 760 nm einen abweichenden Verlauf. Wie schon für k-Hämatit ist beim s-Hämatit ein verzögerter Aufbau des Signals zu beobachten. Nachdem das sich spät entwickelnde Maximum der Kurve durchlaufen ist und die Werte wieder abnehmen, zeigt sich hier jedoch vergleichbar zum unbehandelten s-Hämatit Material ein zweiter leichter Aufbau, die Werte scheinen zunächst wieder anzusteigen, bevor sich ein stabiles Niveau ausbildet. Dieser zweite Anstieg beginnt bei etwa 30 μs und läuft nach etwa 50 μs in das stabile Grundniveau aus.

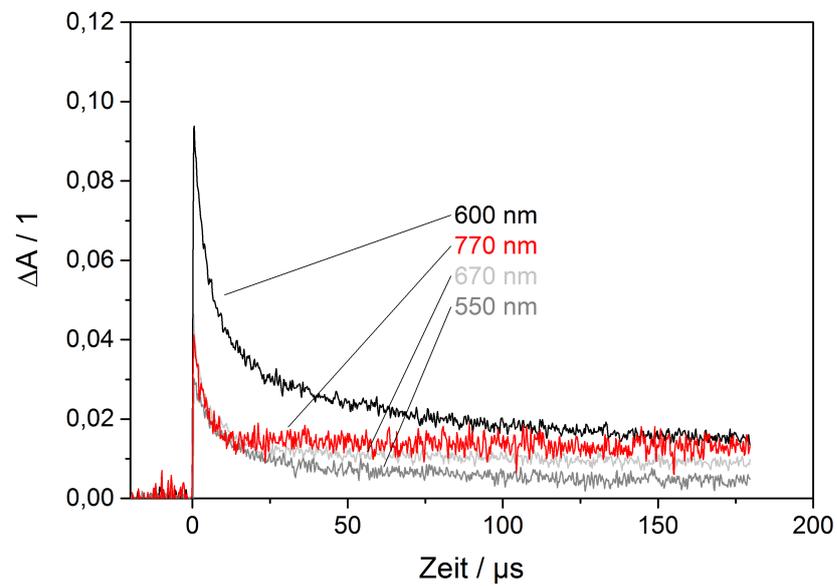


Abbildung 4.24: Transiente Absorption für unbehandeltes s-Hämatit, detektiert bei verschiedenen Wellenlängen

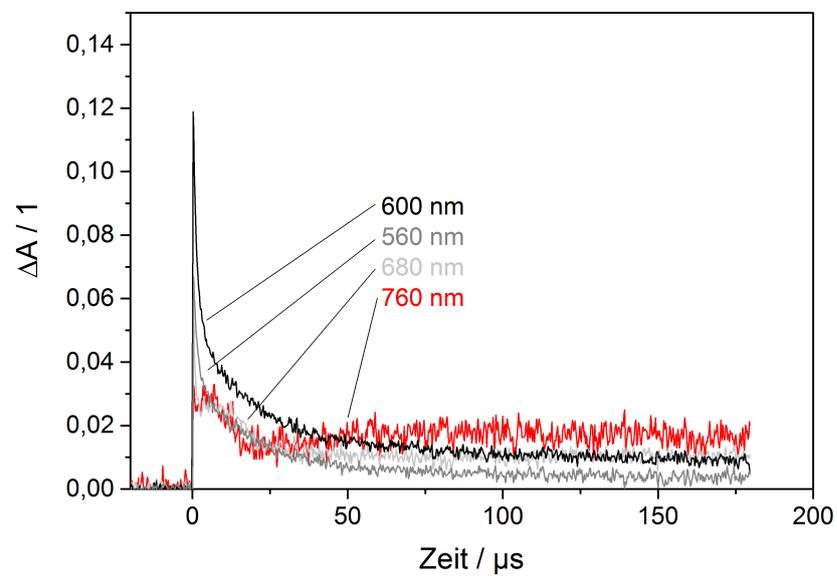


Abbildung 4.25: Transiente Absorption für ozonbehandeltes s-Hämatit, detektiert bei verschiedenen Wellenlängen

Die Transienten für s-Hämatit gemessen in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt der umgebenden Atmosphäre zeigen einen vergleichbaren Trend. Sie sind hier nicht gesondert aufgeführt.

Das weiter oben beschriebene Verhalten für k-Hämatit bei der Behandlung mit Ozon lässt sich auch auf das s-Hämatit Material übertragen, wie Abb. 4.26 zeigt. Links gezeigt sind die Spektren für das unbehandelte Material, aufgetragen für verschiedene Zeiten nach dem Laserpuls. Rechts die entsprechenden Werte für das ozonbehandelte Material. Deutlich ist auch hier das Verschwinden der breiten Absorptionsbande zwischen 650 und 800 nm zu erkennen. Auch die im Vergleich zum unbehandelten Material deutlich erhöhte Kinetik ist gut zu erkennen.

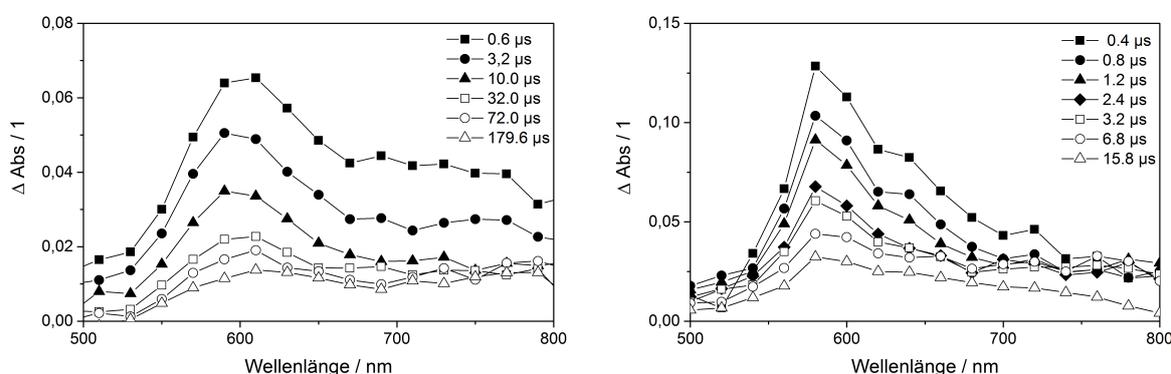


Abbildung 4.26: Rekonstruierte Spektren von unbehandeltem (links) sowie ozonbehandeltem (rechts) s-Hämatit, aufgenommen zu verschiedenen Zeiten nach Eintreffen des Laserpulses (351 nm). Dargestellt sind die Spektren bei 0,6 bzw. 0,4 μs (gefüllte Quadrate), 3,2 bzw. 0,8 μs (gefüllte Kreise), 10,0 bzw. 1,2 μs (gefüllte Dreiecke), 2,4 μs (gefüllte Raute, nur rechts), 32,0 bzw. 3,2 μs (offene Quadrate), 72,0 bzw. 6,8 μs (offene Kreise) sowie 179,6 bzw. 15,8 μs (offene Dreiecke).

Zusammenfassend zeigt sich keine signifikante Abweichung, die Beobachtungen für das k-Hämatit finden sich auch für das s-Hämatit wieder, Einflüsse wie beispielsweise unterschiedliche Herstellungsmethoden sind nicht vorhanden. Leichte Unterschiede können vermutlich auf die unterschiedliche Größe der Partikel (k-Hämatit » s-Hämatit) und die damit einhergehende größere Oberfläche im Verhältnis zum Volumenzurückführen.

4.4 Röntgendiffraktometrische Messungen an Hämatit und Magnetit

Die in Abbildung 4.27 und 4.28 gezeigten Röntgendiffraktogramme der verwendeten Hämatit-Pulver bestätigen, dass es sich in beiden Fällen um reines Hämatit handelt. Die Anwesenheit von Nebenphasen kann ausgeschlossen werden. Aufgrund der geringen Partikelgröße sind die Reflexe leicht verbreitert.

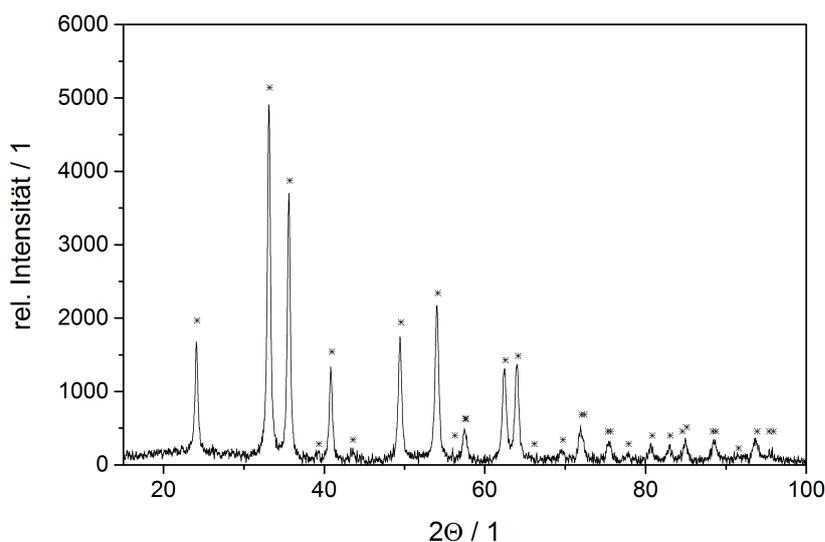


Abbildung 4.27: Röntgendiffraktogramm des verwendeten k-Hämatits der Firma IoLiTec. Literaturdaten für Hämatit (Sternchen) entnommen aus [87]

Die röntgendiffraktometrische Messung von k-Magnetit (Abb. 4.29) zeigt ebenfalls, dass es sich um die reine Magnetitphase ohne Verunreinigungen handelt. Auch hier sind die Reflexe aufgrund der geringen Größe der Kristallite leicht verbreitert.

Wird eine Probe des Hämatit Pulvers im Laser vermessen, kann festgestellt werden, dass die Signale nicht reproduzierbar sind (s. Kapitel 4.2). Bei genauerer Betrachtung der bestrahlten Stelle kann eine deutliche optische Veränderung der Probe festgestellt werden (s. Abb. 4.1 in Kapitel 4.2). Zur weiteren Untersuchung wurde k-Hämatit als Schicht auf Glas aufgebracht (s. Kapitel 3.3 und vor sowie nach Bestrahlung im Laser ein Röntgendiffraktogramm aufgenommen. Die erhaltenen Diffraktogramme sind in Abbildung 4.30 gezeigt.

Vor der Bestrahlung im Laser enthält die Probe als einzige Phase Hämatit (unteres Diffraktogramm). Nachdem die Probe mehreren Laserpulsen ausgesetzt wurde, zeigen sich im Diffraktogramm weitere Reflexe (obere Grafik). Diese können Magnetit als weiterer Phase zugeordnet

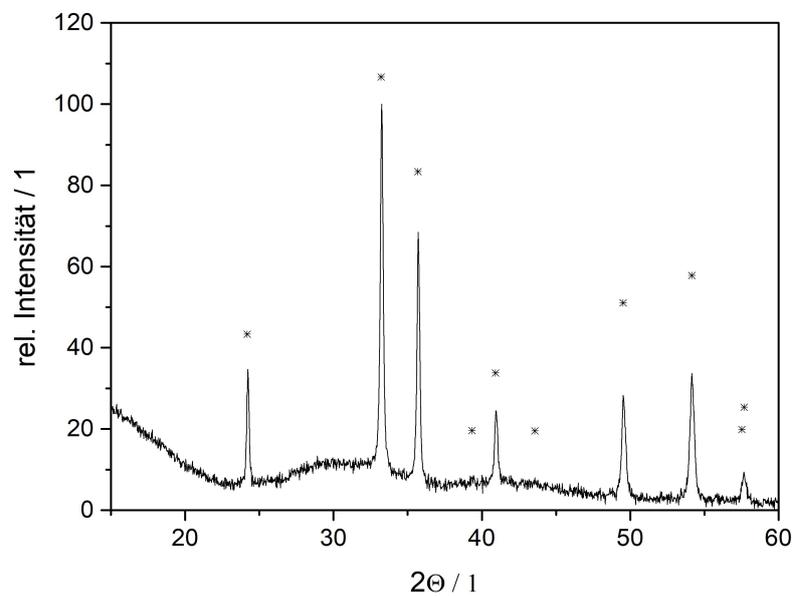


Abbildung 4.28: Röntgendiffraktogramm des verwendeten s-Hämatits der Firma IoLiTec. Literaturdaten für Hämatit (Sternchen) entnommen aus [87]

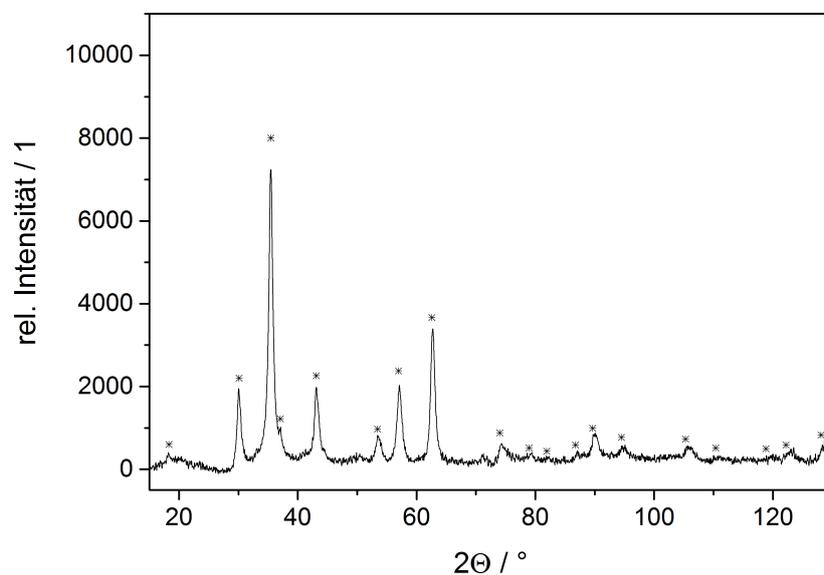


Abbildung 4.29: Röntgendiffraktogramm des verwendeten k-Magnetits der Firma IoLiTec. Literaturdaten für Magnetit (Sternchen) entnommen aus [88]

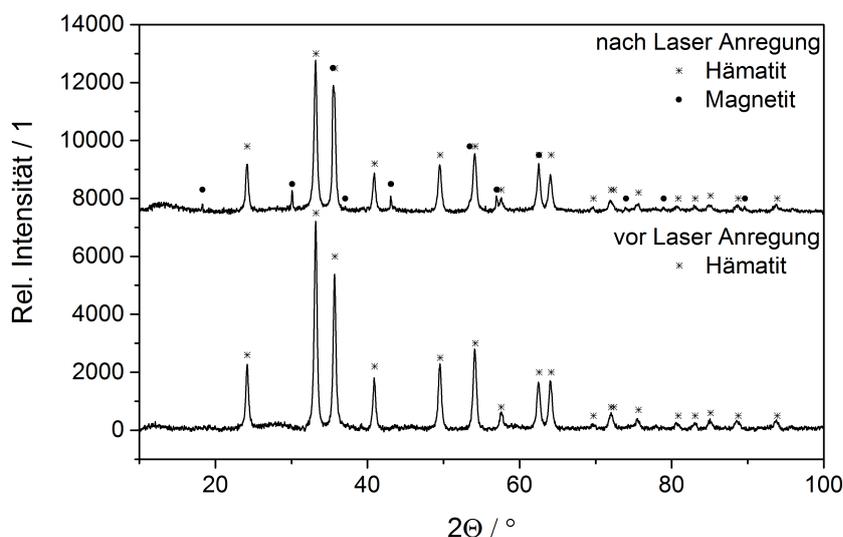


Abbildung 4.30: XRD einer pulsbestrahlten Schicht von Hämatit. Deutlich zu erkennen die partielle Phasenumwandlung zu Magnetit nach der Laser Anregung. Referenz: Hämatit [87], Magnetit [88]

werden. Dabei handelt es sich um eine neue Modifikation des Eisenoxids, welche eine inverse Spinell-Struktur besitzt und schwarz-metallisch gefärbt ist. Durch die hochenergetischen, sehr kurzen Laserpulse wird die Probenoberfläche irreversibel verändert, es kommt zu einer laserinduzierten Rekonstruktion der Probenoberfläche und damit zu einer Phasenumwandlung. Diese kann sowohl thermisch als auch photochemisch induziert sein und soll in Kapitel 4.5 näher untersucht werden.

4.5 Thermogravimetrische Messungen an Hämatit

Für ein besseres Verständnis der in Kapitel 4.4 untersuchten Phasenumwandlung infolge der Lasereinwirkung wurden thermogravimetrische Messungen durchgeführt. Dabei wurden sowohl die unbehandelten wie auch die behandelten k-Hämatit Proben im Temperaturbereich von 25°C bis 1000°C untersucht. Zusätzlich zur Masseänderung wurde die Wärmeänderung der Probe überwacht. Die Ergebnisse für beide Proben sind in Abbildung 4.31 gezeigt.

Wie im Diagramm zu sehen, beträgt der Gesamtmasseverlust der Proben nur etwa 4 % für die unbehandelte Probe beziehungsweise etwa 10 % für die behandelte Probe. Diese vergleichsweise geringen Werte sind typisch für oxidische Verbindungen. Die thermogravimetrische Analyse zeigt einen ersten Masseverlust zwischen 25°C und 100°C. Dieser beträgt für das unbehandelte Hämatit etwa 1,4 %. Für die ozonbehandelte Probe beträgt der Masseverlust mit knapp 6% etwa das

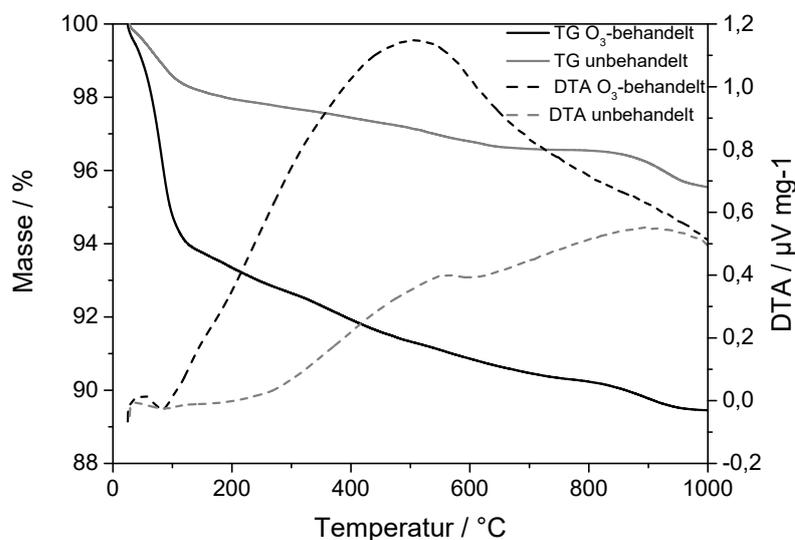


Abbildung 4.31: Thermogravimetrische Analyse eines unbehandelten (grau, durchgezogene Linie) sowie eines mit Ozon behandelten (schwarz, durchgezogene Linie) Hämatitpulvers. Zusätzlich aufgetragen sind die Ergebnisse der differentiellen Thermoanalyse (gestrichelte Linie) auf der rechten Ordinate.

Dreifache und lässt sich in zwei ineinander übergehende Stufen aufteilen, von denen die erste bis zu einer Temperatur von ungefähr 60°C verläuft. Ein Masseverlust in diesem Temperaturbereich ist im Allgemeinen auf schwach adsorbierte Moleküle wie Wasser zurückzuführen. Da der zwei-stufige Prozess bei der mit Ozon behandelten Probe auftritt, kann vermutet werden, dass es sich hierbei nicht nur um Wassermoleküle sondern auch um adsorbierten, lose gebundenen Sauerstoff handelt, welcher aus dem Zerfall des Ozons an der Oberfläche stammt.

Zwischen 100°C und 800-850°C nimmt die Masse der ozonbehandelten k-Hämatit-Probe um weitere 4 % ab, bei der unbehandelten Probe beträgt die Änderung nur knapp 1 %. Diese schwache Abnahme lässt sich ohne weitere Daten nicht genauer zuordnen. Eine zweite Stufe ist ab 950°C zu sehen, hier ist ein weiterer Masseverlust von etwa 1% zu erkennen. Dieser ist beim unbehandelten Pulver etwas stärker ausgeprägt.

Auf der rechten Ordinate in Abbildung 4.31 sind die Ergebnisse der differentiellen Thermoanalyse aufgetragen. Diese gibt Aufschluss über endotherme (Minima) sowie exotherme (Maxima) Vorgänge innerhalb der Probe, welche nicht notwendigerweise auch mit einem Masseverlust einhergehen müssen. Grund dafür können beispielsweise interne Phasenumwandlungen oder Schmelzvorgänge sein. Im Bereich bis 100°C zeigt sich für die ozonbehandelte Probe (schwarze gestrichelte Linie) ein kleiner exothermer Peak, dieser ist bei der unbehandelten Probe deutlich weniger ausgeprägt. Auch im weiteren Verlauf zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen behandeltem und

nicht behandeltem Pulver. Für die unbehandelte Probe zeigt sich ein stetiger Anstieg über den gesamten Temperaturbereich, mit schwach ausgeprägten Maxima bei 550°C sowie 900°C. Die ozonbehandelte Probe hingegen zeigt einen sehr breiten stark ausgeprägten Peak mit einem Maximum bei 550°C. Im Bereich um 900°C befindet sich kein weiteres Maximum, lediglich eine leichte Schulter in der abfallenden Flanke des exothermen Peaks ist zu erkennen.

Im Folgenden gezeigt sind die XRD Diffraktogramme des behandelten (Abb. 4.32) sowie des unbehandelten (Abb. 4.33) k-Hämatit Pulvers vor und nach der thermogravimetrischen Analyse.

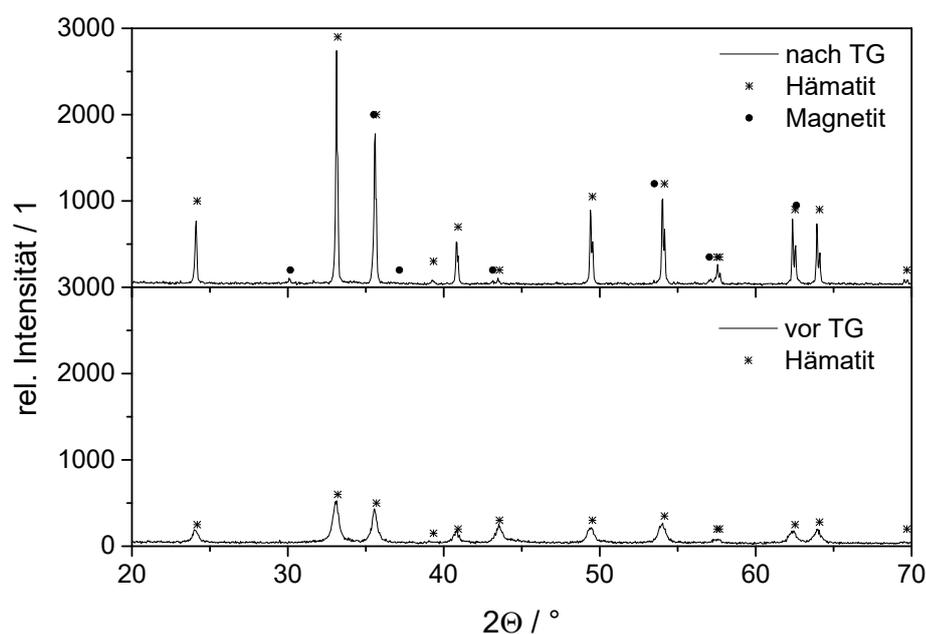


Abbildung 4.32: Pulverdiffraktogramm des mit Ozon behandelten Hämatitpulvers vor Beginn (unten) und nach Ende (oben) der thermogravimetrischen Analyse. Literaturdaten: Hämatit (Sternchen) [89], Magnetit (Kreise) [90].

Ein Vergleich beider Pulver vor Beginn der Analyse zeigt, dass es sich in beiden Fällen um reines Hämatit handelt. Orientierung und Kristallinität scheinen sich durch die Ozonbehandlung nicht verändert zu haben, lediglich die 202-Ebene liegt statistisch häufiger vor, was sich an dem im Vergleich größeren Reflex bei 43 °2 θ ablesen lässt (Simulation über Diamond XRD aus [89]).

Der obere Teil beider Abbildungen zeigt das Diffraktogramm des jeweiligen Pulvers nach der thermischen Analyse. Das Material wurde dabei auf eine Temperatur von 1000°C gebracht. Deutlich ist die Veränderung der Probe zu erkennen. Zum einen sind die Reflexe in beiden Fällen schärfer geworden, was auf eine gestiegene Kristallinität und damit einhergehend eine höhere Partikelgröße hindeutet. Zum Anderen ist zu erkennen, dass zusätzliche Reflexe hinzugekommen sind. Diese

lassen sich dem Fe_3O_4 oder auch Magnetit zuordnen, welches offensichtlich durch die Temperaturbehandlung entstanden ist. Der Anteil des Magnetits am Gesamtsystem ist sehr gering, was durch die geringe Ausprägung der Reflexe verdeutlicht wird. Zwischen der unbehandelten und der mit Ozon vorbehandelten Probe ist in den Diffraktogrammen kein Unterschied erkennbar.

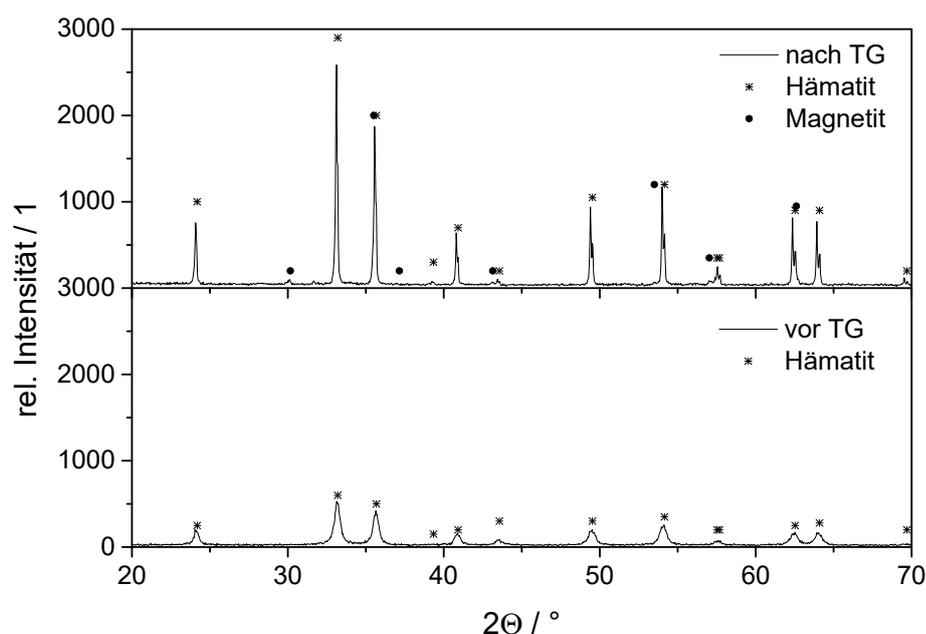


Abbildung 4.33: Pulverdiffraktogramm des unbehandelten Hämatitpulvers vor Beginn (unten) und nach Ende (oben) der Thermogravimetrischen Analyse. Literaturdaten: Hämatit (Sternchen) [89], Magnetit (Kreise) [90].

4.6 Laser Flash Photolyse Messungen an Magnetit

An den mittels Laser Flash Photolyse vermessenen Hämatit-Proben wurde eine im Verlauf der Messungen auftretende Phasenumwandlung zu Magnetit festgestellt. Diese wurde in den vorhergehenden Kapiteln 4.4 und 4.5 näher untersucht. In diesem Kapitel soll nun das Verhalten von Magnetit bei Laser-Anregung untersucht werden. Als Modellsubstanz dient ein kommerziell erhaltenes Magnetit-Pulver (k-Magnetit). Abbildung 4.34 zeigt einige ausgewählte Transienten, gemessen nach Anregung bei 351 nm, detektiert bei 560 nm, 600 nm, 610 nm, 680 nm sowie 760 nm. Aufgrund der geringen Reflektivität des Magnetits zeigen die Transienten deutlich mehr Grundrauschen als die für Hämatit aufgenommenen.

Im Vergleich zu Hämatit findet hier eine sehr geringe Abnahme der Absorption über die Zeit statt. Das neue Grundniveau liegt sehr hoch und wird bereits nach etwa 30 μs erreicht. Die Maximalin-

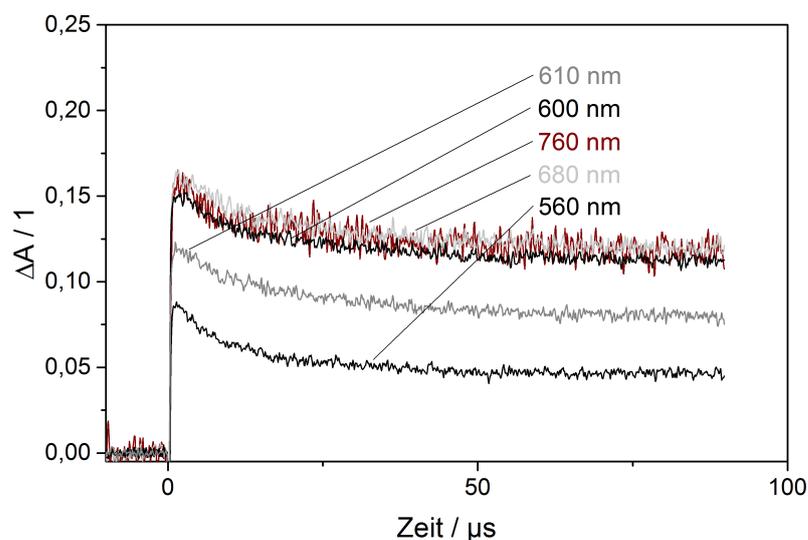


Abbildung 4.34: Transienten von k-Magnetit, detektiert bei 560, 600, 610, 680 sowie 760 nm. Die Anregung erfolgte bei einer Wellenlänge von 351 nm.

intensitäten sowie der Kurvenverlauf sind nahezu identisch für verschiedene untersuchte Wellenlängen. Lediglich die Transienten bei 560 nm sowie 610 nm weichen von diesem Verhalten ab. Die Geschwindigkeit der Absorptionsabnahme ist ähnlich schnell wie für die anderen untersuchten Wellenlängen, die Intensität zeigt jedoch deutlich geringere Maximalwerte. Dies ist insbesondere für die Transiente bei 610 nm bemerkenswert. In einem Messabstand von nur 10 nm kommt es hier zu einem starken und abrupten Abfall des Signals. Zu höheren Wellenlängen hin zeigt das Signal dann wieder ähnliche Intensitäten wie vor dem Abfall. Die Halbwertszeiten für die exemplarisch gezeigten Wellenlänge konnten nicht ermittelt werden, das Signal fällt innerhalb der Messzeit nicht auf 50% der Ausgangs-Intensität ab.

Der beobachtete Abfall in den Intensitäten der zeitaufgelösten Messungen lässt sich auch im rekonstruierten Spektrum wiederfinden. In Abb. 4.35 sind die Absorptionswerte zu verschiedenen Zeiten nach dem Laserpuls über den gemessenen Wellenlängenbereich dargestellt.

Deutlich ist eine sehr breite Absorptionsbande zu erkennen, welche beinahe den gesamten gemessenen Wellenlängenbereich abdeckt. Das Signal baut sich ab etwa 550 nm auf, ab 770 nm geht die Absorption zurück. Es lässt sich kein eindeutiges Maximum feststellen, die Absorption liegt nahezu konstant bei Werten um $0,16 \pm 0,01$. Eine Ausnahme bildet lediglich der Bereich zwischen 600 und 640 nm, in dem die Absorption deutlich erniedrigt ist.

Weiterhin zeigt sich in Entsprechung der zuvor gezeigten Transienten, dass eine zeitliche Abnahme der Signalintensitäten nur innerhalb der ersten 50 μs stattfindet. Nach dieser Zeit stagnieren die Werte auf einem sehr hohen Grundniveau.

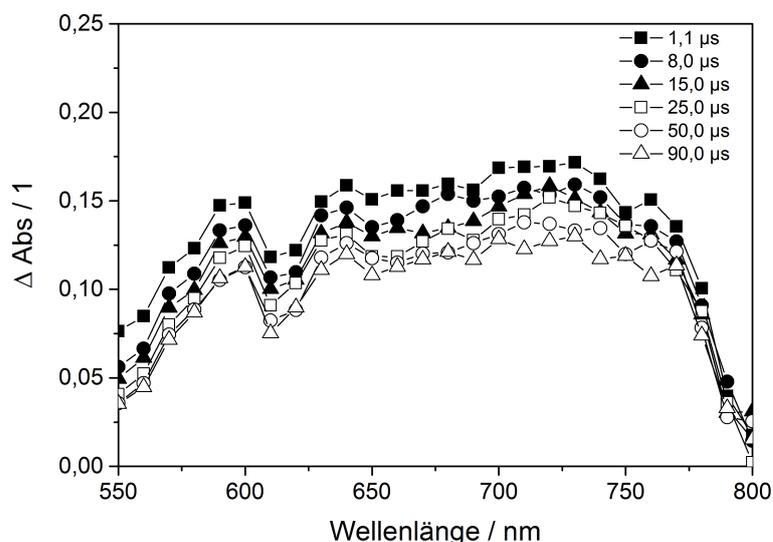


Abbildung 4.35: Rekonstruiertes Spektrum von k-Magnetit, aufgenommen zu verschiedenen Zeiten nach Eintreffen des Laserpulses (351 nm). Dargestellt sind die Spektren bei 1,1 μs (gefüllte Quadrate), 8,0 μs (gefüllte Kreise), 15,0 μs (gefüllte Dreiecke), 25,0 μs (offene Quadrate), 50,0 μs (offene Kreise) sowie 90,0 μs (offene Dreiecke).

Werden die Erkenntnisse aus den Messungen der Laser Flash Photolyse mit Hämatit angewendet, lässt sich auch hier argumentieren, dass die nicht erfolgende Rückkehr der Werte zur Grundlinie eine Phasenumwandlung anzeigt.

Der bei Hämatit beobachtete Peak bei etwa 600 nm fehlt hier nahezu vollständig.

Auch Magnetit wurde mit Ozon behandelt, um den Einfluss der Sauerstoffadsorption an der Oberfläche zu beobachten. Die gemessenen Transienten sind im Folgenden gezeigt.

Wie in Abbildung 4.36 gezeigt, lässt sich auch bei Magnetit beobachten, dass die Kinetik der zugrundeliegenden Reaktionen erhöht wird (vgl. Tabelle 4.4).

Tabelle 4.4: Ermittelte Halbwertszeiten für ozonbehandeltes Magnetit bei verschiedenen Wellenlängen. Die Bestimmung erfolgte aus den normalisierten Transienten.

Wellenlänge/nm	$t_1/\mu\text{s}$
570 nm	6,28
600 nm	2,12
690 nm	2,12
770 nm	2,12

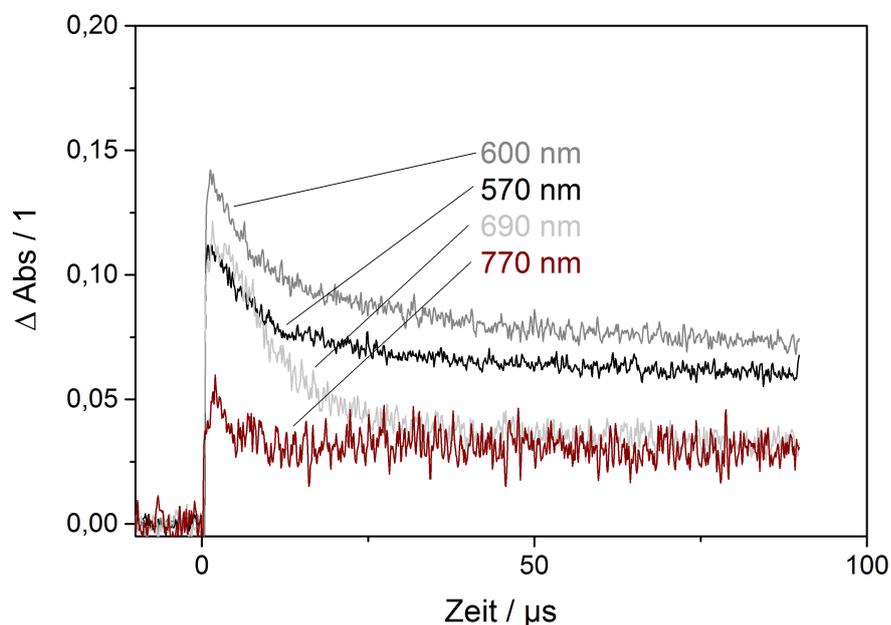


Abbildung 4.36: Transienten von ozonbehandeltem k-Magnetit, detektiert bei 570, 600, 690 sowie 770 nm. Die Anregung erfolgte bei einer Wellenlänge von 351 nm.

Die Absorption fällt schneller ab und erreicht im Verhältnis zur unbehandelten Probe ein niedrigeres Grundniveau. Der erste, steile Abbau des Signals ist nach etwa 20 μs abgeschlossen. Danach erfolgt für die Transienten bei 570 nm, 600 nm und 690 nm eine zweite, langsamere Abbauphase, diese ist nach ca. 50 μs abgeschlossen.

Auffällig ist hier, dass die Transiente gemessen bei 690 nm zwar zeitlich gesehen ähnlich schnell abfällt wie die Werte bei anderen Wellenlängen, die Kurve jedoch deutlich steiler verläuft und auch ein tieferes Grundniveau erreicht. Bei 770 nm zeigen sich im transienten Verlauf signifikant kleinere Werte als für die anderen hier gezeigten Wellenlängen. Auch im Vergleich zum unbehandelten Pulver ist hier kaum noch von einer Abbaukurve zu sprechen, das Maximum hebt sich kaum vom Grundrauschen ab.

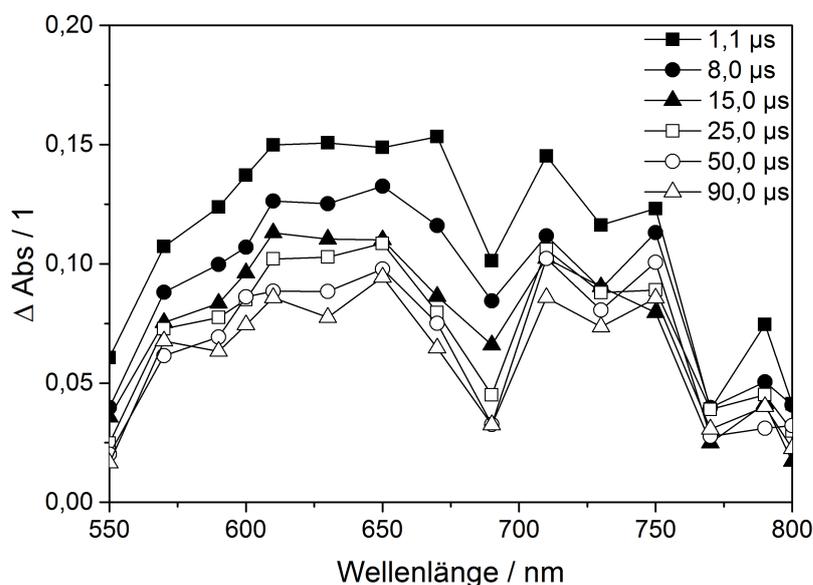


Abbildung 4.37: Rekonstruiertes Spektrum von ozonbehandeltem k-Magnetit, aufgenommen zu verschiedenen Zeiten nach Eintreffen des Laserpulses (351 nm). Dargestellt sind die Spektren bei 1,1 μs (gefüllte Quadrate), 8,0 μs (gefüllte Kreise), 15,0 μs (gefüllte Dreiecke), 25,0 μs (offene Quadrate), 50,0 μs (offene Kreise) sowie 90,0 μs (offene Dreiecke).

Wird aus den Transienten das wellenlängenabhängige Absorptionsspektrum rekonstruiert (vgl. Abb. 4.37), zeigt sich, dass der Einfluss des Ozons auf die Form des Spektrums deutlich geringer ausfällt als bei vergleichbaren Messungen mit Hämatit. Ein Vergleich mit dem unbehandelten Magnetit zeigt auch für die Ozon-behandelte Probe keinen klaren Peak, vielmehr ist auch hier eine breite Absorptionsbande über den gesamten Bereich von 550 nm bis ca. 800 nm vorhanden. Das Verhältnis der Intensitäten hat sich jedoch zugunsten des Bereichs um 600 nm verschoben, damit ergibt sich ein ähnliches Verhalten wie im Falle des Hämatits. Ein vollständiges Verschwinden des zweiten Peaks ist hier nicht zu beobachten. Insgesamt ist der Effekt aber deutlich weniger stark ausgeprägt als für das Hämatit-Material.

5 Diskussion

In diesem Kapitel sollen die gewonnenen Ergebnisse diskutiert und hinsichtlich der Fragestellung der Arbeit interpretiert werden. Zunächst wird die im vorangegangenen Kapitel festgestellte irreversible Veränderung der Probe genauer untersucht und verschiedene mögliche Mechanismen einander gegenüber gestellt. Weiterhin werden die aus den Transienten rekonstruierten Absorptionsspektren interpretiert und eine erste Zuordnung der zugrunde liegenden Spezies auf Basis der Literatur vorgenommen. Der Einfluss von Sauerstoff an der Halbleiter-Oberfläche sowie die Ergebnisse der Experimente mit Magnetit werden auf dieser Grundlage interpretiert.

5.1 Irreversible laserinduzierte Veränderung der Probensubstanz

Nach der Messung der transienten Absorption zeigen Proben von Hämatit unabhängig von ihrer Vorbehandlung eine unterschiedlich ausgeprägte dunkle Verfärbung der pulsbestrahlten Stelle (4.2). Die Transienten erreichen nach der Messung nicht wieder das Grundniveau, weitere Messungen derselben Probenstelle zeigen stark abnehmende Signalintensitäten bis hin zur nahezu vollständigen Abwesenheit transienter Absorption (s. Abb. 4.10 und Abb. 4.11). Röntgendiffraktometrische Messungen (Abb.4.30) bestätigen, dass eine partielle Phasenumwandlung zu Magnetit stattgefunden hat. Es wurden keine Reflexe gefunden, welche auf eine andere entstehende Phase (e.g. Maghemit; $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) hindeuten. Thermogravimetrische Messungen mit anschließender Analyse via Röntgendiffraktometrie zeigen die Umwandlung unter reiner Hitzeeinwirkung, wie sie auch beim Kalzinieren eingesetzt wird (s. Abb. 4.31 in Kapitel 4.5). Ein ähnliches Phänomen wird auch für Titandioxid beobachtet, hier werden in der Literatur bläulich-schwarze Verfärbungen beschrieben, die meist mit dem Vorhandensein langlebiger Spezies verbunden werden. So ordnen Serpone et al. [91] die stabile transiente Absorption tief in der Bandlücke getrappten Elektronen zu, die im sogenannten Auger-Prozess entstehen. Eine vorangegangene Doktorarbeit dieser Arbeitsgruppe beschäftigte sich mit der irreversiblen Änderung der Probe und konnte über Raman-, EPR- und UV-vis-Spektroskopie eine Phasenumwandlung zu Rutil nachweisen. Für Hämatit existieren einige wenige Studien, welche sich mit der laserinduzierten Veränderung der Probe beschäftigen. So untersuchten Biswal et al. die Phasenumwandlung von Hämatit via gepulster Laserstrahlung hinsichtlich ihrer Eignung zur Herstellung von Anodenmaterial für Li-Ionen Batterien [92]. Da Costa berichtet von Phasenumwandlungen von Goethit zu Hämatit und von Hämatit zu Magnetit durch Nd:YAG Laserstrahlung im infraroten Bereich [31]. Sivakov et. al untersuchen die Entstehung von magnetischen und nicht-magnetischen Domänen an über CVD (chemical va-

por deposition) hergestellten Filmen durch den Einsatz von periodischem und lokalem Erhitzen der Probe mittels Laser [30]. Auch Sol, Tilley und Zhao beobachten Veränderungen der Probe durch Laserbestrahlung an verschiedenen Metalloxiden und führen dieses auf Schmelzvorgänge, Ablation oder Phasenumwandlungen zurück [93–95]. Studien, die sich mit der Untersuchung von Hämatit als Material für die Photokatalyse beschäftigen, berichten nicht von Veränderungen an der Probe [96–98].

Die Energiedichte des Lasers in den vorliegenden Experimenten ist ausreichend groß, die Probe chemisch zu verändern. Die Mechanismen der Phasenumwandlung und ihre Auswirkung auf den Verlauf der Transienten soll in diesem Kapitel diskutiert werden.

Grundsätzlich kann eine Phasenumwandlung durch Photonen-Energie über thermische und photochemische Prozesse erreicht werden. Das Ergebnis (die Umwandlung von Hämatit in Magnetit) ist das gleiche, jedoch wird die Transformation auf verschiedenen Wegen erreicht.

Trifft eine Laserpuls der Wellenlänge λ mit einer Pulsdauer τ und einer Energiedichte F auf die Oberfläche eines Festkörpers, so kommt es zu Wechselwirkungen der Photonen mit dem Kristallgitter. Die Photonen induzieren die Anregung von Elektronen, ein Großteil der eingebrachten Energie wird linear absorbiert. Die aufgenommene optische Energie kann photochemische Reaktionen wie Trapping, Relaxation, Oberflächenreaktionen und Umlagerungen induzieren. Durch die freibeweglichen Elektronen im Leitungsband wird die eingetragene Energie im Gitter verteilt. Die optische Eindringtiefe des Initialpulses wird hier über das Lambert-Beer'sche Gesetz beschrieben. Abhängig von der Länge τ des Pulses sowie der Energiedichte F spielt auch die thermische Anregung der Elektronen eine Rolle. Die Photonen werden in thermische Energie umgewandelt. Dabei kann die Temperatur lokal so stark ansteigen dass ein Aufschmelzen der Probe oder sogar die Bildung eines Plasmas möglich sind. Die Eindringtiefe der thermischen Energie, wird als thermische Diffusionslänge L_{th} oder auch Wärmeeinflusszone (WEZ) angegeben. Die WEZ ist sowohl abhängig von der Pulsdauer τ als auch von der Wärmeleitfähigkeit κ des Materials [99].

In der Realität laufen thermische und photochemische Prozesse nebeneinander ab, Umstrukturierungen im Gitter sind v.a. bei thermisch induzierten Vorgängen meist irreversibel. Im Folgenden sollen zunächst photochemisch und thermisch Prozesse getrennt betrachtet werden, danach erfolgt eine Abschätzung über die Zusammenwirkung beider Effekte sowie Ihre mögliche Auswirkung auf die Interpretation der gemessenen Transienten.

Photochemisch induzierte Phasenumwandlung

Ein Vergleich der Strukturformeln des Hämatits (Fe_2O_3) und des Magnetits (Fe_3O_4) zeigt ein unterschiedliches Verhältnis von Eisen zu Sauerstoff im Gitter. Während der Sauerstoff-Anteil für Hämatit 60% beträgt, liegt er bei Magnetit nur mehr bei 57%. Während der Umwandlung kommt es folglich zu einem Verlust an Sauerstoff und dadurch bedingt zu einer Umlagerung in eine energetisch günstigere Kristallstruktur. Photochemisch betrachtet ist das im Folgenden beschriebene Szenario denkbar.

Ein Laserpuls von 351 nm (3,53 eV) trifft auf die Probe und erzeugt dort Elektronen-Lochpaare. Bei dieser Wellenlänge werden alle Photonen vom Gitter absorbiert. Unter der Annahme, dass alle Photonen zur Bildung von Elektronen-Lochpaaren zur Verfügung stehen und die Bandlücke unter Berücksichtigung von Energieverlusten und Unsicherheiten etwa 2,5 eV beträgt, sind etwa $4 \cdot 10^{-19} J$ für die Erzeugung jedes Elektronen-Loch-Paares nötig. Der typische Energieeintrag pro Puls betrug bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen etwa 16 mJ cm^{-2} . Dieser Wert entspricht einer Entstehung von ca. $4 \cdot 10^{16}$ Elektronen-Loch-Paaren pro cm^2 und Puls.

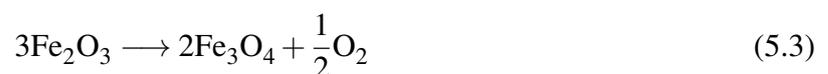
Löcher können nach Gleichungen 5.1 und 5.2 Sauerstoff-Ionen zu Sauerstoff-Atomen oxidieren, welche das Kristallgitter verlassen können.



Zur vollständigen Oxidation sind 2 Löcher nötig. Die korrespondierenden Elektronen können an Eisenionen getrappt werden und reduzieren so Fe^{3+} zu Fe^{2+} . Zurück bleibt eine Sauerstoff-Fehlstelle [61]. Unter der stark vereinfachenden Annahme, dass nur diese Reaktion der Löcher möglich ist, werden durch einen Laserpuls mit einer Energiedichte von 16 mJ cm^{-2} etwa $2 \cdot 10^{16}$ Sauerstoff-Fehlstellen erzeugt. Bei einer durchschnittlichen Partikelgröße von 22 nm (s. Kapitel 4.1) und einer Eindringtiefe von ca. 100 nm (Abschätzung über das Lambert-Beer'sche Gesetz, basierend auf einem Absorptionskoeffizienten α von 100000 cm^{-1} für den Bereich um die hier verwendete Wellenlänge des Lasers von 351 nm [100]) werden pro Elementarzelle etwa 1,4 Sauerstoff-Atome erzeugt und aus dem Gitter entfernt. Dies entspricht etwa 7,7 % des Sauerstoffs jeder Elementarzelle bzw. des Gesamtsauerstoffs im bestrahlten Volumen¹

Die Gitterverzerrung durch die hohe Anzahl an generierten Fehlstellen sowie der Überschuss an Elektronen sind die treibende Kraft für den nächsten Schritt. Durch Elektronentransport im Gitter kommt es zu einer Umordnung der Kristallstruktur. Die 6-fach koordinierten Eisen-Ionen in den Oktaederlücken werden bedingt durch das Sauerstoffdefizit zum Teil in eine 4-fach koordinierte Tetraederlücke umgelagert. Diese Umlagerung in die inverse Spinellstruktur des Magnetits wird noch vereinfacht durch die Isomorphologie zwischen Hämatit und Magnetit entlang der 0 0 0 1- (Hämatit) bzw. 1 1 1 (Magnetit)-Ebene [101].

Die Transformation von Hämatit zu Magnetit unter reduzierenden Bedingungen verläuft makroskopisch gesehen über folgende Formel



Unter Berücksichtigung der im Vergleich zu Hämatit größeren Elementarzelle und unterschiedli-

¹Eine Elementarzelle enthält 6 Formeleinheiten Hämatit bzw. 18 Sauerstoff-Ionen.

chen Koordination der Eisen-Ionen² lässt sich abschätzen, dass pro Puls etwa 5 % der zur Verfügung stehenden Elementarzellen in Magnetit umgewandelt werden. Für den ersten auf eine Probe treffenden Puls ergibt sich, unter der Annahme, dass nur die Umwandlung vollständiger Elementarzellen zulässig ist, für eine bestrahlte Fläche von $0,5\text{cm}^2$ bei einer Partikelgröße von 30 nm die Anzahl von 800 Hämatit-Elementarzellen, welche in 471 Magnetit-Elementarzellen umgewandelt werden.

Diese Anzahl ist ausreichend um die Messergebnisse der Laser Flash Photolyse zu beeinflussen und in den Transienten sichtbar zu werden.

Thermisch induzierte Phasenumwandlung

Die Umwandlung von Hämatit zu Magnetit ist mit normalen Methoden nur unter reduzierenden Bedingungen möglich. Die dabei ablaufenden Prozesse ähneln den im vorangegangenen Absatz beschriebenen. Durch Energie-Eintrag (hier: in Form von Wärme) wird Sauerstoff aus dem System entfernt, durch Umlagerungen beginnt sich entlang der 0 0 0 1 Ebene des Hämatits Magnetit zu formen.

Um eine solche Veränderung des Festkörpers durch thermische Prozesse mittels Laser zu erreichen ist eine Schwellen-Energie nötig, welche die Auflösung der Bindungen im Kristallgitter ermöglicht [102].

Insbesondere in gepulsten Laser-Systemen mit einer Puls-Dauer im Bereich von Nanosekunden ist diese Energie schnell erreicht. Dabei kommt es nach der initialen Anregung von Elektronen ins Leitungsband zur sogenannten „Avalanche-Ionisation“. Die Elektronen im Leitungsband werden durch das andauernde Lichtfeld beschleunigt und erzeugen durch Ionisation von Atomen weitere Elektronen, welche ihrerseits den gleichen Prozess durchlaufen können. Die kritische Elektronendichte von ca. 10^{20} ist so schnell erreicht, obwohl die eigentliche Energie des Laserpulses niedrig war.

Bei ausreichend hohen Laserenergien führt die eingetragene Leistung zur Ablation, ein Phänomen, welches beispielsweise zur lasergestützten Bearbeitung von Werkstoffen genutzt wird [99]. Die dabei in das Kristallgitter eingetragene Energie ist hoch genug, die Atombindungen zu brechen, was zur lokalen Entstehung einer Schmelze oder eines Plasmas führt. Abb. 5.1a zeigt die nacheinander ablaufenden Prozesse bei der Anregung von thermischen Elektronen.

²Magnetit kristallisiert in einer kubischen Elementarzelle mit $a = 0,8396\text{nm}$ und enthält 8 Formeleinheiten Magnetit [32].

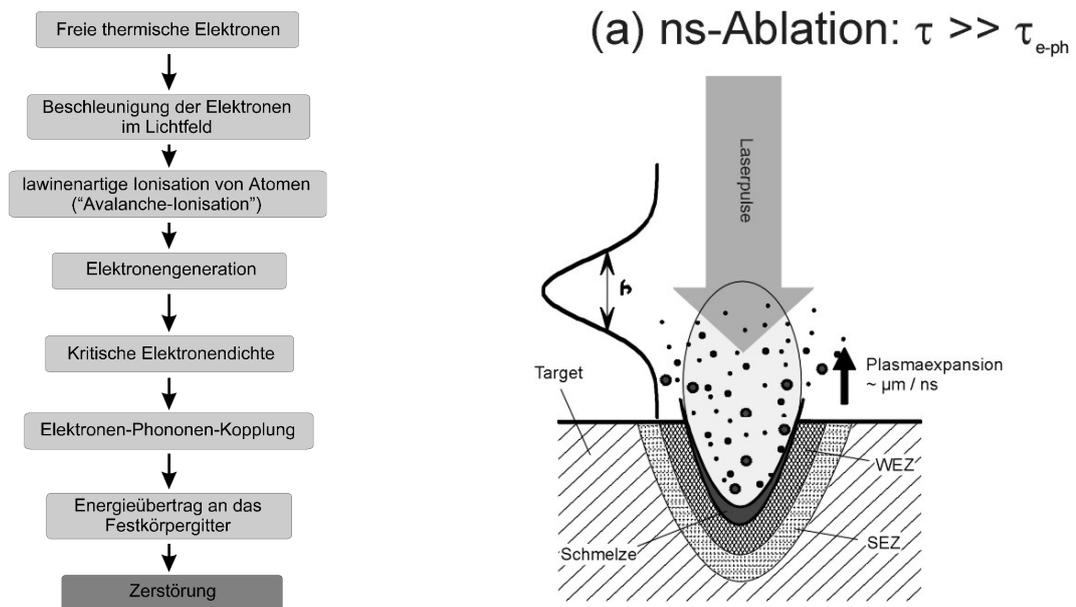


Abbildung 5.1: (a) Prozesskette beim Materialabtrag (Ablation) durch Avalanche-Ionisation von thermisch angeregten Elektronen (nach [99]) und (b) schematische Darstellung der Wechselwirkung zwischen gepulstem Nanosekunden-Laser und Material. Dabei ist τ die Impulsdauer, τ_{e-ph} die Energietransferzeit zwischen Elektronen und Gitter, WEZ und SEZ bezeichnen die Wärme- bzw. Schockeinflusszone. Bearb. nach [103]

In der Literatur werden verschiedene Ansätze diskutiert um die Prozesse an der Oberfläche zu beschreiben. Biswal et al. und Lin et al. [92, 104] gehen davon aus, dass es durch den sehr lokalen Energieeintrag zur Bildung eines Plasmas kommt. Dies führt an der Eintrittsfläche zu reduzierenden Bedingungen, da der Kontakt der Oberfläche mit Sauerstoff verhindert wird. Andere Ansätze sehen dabei eher ein Aufschmelzen (und Verdampfen) der Probe als Ursache für die Veränderungen an der Oberfläche [105]. Der extrem schnellen Erhitzung der Probe folgt eine dabei ebenso schnelle Abkühlung, bei der das kinetisch stabilere Oxid Magnetit nach Gleichung 5.3 entsteht und das Gleichgewicht durch die reduzierenden Bedingungen auf Seiten der Produkte verschoben wird.

Wirkt die Energie mehrerer Laserpulse nacheinander auf dieselbe Stelle im Material, kommt es zusätzlich zu Material-Modifikationen aus den vorherigen Pulsen, welche die Absorption der folgenden Pulse verändern [106].

Die mittlere Partikelgröße der hier untersuchten Hämatit-Nanoteilchen beträgt 22 nm. Es wird angenommen, dass die Partikel sphärisch und größtenteils kristallin sind. Die Eindringtiefe beträgt, wie weiter oben angegeben, 100 nm. Für eine bestrahlte Fläche von $0,5 \text{ cm}^2$ berechnet sich die Anzahl der Partikel zu etwa $3,54 \cdot 10^{11}$. Die Standard Wärmekapazität für Hämatit ist in der Literatur mit $103,85 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$ angegeben [107]. Unter der vereinfachenden Annahme, dass keine

Energieverluste in das umgebende Medium auftreten und sämtliche Energie in Wärme umgesetzt wird, ergibt sich für den ersten auftreffenden Laserpuls eine Temperaturerhöhung von ca. 468°C pro Partikel. Die Wärmekapazität eines Materials wird durch die Standard-Enthalpie bestimmt, welche wiederum über die van't Hoff'sche Gleichung von der Temperatur abhängt. Eine durch den ersten Laserpuls erwärmte Probe wird durch den zweiten Puls um weitere 1333°C erwärmt³. Abbildung 5.1b zeigt schematisch die Prozesse unter Nanosekunden-Pulsen.

Die Entstehung des Plasmas erfolgt noch während der Puls andauert [108]. Das Plasma entweicht in Richtung des Pulses und schirmt die Material-Oberfläche gegen die restliche eintretende Energie ab. Es bildet sich eine großflächige Wärmeeinfluss-Zone in welcher es zur Aufschmelzung kommt. Temperaturverlauf und Materialeigenschaften bestimmen im Folgenden, ob nach der Kondensation Kristallisation oder amorphe Erstarrung überwiegen.

Zusammenspiel beider Effekte

Auf den vorangegangenen Seiten wurden zwei verschiedene Mechanismen für die in Kapitel 3 beobachtete Phasenumwandlung von Hämatit zu Magnetit während der Exposition mittels ns-Laserpulsen vorgestellt.

Bei der photochemisch induzierten Umwandlung sorgen durch die massive Anregung von Elektronen-Loch-Paaren entstehende Fehlstellen für eine Gitterverzerrung, der Kristall weicht dem aus, indem die Korund-Struktur des Hämatits zur Spinell-Struktur des Magnetits umgelagert wird.

Bei der thermisch induzierten Umwandlung kommt es durch den hohen Energieeintrag zur Plasmabildung bzw. zum Aufschmelzen der Probe, bei der Abkühlung und Re-Organisation entsteht das kinetisch stabile Magnetit.

Das Entstehen der Magnetit-Phase wurde mittels XRD nachgewiesen (vgl. Abb. 4.30). Die Reflexe sind deutlich zu sehen eine eventuelle Verbreiterung ist der Kristallitgröße zuzuordnen. Es gibt keinerlei Hinweise auf amorphe Anteile, wie sie bei unkontrolliertem Aufschmelzen und wieder Abkühlen zu erwarten wären. Eine Phasenumwandlung über Schmelzvorgänge wird somit ausgeschlossen.

Thermische Phasenumwandlung kann wie oben beschrieben auch über Plasma-Bildung ablaufen. Dabei wird der Sauerstoff in der Umgebung der Probe schlagartig verdrängt. Eine sauerstoffarme Umgebung führt im Material zur Bildung von Sauerstoff-Fehlstellen, die entsprechende Gleichung (Gleichung 5.6) ist weiter unten im Kapitel aufgeführt.

Bei genauerer Betrachtung ist das Resultat unter (thermisch induzierter) Plasmabildung das Gleiche wie das Resultat einer photoinduzierten Umwandlung: Der Laserpuls erzeugt Fehlstellen, wahlweise über die Anregung von Exzess-Ladungsträgern oder via Plasma. Diese Fehlstellen erzeugen Spannungen im Gitter, da sich die Distanzen zwischen den Kationen sowie zwischen

³Es wird vereinfachend angenommen, dass zwischen den einzelnen Pulsen keine Abkühlung durch Relaxationsprozesse und Wärmetransport stattfindet

Kationen und verbleibenden Anionen durch die Fehlstellen ändern und in Richtung der interatomaren Abstände im Magnetit konvergieren [101].

Ist die Anzahl an Fehlstellen hoch genug, wird die Phasenumwandlung in Gang gesetzt. Die weiter oben abgeschätzte Zahl von 7% der vorhandenen Sauerstoff-Atome ist hoch genug für das Erreichen der kritischen Gitterverzerrung.

Die Betrachtung der Ergebnisse zur thermogravimetrischen Analyse zeigen einen konstanten Masseverlust ab etwa 100°C der speziell im Falle des ozonbehandelten Hämatits mit einem exothermen Vorgang. Im Licht der oben beschriebenen Prozesse, kann dies mit dem Verlust von Sauerstoff aus dem Gitter assoziiert werden. Durch die steigende Temperatur werden stetig Sauerstoff-Ionen an der Oberfläche unter Zurücklassung von Fehlstellen entfernt. Ab etwa 500°C ist die kritische Menge an Fehlstellen erreicht, es kommt zur Gitter-Relaxation, die Spinell-Struktur des Magnetits entsteht. Diese Relaxation ist verantwortlich für den exothermen Peak und besonders ausgeprägt für die ozonbehandelte Probe, da hier alle initial vorhandenen Fehlstellen durch das Ozon entfernt wurden. Im unbehandelten Hämatit sind bereits initial Fehlstellen vorhanden und die dadurch induzierte Spannung durch Umlagerungen abgebaut. Eine Umwandlung von Hämatit in Magnetit unter Kalzinierung in sauerstoffarmer Atmosphäre (unter Vakuum) wurde auch von Rioult et al. [101] beobachtet, die Umwandlung in Magnetit fand hier bei einer Temperatur von 350-400°C statt. Die hier gefundenen Temperaturen liegen höher, allerdings wurde hier in normaler Atmosphäre gemessen, die Entfernung von Sauerstoff aus dem System war also erwartungsgemäß niedriger.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die in dieser Arbeit beobachtete Phasenumwandlung auf die Entstehung von Sauerstoff-Fehlstellen im System zurückzuführen ist. Die zugrunde liegenden Prozesse sind vermutlich sowohl photochemisch als auch thermisch induziert. Bei aufeinanderfolgenden Pulsen geht die initiale Änderung zunächst von photochemisch erzeugten Elektronen aus. Treffen die folgenden Laserpulse auf die bereits vorhandenen Magnetit-Keime, kann die dunkle Oberfläche des Magnetits mehr Energie aufnehmen. Es kommt zu einer Akkumulation der Energie, bis der Prozess durch thermische Plasmaerzeugung weiteren Schub bekommt.

5.2 Spektrenaufklärung und Zuordnung der getrappten Spezies

Es existieren diverse Studien in der Literatur, die sich mit den Prozessen beschäftigen, wie sie unter Bestrahlung in Hämatit ablaufen. Dabei haben theoretische und experimentelle Studien vermuten lassen, dass unter Anregung zwei verschiedene Typen von Löchern (s. [14, 37]) bzw. zwei Arten von Bandübergängen für die Ladungsträger (s. [109, 110]) existieren. Diese liegen innerhalb einer relativ breiten Region von 440-800 nm und sind verantwortlich für die Elektronen-Leitfähigkeit des Hämatits.

Der hauptsächlich für den Ladungstransport als verantwortlich gesehene Übergang ist ein Ligand-Metall-Ladungstransfer (LMCT) [100]. Es handelt sich um den Übergang eines Elektrons aus dem O-2p-Orbital (hier verbleibt das Loch) in das Fe-3d-Orbital. Er verläuft nach Gleichung 5.4.



Ein zweiter Übergang ist der Metall-Metall-Ladungstransfer (MMCT), auch Disproportionierung genannt. Hier findet der Ladungstransfer nach Gleichung 5.5 durch Ladungsaufspaltung zwischen den Eisen-Ionen statt. Eine schematische Darstellung der Übergänge findet sich in Abb. 5.2a.



Dieser Übergang wurde in der Vergangenheit oft als vernachlässigbar für die Wasserspaltung angesehen [14], die Arbeit von Braun et al. zeigt jedoch mit ihren Untersuchungen zur Near-edge X-ray Absorption Fine Structure (NEXAFS)-Spektroskopie, dass ein signifikanter Anteil des Photostroms über diesen Prozess verläuft. [111, 112]. Braun beschreibt zwei Potentiale innerhalb der Bandlücke, das Charge Transfer Band (CTB) sowie das Upper Hubbard Band (UHB), welche den Übergang vom O-1s Orbital in die O-2p-Lochzustände (CTB) oder die Fe-3d-Lochzustände (UHB) ermöglichen (s. Abb. 5.2b). Diese können den oben beschriebenen Ladungstransfers zugeordnet werden (LMCT über das CTB, MMCT über das UHB). Ähnliche Übergangs-Prozesse sind auch von TiO_2 bekannt. Freitag *et al.* zeigen mittels DFT (Dichte-Funktional-Theorie)-Untersuchungen, dass an der Oberfläche adsorbierte Stickoxide Komplexe mit dem Oxid bilden, welche in der Lage sind, im Vis-Bereich zu absorbieren. Der Ladungstransport läuft dabei vom Liganden zum Metall (LMCT). Gleichzeitig werden durch die adsorbierten Moleküle unbesetzte Zustände in der Bandlücke erzeugen, welche umgekehrt einen MLCT (Metal ligand charge transfer)-Prozess ermöglichen [113].

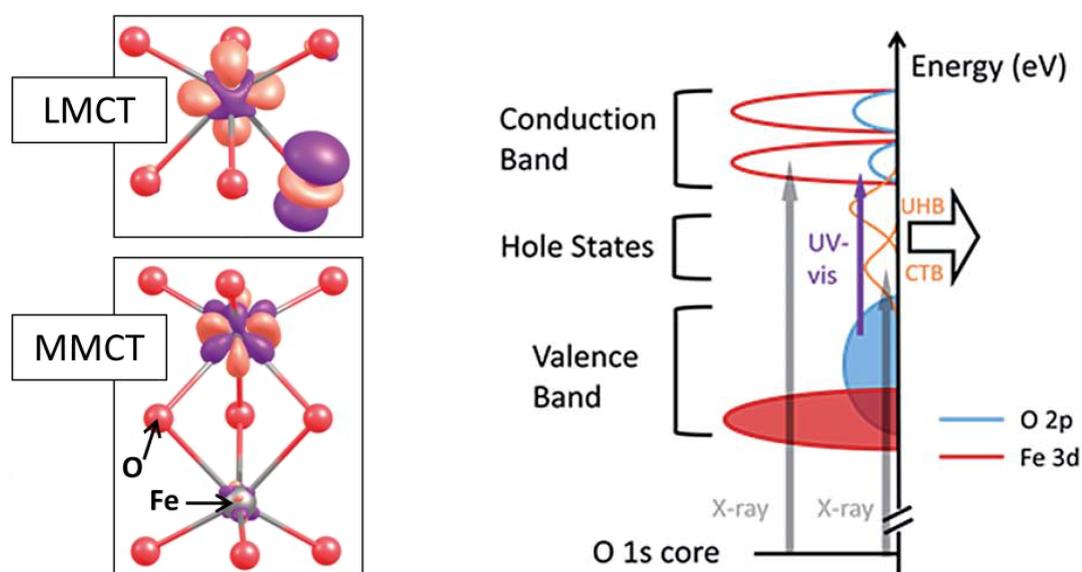


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der Ladungsübergänge LMCT und MMCT sowie der Lage der Loch-Zustände in der Bandlücke. a: Berechnete Ladungsdichte-Differenz (negativ: violett, positiv: pink) für den Ligand-Metall-Übergang bzw. den Metall-Metall-Übergang. Sauerstoff- und Eisen-Atome sind in rot bzw. grau eingefärbt. Bearb. aus [114]. b: Bandenschema des Hämatits unter Anregung mit UV- und Röntgen-Strahlung. Rot eingefärbt die Fe-3d-Orbitale, blau eingefärbt die O-2p-Orbitale. In orange die Intradband-Zustände CTB und UHB. Die Pfeile zeigen die stattfindenden Elektronen-Übergänge. Bearb. aus [115], Original aus [116].

Die Gruppe um James Durrant beschäftigte sich in den letzten Jahren ausführlich mit transientscher Absorptions-Spektroskopie an (gedopten) Hämatit-Elektroden. In einem Review ihrer Arbeiten wird die Rolle einer angelegten Spannung auf die Ladungsträger-Dynamiken untersucht. Dabei wird eine erste Zuordnung der Signale als getrappte Löcher unternommen. Eine Unterscheidung zwischen getrappten Löchern via LMCT und solchen via MMCT sei jedoch nicht möglich [59]. Ein starkes Signal bei 580 nm, welches beim Anlegen einer Spannung ins negative verkehrt wird, wird lediglich Eisen-Sauerstoff-Fehlstellen-Komplexen zugeordnet.

Diese Lücke soll in der vorliegenden Arbeit zu schließen versucht werden.

Aus den in Kapitel 4.2 gezeigten Spektren (Abb. 4.19 und folgende) kann mittels Levenberg-Marquardt-Algorithmus (Iterativ) eine Simulation der einzelnen Banden vorgenommen werden. Dazu wird die „Peak Analyzer“-Funktion des Programms OriginPro 9.1 verwendet, bei der aus den Rohdaten die einzelnen Peaks sowie die resultierende kumulative Kurve simuliert werden kann. Der Kurve liegt eine gauß'sche Verteilung zugrunde. Die unten gezeigte Abbildung 5.3 zeigt die so berechneten Werte für unbehandeltes k-Hämatit als zwei sich überlappende Signale. Die kumulative Simulation des Spektrums ist im oberen Teil der Abbildung zusammen mit den Messdaten gezeigt.

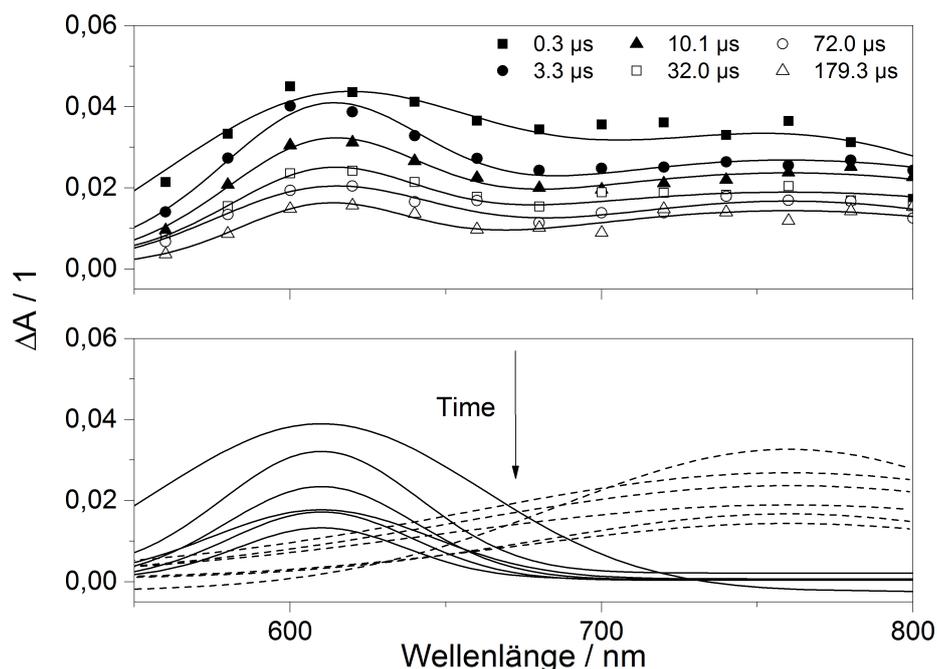


Abbildung 5.3: Simuliertes Gesamtspektrum und Einzelpeaks für unbehandeltes k-Hämatit zu verschiedenen Zeiten nach dem Puls

Die Simulation stimmt gut mit den experimentellen Daten überein und bestätigt, dass zwei verschiedene Spezies entstanden sind. In Übereinstimmung mit der Literatur liegen diese innerhalb des von Gaudon und Pailhe genannten Bereiches von 440 nm bis 800 nm [109, 110]. Die Peakmaxima liegen bei ca. 610 sowie 760 nm. Dies entspricht einer Energie von 2,04 bzw. 1,63 eV, beide Zustände liegen damit innerhalb der Bandlücke. Die Intensitäten der zweiten Bande liegen niedriger als die der ersten Bande, die Halbwertszeit liegt bei etwa 66 μs , der Abbau ist damit gegenüber der ersten Bande deutlich verlangsamt (49,5 μs bei 610 nm).

Die Anregung der Trapzustände erfolgt im Falle von Loch-Trapping durch Elektronen-Transfer aus dem Valenzband in die Fallen⁴. Die Lage des ersten Maximums bei 610 nm kann also mit ca. 0,2 eV unterhalb des Leitungsbandes angegeben werden. Wie von Barroso beschrieben, handelt es sich bei den Trapstates des UHB um Potentiale, welche knapp unterhalb des Leitungsbandes sitzen. Unter den hier vorliegenden Bedingungen (keine angelegte Spannung, keine Bandverbiegung an der Grenzfläche eines Elektrolyts) sind diese Zustände großteils mit Elektronen gefüllt und können daher als Loch-Fallen dienen⁵ [59]. Es handelt sich also im Falle der ersten Bande um Loch-Fallen noch unbestimmter Identität.

⁴Bei Elektron-Trapping entsprechend aus den Fallen ins Leitungsband

⁵Das Vorhandensein gefüllter Intra-Band-Zustände führt zu einem Pinning des Fermi-Niveaus und hemmt damit die Sauerstoff-Erzeugungs-Reaktion bei der Wasserspaltung [63]

Die Lage der zweiten Bande bei 760 nm kann analog mit 0,6 eV unterhalb des Leitungsbandes angegeben werden. Auch hier muss es sich um Loch-Fallen handeln, da ein durch das Analyse-Licht verursachte Übergang aus den Fallen ins Leitungsband eine deutlich im infraroten Bereich liegende Absorption zur Folge hätte.

In erster Hypothese (basierend auf den Potential-Lagen in Übereinstimmung mit Abb. 5.2b) werden beide Banden getrappten Löchern im Charge Transfer- bzw. im Upper Hubbard-Band zugeordnet. Dabei wird die erste Bande mit einem Maximum um 610 nm den tiefen Fallen des UHB und damit dem MMCT Übergang zugeordnet, die zweite Bande mit einem Maximum von 760 nm den flachen Fallen des CTB und damit dem LMCT Übergang. Damit wäre die erste Bande dominiert durch Fe^{4+} -Spezies oder Hydroxyl-Radikale nach Gleichungen 2.6 und 2.7 bzw. 5.5, während die zweite Bande nach Gleichung 2.8 bzw. 5.4 geformt wird.

Im Folgenden soll diese Hypothese auf ihre Eignung überprüft werden.

5.2.1 Der Einfluss der Sauerstoff-Konzentration

In Kapitel 4.2 wird die Gasumgebung der Probe variiert und damit die Sauerstoff-Konzentration erhöht. Als Extremfall wird die Probe dabei mit frisch hergestelltem Ozon behandelt. Dabei werden folgende Beobachtungen gemacht:

- Die Gesamt-Absorption steigt mit zunehmender Sauerstoff-Konzentration
- Die Halbwertszeiten sinken mit zunehmender Sauerstoff-Konzentration, Ozon zeigt dabei die schnellste Kinetik. Die Rekombinationsrate steigt also proportional an.

Wird die detektierte Wellenlänge variiert und das Spektrum rekonstruiert, zeigt sich, dass das zweite Maximum mit zunehmender Sauerstoff-Konzentration an Intensität verliert und bei Behandlung mit Ozon sogar ganz verschwindet (Abb. 4.21). Die zugehörigen Transienten zeigen ein zunächst abfallendes Signal, welches dann eine später einsetzende kurzfristige Zunahme der Absorption zeigt. Diese Beobachtung wird für alle Gasumgebungen gemacht (vgl. Abb. 4.16 und 4.17).

Aus der Simulation des Spektrums für ozonbehandeltes Hämatit (s. Abb. 5.4) zeigt sich im Vergleich mit den unbehandelten Werten weiterhin, dass sich das Maximum des ersten Peaks zu 580 nm hin verschiebt. Weiterhin ist ein Anstieg am Rand des gemessenen Bereichs zu sehen, welcher auf eine Bande im infraroten Bereich hindeuten kann.

Unter atmosphärischen Bedingungen liegt an der Oberfläche der Partikel Sauerstoff in Form von adsorbiertem Sauerstoff, Fe-OH-Terminierung (v.a. bei Synthese aus wässriger Lösung) und Fe-O-Terminierung vor.

Während adsorbierter Sauerstoff als Elektronenfalle dienen kann (vgl. Gl. 2.9 in Kapitel 2.2), dienen v.a. Hydroxyl-Gruppen aber auch Sauerstoff-Anionen als Lochfallen. An diesen können nach Gleichung 5.4 Löcher getrappt werden.

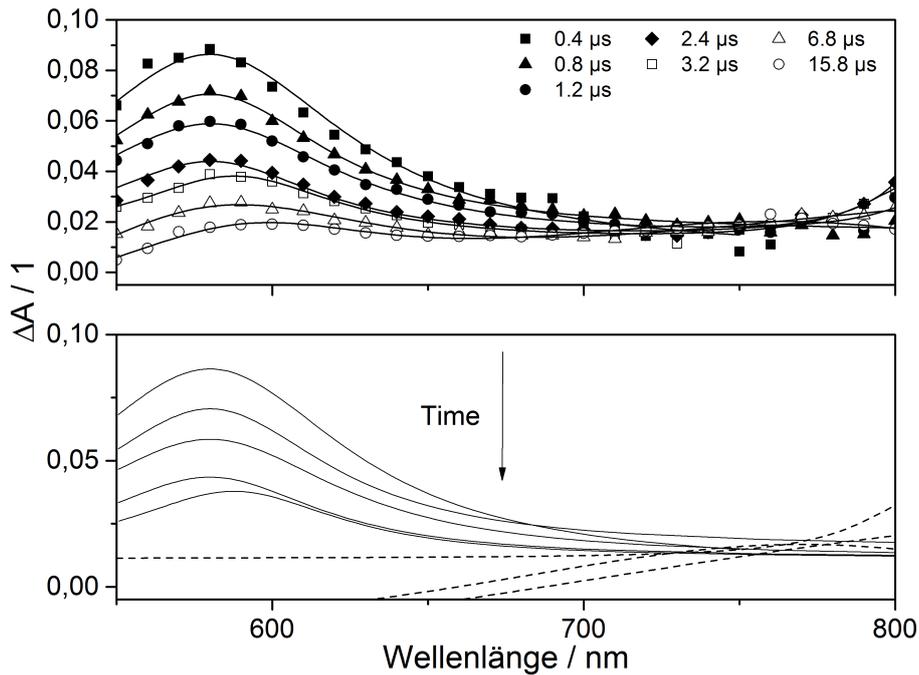


Abbildung 5.4: Simuliertes Gesamtspektrum und Einzelpeaks für ozonbehandeltes k-Hämatit zu verschiedenen Zeiten nach dem Puls

Dieser Vorgang entspräche konträr zu oben aufgestellter Hypothese eher dem **LMCT**-Prozess. Das Standard Reduktionspotential des Hydroxyls beträgt nach [117] $2,02 V_{RHE}$ und passt somit zu dem beobachteten Maximum der ersten Bande bei unbehandeltem Hämatit. An der Oberfläche adsorbierter Sauerstoff in hoher Konzentration, wie sie z.B. durch Ozon-Behandlung erreicht wird, füllt Sauerstoff-Fehlstellen an der Oberfläche auf. Als Folge werden Eisen-Kationen, welche durch das fehlende benachbarte Anion als Fe^{2+} vorliegen, wieder zu Fe^{3+} oxidiert. Das Gleichgewicht in Gleichung 5.5 wird dadurch verschoben und Fe^{4+} -Kationen sind die bevorzugten Trapstates. Das zu 580 nm hin verschobene Maximum der ersten Bande korrespondiert exakt mit den in der Literatur (s.o.) angegebenen Werten für Loch-Trapping an Fe^{4+} und kann dem **MMCT**-Prozess zugeordnet werden.

Das Potential der Oxidation von Fe_3^+ zu Fe_4^+ wird in der Literatur meist nur für Komplexe oder Doping-Zustände angegeben und zeigt extrem auseinander liegende Werte von ca. 1,6 V vs. NHE (pH7) [118] bis zu 3,0-3,6 V_{RHE} [119]. Das genaue Potential für die Reaktion in Hämatit ist somit nicht bestimmt.

Die beobachtete schnellere Rekombinationsrate mit zunehmender Sauerstoff-Konzentration lässt sich dadurch erklären, dass durch die Ozon-Behandlung die Oberfläche zum überwiegenden Teil Sauerstoff-terminiert vorliegt. Diese können sowohl als Loch- als auch als Elektronen-Traps dienen und es kommt verstärkt zu einer Rekombination aus zwischen Fallen und Leitungsband (equi-

valent zum Elektronen-Trapping) [59].

Weiterhin können Elektronen als Superoxid an auf der Oberfläche adsorbiertem Sauerstoff getrappt werden, das Potential dieser Reaktion liegt bei $-0,18 V_{RHE}$ [120] und damit in unmittelbarer räumlicher Nähe der Loch-Fallen. Elektronen im Leitungsband können damit nicht ins Innere des Kristalls wandern sondern werden an die Oberfläche gezogen. Dies erklärt auch die in großer Zahl vorhandenen, mit Elektronen gefüllten, Zustände in dieser Region welche von Pyeon *et al.* gefunden wurden [85].

Unter Einfluss von Ozon wird im Spektrum ein weiterer Anstieg der Absorption ab etwa 780 nm sichtbar. Dieser kann am unbehandelten Material nicht gefunden werden. Aufgrund der Limitierung des Mess-Equipments auf den UV-Vis-Bereich, kann dieser Anstieg nicht näher untersucht werden. Eine Abschätzung ordnet das Maximum dieser Bande auf etwa 900-950 nm und damit im nah-infraroten Bereich des Spektrums ein. In diesem Bereich werden Elektronen-Fallen verortet (Anregung aus den Fallen ins Leitungsband). Wie oben beschrieben, dominieren bei sehr hoher Sauerstoff-Konzentration Fehlstellen an Fe^{4+} -Ionen, entstehend aus der Disproportionierung des Fe^{3+} -Ions. Entsprechend entstehen dabei auch Fe^{2+} -Ionen, welche als Elektronen-Traps fungieren können. Das Auftreten des Anstiegs nur unter erhöhter Sauerstoff-Konzentration wird als Indiz gewertet, dass es sich hier um die Absorption der Elektronen an Fe^{2+} -Trapstates handelt.

5.2.2 Die Rolle der Fehlstellen

Unbehandelt weist die Oberfläche der Hämatit-Partikel weiterhin auch Sauerstoff-Fehlstellen auf. Es kommt zu lokalen Gitterverzerrungen und die benachbarten Kationen liegen als Fe^{2+} -Spezies vor. Die durch Berechnungen erhaltene Position der Fehlstellen $V_O^{\bullet\bullet}$ wird in Hämatit mit etwa $0,4 V_{RHE}$ angegeben [121]. Das Potential liegt damit tiefer in der Bandlücke (in Bezug auf die Löcher) als das Maximum der zweiten Bande (ca. $0,57 V_{RHE}$). Das Standard-Redox-Potential von Fe^{3+}/Fe^{2+} wird mit $0,77 V_{RHE}$ [122] angegeben, ein Wert, der gut mit den von Zandi *et al.* gefundenen Werten von $0,75 V_{RHN}$ übereinstimmt [121]. Damit liegt es etwas weniger tief in der Bandlücke (in Bezug auf die Löcher) als das Maximum der zweiten Bande. Die Nähe beider Potentiale legt nahe, dass Sauerstoff-Fehlstellen und Fe^{2+} -Kationen gekoppelt vorliegen. Ähnliches wurde auch von Zhang *et al.* vermutet [115]. Die Lage der beobachteten zweiten Absorptionsbande von 760nm liegt damit genau zwischen den Einzelpotentialen des gekoppelten Paares, was ein starker Hinweis auf eine korrekte Zuordnung des Loch-Trapstates ist.

Während der Messungen wurde sowohl für das unbehandelte wie auch für das behandelte Hämatit festgestellt, dass die Transienten bei 760 nm einen ungewöhnlichen Verlauf zeigen. Dem initialen Abbau folgt verspätet ein Anstieg der Absorption, bevor dann der endgültige Abfall der Kurve in das konstante Glied erfolgt. Dieser Verlauf lässt sich ebenfalls mit der Kopplung der Fehlstelle mit dem Eisen-Kation erklären. Das chromophore Zentrum liegt im ungepaarten Elektron der Fehlstel-

le. Durch Elektronen-Hopping können Elektronen am Fe^{2+} -Zentrum nach und nach zur Fehlstelle wandern (equivalent zum Loch-Trapping an Fe^{2+}) und damit weitere Farbzentren erzeugen. Eine Behandlung der Probe durch Sauerstoff/Ozon sorgt für kleiner werdende Intensitäten bis hin zum vollständigen Verschwinden der Bande. Wie oben beschrieben, werden durch Ozon Fehlstellen an der Oberfläche aufgefüllt, damit einher geht die Oxidation des zweiwertigen zum dreiwertigen Eisen-Kation. Das gekoppelte Fehlstellen-Paar entfällt somit als mögliche Loch-Falle.

Barroso *et al.* ordnen im Gegensatz zu obigem Absatz Absorptionsbanden bei Wellenlängen >650 nm Elektronen-Übergängen aus der Tiefe des Valenzbandes zu, wie in Abb. 5.5 dargestellt. Zu ähnlichen Schlüssen kommen Bahnemann, Hilgendorff und Memming für Laser Flash Messungen an Titandioxid. Auch sie stellen eine Verschiebung der Banden zu kleineren Wellenlängen unter Anwesenheit von Sauerstoff fest [123].

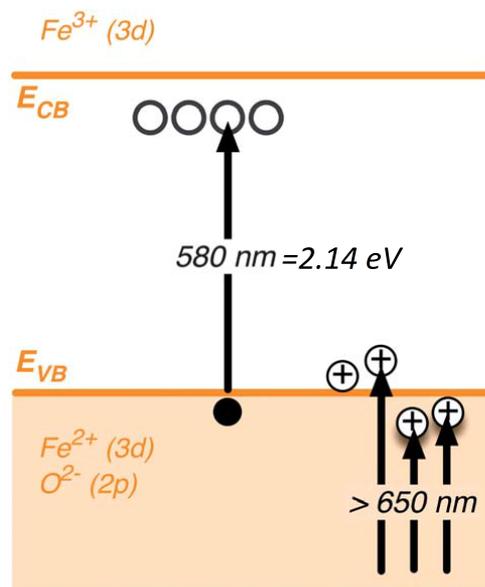


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung der elektronischen Übergänge in Hämatit-Photoanoden, verantwortlich für die transienten Absorptions-Spektren im Vis-NIR-Bereich. Bearb. nach [59].

Dieser Argumentation folgend, lägen die Trapzustände der zweiten Bande deutlich näher am Valenzband als es die Wellenlänge der Absorption vermuten lässt. Nach Braun *et al.* [111] und Husek *et al.* [116] liegen das CTB und das UHB in NEXAFS-Studien etwa 1,3 eV voneinander entfernt. Bei einer angenommenen Position von etwa 0,2 eV (600 nm) unterhalb des Leitungsbandes für die Lochfallen des UHB ergibt sich damit eine Lage von ca. 0,7 eV oberhalb des Valenzbandes für die Übergänge der zweiten Bande. Diese Zuordnung lässt jedoch die Frage offen, um welche Art Fehlstellen es sich hier handelt. Das Verschwinden der Bande bei Ozon-Behandlung gibt eine klare Indikation auf einen Sauerstoff-verwandten Trapstate. Ein Trapping an Sauerstoff nach

Gleichung 5.4 ist denkbar und würde oben genannter Zuordnung und der zunächst aufgestellten Hypothese entsprechen. Jedoch ließe eine Ozon-Behandlung in diesem Fall einen Anstieg des Signals erwarten, da ein Ausheilen von Fehlstellen eine Zunahme der Sauerstoff-Terminierung und damit der möglichen Trapstates bedeutete.

Es wird daher vermutet, dass das von Barroso *et al.* beobachtete breite Signal in der unterschiedlichen Messanordnung als Photoanode und damit ggf. einer Bandverbiegung durch die Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche begründet ist.

Wird eine Probe des Hämatits bei 500°C für eine Stunde kalziniert zeigt sich bei den Transienten ähnlich zum Verhalten unter erhöhter Sauerstoff-Konzentration eine schnellere Kinetik. Auch das Spektrum (s. Abb. 4.22) ähnelt dem des unter Sauerstoff-Atmosphäre gemessenen Materials. Eine Simulation der Einzelpeaks wurde daher nicht gesondert durchgeführt. Die thermische Behandlung führt hier zu zu einer Re-Organisation des Gitters. Dabei wandern Fehlstellen vom Innern des Kristallits an die Oberfläche. Pyeon *et al.* haben die Vorgänge an der Teilchen-Oberfläche schematisch zusammengefasst, wie in Abb. 5.6 gezeigt [85].

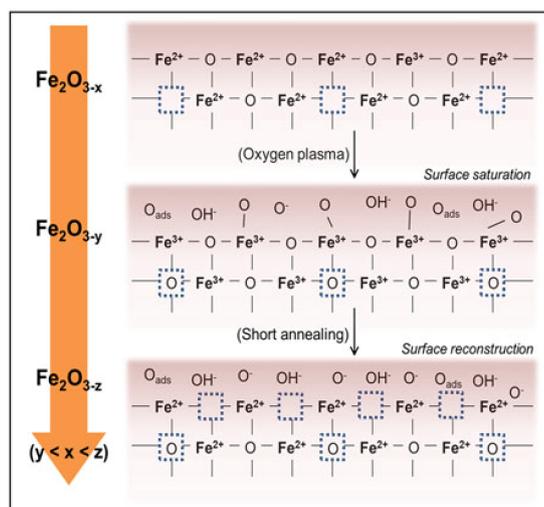


Abbildung 5.6: Schematische Darstellung der Hämatit Oberfläche nach Nachbehandlung mit Sauerstoff bzw. Kalzination. Aus [85]

Wird das Spektrum der kalzinierten Probe mit dem der unbehandelten Probe verglichen, zeigt sich, dass die zweite Bande nicht nur geringere Intensitäten zeigt sondern auch leicht zu kleineren Wellenlängen hin verschoben ist. Es besteht die Vermutung, dass es sich hierbei um Gitterverzerrungseffekte handelt, die mit der Anzahl und Position der einzelnen Sauerstoff-Fehlstellen zusammenhängen. Ein solcher Effekt wurde von Rioult *et al.* [124] sowie Pu *et al.* [125] beobachtet. Ein Beweis lässt sich mit den vorliegenden Messungen jedoch nicht führen.

Der Zusammenhang zwischen Sauerstoff-Konzentration und Fehlstellen ist in Gleichung 5.6 dargestellt.



Eine hohe Konzentration an Sauerstoff führt unmittelbar zu einer Gleichgewichtsverschiebung und damit einer Abnahme der Fehlstellen im System. Prozesse wie der LMCT- oder MMCT-Übergang werden dominierend und fördern eine schnelle Rekombination. Eine optimale Anzahl an Fehlstellen im System sind also dienlich um in einem photokatalytischen Aufbau die Rekombination zu verzögern, da Sauerstoff-Fehlstellen sehr effektive Traps darstellen.

Ein Vergleich der zwischen der unbehandelten Probe und der kalzinierten bzw. mit Ozon-behandelten Probe ist in Abb. 5.7 gezeigt. Der Effekt des Fehlstellen-Ausheilens ist deutlich zu sehen.

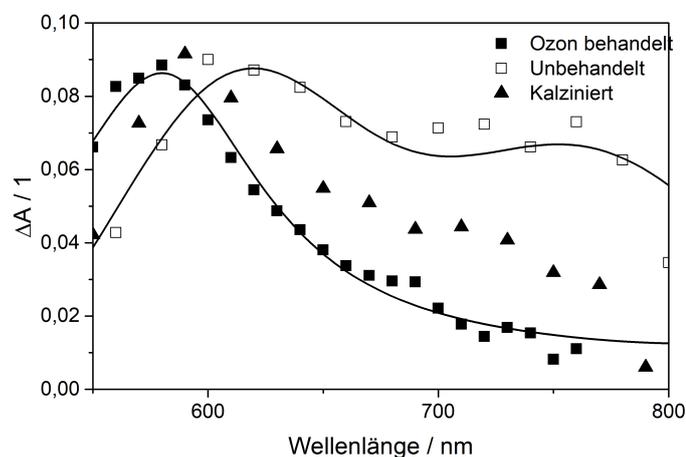


Abbildung 5.7: Rekonstruierte Spektren für k-Hämatit mit unterschiedlicher Konzentration an Fehlstellen. Unbehandelt (leere Quadrate), mit Ozon behandelt (gefüllte Quadrate) und kalziniert bei 500°C (Dreiecke).

Der Logik folgend lässt sich über Gleichung 5.6 auch das Verhalten unter Einfluss von Stickstoff oder Argon erklären, gezeigt in Abb. 4.20. In beiden Fällen wird Sauerstoff (adsorbiert als O_2 , OH^- oder H_2O) aus dem System entfernt. Damit werden die Sauerstoff-Fehlstellen zu den bevorzugten Trap-States. LMCT- und MMCT-Übergänge sind unmittelbar an die Präsenz von Sauerstoff gekoppelt und verlieren ihre Dominanz.

Das simulierte Absorptionsspektrum (s. Abb 4.35) von Magnetit passt dabei ebenso ins Bild. Hier zeigt sich eine klare Dominanz der Absorption im Vis-Bereich von ca. 650-780 nm. Ein Maximum bei ca. 600 nm ist nur sehr schwach ausgeprägt zu finden, die zweite Bande bei zeigt einen breiten Verlauf ohne prägnantes Maximum.

Magnetit ist im Gegensatz zu Hämatit kein ausgeprägter Halbleiter. Seine Bandlücke ist mit max. 0,3 eV [126] vernachlässigbar, Magnetit hat damit eher metallischen Charakter. Entsprechend ist es nicht photokatalytisch aktiv [127]. Die Oberfläche ist nahezu schwarz und wenig reflektierend. Konsequenter Weise ist die Gesamt-Absorption gegenüber Hämatit deutlich erniedrigt, was die Interpretation der Ergebnisse schwierig macht. Auch in Magnetit existieren jedoch Fehlstellen und potentielle Oberflächenzustände, welche in der Lage sind, Elektronen oder Löcher aufzunehmen. Aufgrund des metallischen Charakters wird jedoch davon ausgegangen, dass Elektronen-Transport ins Innere der Kristallite sowie die Rekombination die dominierenden Prozesse sind.

Magnetit mit seiner inversen Spinell-Struktur enthält eine Mischung aus zwei- und drei-wertigem Eisen und im Verhältnis weniger Sauerstoff-Anionen als Hämatit, wie bereits in Kapitel 5.1 diskutiert. Damit enthält es quasi-Sauerstoff-Fehlstellen und der Elektronen-Transport findet über Polaron-Hopping an den Kationen statt [128]. Die jeweils zurückbleibenden dreiwertigen Kationen entsprechen also einem an Fe^{2+} getrappten Loch. Die hohe Anzahl an Fe^{2+} im System erklärt auch die im Vergleich sehr langsam erscheinende Kinetik (vgl. Abb. 4.34), da diese als Rekombinations-Zentren für die Löcher dienen können. Die Rekombination ist zeitlich bereits unterhalb der Auflösefähigkeit des Photolyse-Geräts nahezu vollständig abgeschlossen, die gemessene Transiente erfasst lediglich den letzten Teil des Abbaus.

Magnetit stellt also eine extrem fehlstellen-reiche Variante des Eisenoxids dar, was sich in der beobachteten Dominanz der zweiten Bande um 760 nm stark widerspiegelt. Die Bildung von Fe^{4+} -Ionen für einen möglichen MMCT-Übergang ist durch das zugunsten von Fe^{2+} verschobene Gleichgewicht gehemmt. Wird die Probe, wie in Abb. 4.37 in Kapitel 4.6 gezeigt, mit Ozon gespült, werden Fehlstellen teilweise ausgeheilt, es kommt ggf. sogar zu einer Rekonstruktion des Gitters. Die Folge ist, wie schon für Hämatit beobachtet, ein weitgehendes Verschwinden der Bande um 760 nm.

Die Erzeugung von Sauerstoff-Fehlstellen durch Entzug von Sauerstoff bringt nach Gleichung 5.6 weitere Elektronen in das System ein, was die Konzentration der Majoritäts-Ladungsträger und damit auch die Gesamt-Leitfähigkeit erhöht. Die Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} , welche damit einhergeht, erleichtert die Wanderung der Elektronen und damit die Ladungstrennung via Polaron-Hopping. Eine zu hohe Konzentration an Fe^{2+} jedoch kann den gegenteiligen Effekt haben, da Fe^{2+} -Kationen als Rekombinationszentren für die Löcher dienen können [129]. Für die Anwendung als Photoelektrode stellt diese Beziehung also sowohl eine Möglichkeit zur Optimierung der Hämatit Eigenschaften für die Wasserspaltung (über kontrollierte Einbringung von Fehlstellen) wie auch eine Gefahr dar. Rioult *et al.* haben durch Messungen des Photostroms für Systeme mit Hämatit und Magnetit in verschiedenen Mischungsverhältnissen zeigen können, dass der Photostrom bei Variation der Anzahl der Fehlstellen (erreicht über Kalzinierung der Proben) ein Maximum durchläuft und bei weiter wachsender Zahl der Fehlstellen steil abfällt [101]. Der maximale Photostrom-Fluss (ein Anstieg von ca. 50% gegenüber dem intrinsischen Material ohne Fehlstel-

len) wird erreicht, wenn die Konzentration an Sauerstoff-Fehlstellen gerade noch niedrig genug liegt um keine Änderung der kristallinen Struktur oder eine Phasenumwandlung hervorzurufen. Basierend auf den o.g. Ergebnissen lässt sich als die zweite Bande des Absorptionsspektrums von Hämatit getrappten Löchern an Sauerstoff-Fehlstellen bzw. $V_O^{\bullet\bullet}-Fe^{2+}$ -Paaren zuordnen. Weiter lässt sich feststellen, dass eine laserinduzierte Phasenumwandlung, wie sie in der vorliegenden Arbeit gefunden wurde, einen negativen Einfluss auf die Rekombinationskinetik hat. Einschlüsse von Magnetit-Keimen im Hämatit dienen als Rekombinationszentren, wie in Abb. 5.8 schematisch dargestellt.

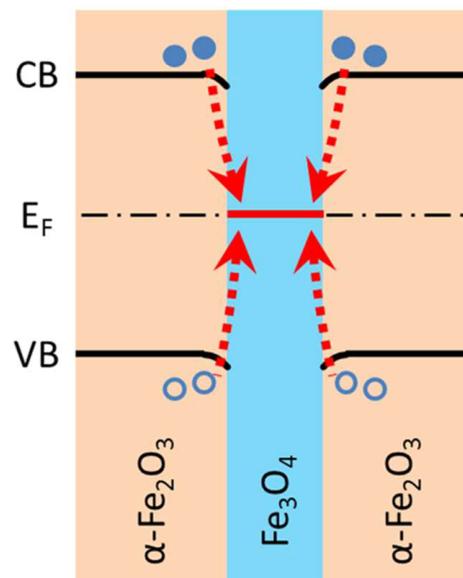


Abbildung 5.8: Magnetit-Keime innerhalb der Hämatit-Kristallite können als Rekombinationszentrum für Ladungsträger dienen. Gefüllte und offene Kreise stehen für photogenerierte Elektronen bzw. Löcher [124].

5.2.3 Fazit und finale Betrachtungen

Zu Beginn des Kapitels wurde auf den Stand der Forschung eingegangen. Den genannten Autoren war es nicht möglich, zwischen den Ladungsübergängen nach LMCT und denen nach MMCT zu unterscheiden. Diese Lücke zu schließen ist das Ziel der hier diskutierten Ergebnisse. Es wurde eine erste Hypothese aufgestellt, nach denen ein Übergang bei einer Wellenlänge von 610 nm dem MMCT zuzuordnen ist und ein weiterer Übergang bei 760 nm dem LMCT.

Diese Hypothese konnte nicht bestätigt werden, wiewohl eine Zuordnung beider Übergänge dennoch gelungen ist.

Es wurde festgestellt, dass die erste Bande tatsächlich aus zwei sich überlagernden Übergängen

zusammengesetzt ist, deren erster ein Maximum bei 580 nm zeigt und dem MMCT zugeordnet wurde und deren zweiter ein Maximum bei 610 nm zeigt und dem LMCT zugeordnet ist.

Die zweite Bande bei 760 nm konnte dem Lochtrapping an gekoppelten Paaren aus Sauerstoff-Fehlstellen und Fe^{2+} -Ionen zugeordnet werden.

Weiterhin wurde eine am Übergang in den Infraroten Bereich ansetzende Bande gefunden, welche getrappten Elektronen, vermutlich als Fe^{2+} , entspricht.

Die Ausprägung der einzelnen Banden ist von der Konzentration an Sauerstoff im System abhängig, welche zum Einen die an der Oberfläche adsorbierten Gruppen bestimmt und zum Anderen die Anzahl der Sauerstoff-Fehlstellen kontrolliert.

Diese Erkenntnisse zeigen, dass die ursprüngliche Simulation mit nur zwei definierten Maxima, wie in Abb. 5.3 gezeigt, nicht mehr korrekt ist. Es existieren insgesamt drei Lochzustände deren Banden Maxima bei 580 nm, 610 nm und 760 nm zeigen. Abb. 5.9 verdeutlicht dies.

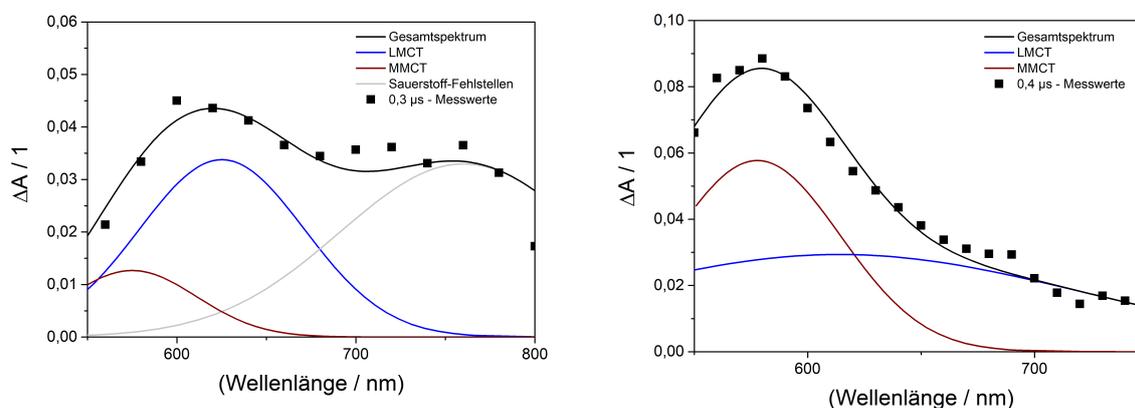


Abbildung 5.9: Simulation der Absorptionsspektren von unbehandeltem Hämatit (links) und ozonbehandeltem Hämatit (rechts). Die erste Bande kann in zwei Arten getrappter Löcher aufgelöst werden, welche je nach Sauerstoffgehalt an der Oberfläche unterschiedlich dominant auftreten. MMCT (rot) und LMCT (blau) liegen sich überlagernd vor. Fehlstellen (grau) bilden die zweite Bande in unbehandeltem Hämatit. Weiterhin gezeigt sind jeweils die Messwerte zum Zeitpunkt der maximalen Absorption (Quadrate) sowie die berechnete kumulative Kurve (schwarz).

Aus den einzeln aufgelösten Banden können nun unter Berücksichtigung eines konstanten Gliedes (irreversible Phasenumwandlung) die simulierten Transienten einfach exponentiell gefittet werden.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Gegensatz zu vielen anderen Veröffentlichungen, welche die transiente Kinetik an photoinduzierten Ladungsträgern in Hämatit an Filmen (meist innerhalb eines Aufbaus zur photoelektrochemischen Wasserspaltung) oder in kolloidalen Lösungen untersuchen, wurde in der vorliegenden Arbeit mit Pulvern gearbeitet, welche kommerziell erhältlich sowie durch Gefriertrocknung aus kolloidaler Suspension selbst hergestellt wurden.

Das Arbeiten in diffuser Reflexion erlaubt es, ohne Potentialverschiebung durch die Bandverbiegung an der Grenzfläche die Reaktionsdynamiken (Anregung, Trapping, Rekombination) zu betrachten, sowie den Ladungstransfer zwischen Partikeloberfläche und aus der Gasphase adsorbierten Molekülen zu untersuchen.

Ziel der Arbeit war es daher, die bei der Anregung von Hämatit-Pulvern entstehenden Spezies sowie ihr Zusammenspiel in Abhängigkeit der Umgebung zu untersuchen. Dabei lag der Fokus auf der Entschlüsselung und Zuordnung der durch die Anregung und die darauf folgenden Trapping-Prozesse entstehenden Spezies.

Die Arbeit lässt sich in zwei Teil-Abschnitte gliedern, welche zunächst getrennt betrachtet werden. Zum ersten Mal wurde ein durch den Laserpuls induzierter Phasenübergang von Hämatit zu Magnetit in Zusammenhang mit transienten Absorptionsmessungen via Laser Flash Photolyse beobachtet und untersucht. Dieser Phasenübergang äußerte sich in einer Anhebung des Niveaus der Grundlinie am Ende der Messung, welche auch nach langer Zeit nicht zurückgeht, sowie einer langsameren Kinetik der Rekombination bei fortgesetzter Pulsbestrahlung derselben Probenstelle. Ein analoges Verhalten wurde in vorhergegangenen Studien dieser Arbeitsgruppe auch für Laser Flash Photolyse Untersuchungen an Titandioxid-Pulvern beobachtet [73]. Der Phasenübergang wurde durch Röntgendiffraktometrie sowie Thermogravimetrie/Differential-Kalorimetrie analysiert.

Zwei Mechanismen wurden als Ursachen für die Modifikation der Probe betrachtet:

1. Eine thermisch verursachte Änderung der Probe, bei der es durch den hohen Energieeintrag in Form von Wärme an der Kristall-Oberfläche zur Plasmabildung und damit einem lokalen Aufschmelzen und Abkühlen der Probe kommt. Dabei wird durch das Plasma eine sauerstoffarme Atmosphäre erzeugt, welche die Entstehung von Magnetit begünstigt. Beim Abkühlprozess kommt es zur Bildung der kinetisch stabileren Magnetit-Phase. Da die Betrachtung der Röntgen-Diffraktogramme nicht den für schnelles Aufschmelzen und Abkühlen erwartbaren amorphen Anteil zeigen, wurde eine thermisch verursachte Phasenumwandlung als zweitrangig angesehen.

2. Eine photochemisch basierte Änderung der Probe, bei der durch die hohe Energie des Laserpulses an oder nahe der Oberfläche ein Überschuss an Elektronen-Loch-Paaren entsteht, der zur massiven Bildung von Sauerstoff-Fehlstellen führt. Es entstehen Regionen mit hoher Defekt-Dichte, die Gitterverzerrung um die Defekte herum führt zu einer Umstrukturierung der Kristalloberfläche zu Magnetit, welches eine geringere Koordinationszahl im Vergleich zu Hämatit besitzt.

Die laserinduzierte Phasenumwandlung konnte bei beiden Mechanismen auf den massiven Verlust von Sauerstoff aus dem Gitter und in Folge die Generation von Sauerstoff-Fehlstellen zurückgeführt werden, welche zu einer Verzerrung und darauf folgenden Relaxation des Gitters führen.

Dies konnte durch thermogravimetrische Messungen bestätigt werden. Es wurde die Vermutung aufgestellt, dass die Initiierung der Phasenumwandlung zunächst photochemisch stattfindet und im weiteren Verlauf (z.B. bei aufeinanderfolgenden Pulsen) durch thermische Effekte verstärkt und beschleunigt wird.

Die irreversible Veränderung der Probenoberfläche durch Phasenumwandlung beeinflusst die Interpretation transienter Absorptionsspektren. Es kann nicht weiter davon ausgegangen werden, dass es sich bei der Laser Flash Photolyse um ein zerstörungsfreies Analyse-Instrument handelt und die zu untersuchende Probe keinen Veränderungen unterliegt. Wahrscheinlich ist, dass neben Hämatit und Titandioxid auch weitere Metalloxid-Halbleiter ein ähnliches Verhalten zeigen.

Weiterhin kann nicht ausgeschlossen werden, dass auch bei der Anwendung von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in photoelektrochemischen Zellen in Elektrolyt-Lösung solche Phänomene (wenn auch ggf. in deutlich kleinerem Umfang) auftreten, besonders wenn in sauerstoffarmer Umgebung oder mit defektreichem Material gearbeitet wird. Andererseits bietet eine gezielte Ausnutzung des Effekts der Oberflächen-Umstrukturierung Potential für weitere Anwendungen als Photokatalysator (oder auch außerhalb dieses Gebiets). Eine detailliertere Studie dieser Prozesse ist hier sicherlich angebracht.

Der zweite Teilbereich der vorliegenden Arbeit beschäftigte sich mit der Fragestellung, welche Spezies bei der Anregung und dem anschließenden Trapping der Ladungsträger entstehen. Dabei wurde die Konzentration der adsorbierten Sauerstoff-Moleküle an der Kristalloberfläche variiert und die resultierenden transienten Absorptionsspektren analysiert, wobei eine Behandlung mit Ozon die höchste Sauerstoffdichte darstellte.

Die Analyse der Transienten bei dedizierten Wellenlängen zeigte eine klare Abhängigkeit der Kinetik von der Konzentration der an der Oberfläche adsorbierten Sauerstoff-Spezies. Je größer die Konzentration des Sauerstoffs, desto schneller wurde die Kinetik der Rekombination. Dies lässt sich auf die Präsenz tiefer Traps zurückführen, welche nahe dem Leitungsband liegen und auch als Elektronen-Fallen dienen können. Weiterhin werden Fehlstellen an der Oberfläche durch adsorbierten Sauerstoff ausgeheilt, eine intakte, defektarme Kristallstruktur fördert die Rekombination, da weniger Fallen zur Verfügung stehen.

Eine Analyse der transienten Spektren zeigte in guter Übereinstimmung mit der Literatur eine breite Bande bei etwa 600 nm, auslaufend in einen breiten, unspezifischen Bereich niedrigerer Absorption. Wurde die Probe mit Ozon behandelt, verschob sich das Verhältnis der Absorption hin zu einer prägnanteren ersten Bande, während die Absorption bei höheren Wellenlängen verschwand. Ähnliches, wenn auch weniger ausgeprägtes Verhalten zeigte sich bei niedrigerer Sauerstoff-Konzentration sowie bei vorhergehender Kalzinierung der Probe. Weiterhin kam es zu einer Verschiebung des Maximums zu kleineren Wellenlängen. Eine simulative Auflösung des Spektrums enthüllte zwei sich überlappende Absorptionsbanden, deren jeweilige Intensität mit zunehmender Sauerstoff-Sättigung variierte.

Die sich überlappenden Absorptionsbanden konnten dabei zwei verschiedenen Ladungstransfer-Mechanismen zugeordnet werden, einem Ligand-Metall-Transfer, welcher das Trapping der Löcher an Sauerstoff-Anionen im Gitter oder Hydroxyl-Ionen an der Oberfläche erlaubt und einem Metall-Metall-Transfer, welcher das Trapping an Eisen-Kationen über Disproportionierung erlaubt. Eine solche Auflösung der Absorptionssignale und die entsprechende Zuordnung der entsprechenden Trap-States konnte nach Stand der Literatur bisher nicht vorgenommen werden.

Um weitere Klarheit zur genauen Natur der Trapstates zu erlangen und der Frage nachzugehen, ob Löcher auch an höhervalenten Kationen ($\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{5+}/\text{Fe}^{6+}$) getrappt werden, bietet es sich an, in-situ Mößbauer-Spektroskopie anzuwenden. Dabei wird eine Pulverprobe in einer Mößbauer-Anordnung gleichzeitig in einem Winkel von $\geq 45^\circ$ mit Licht im UV-Bereich ($h\nu \geq E_g$) angeregt.

Die breite, unspezifische Bande im Bereich höherer Wellenlängen konnte dem Trapping an Sauerstoff-Fehlstellen zugeordnet werden. Dabei liegen die Fehlstellen gekoppelt mit den benachbarten Eisen-Kationen vor, es kommt zu Elektronenhopping, welches sich auch in der Form der Transienten bei dieser Wellenlänge zeigte.

Die Kinetik der Rekombination wird mit zunehmender Anzahl der Fehlstellen deutlich gehemmt, wobei, wie bereits weiter oben festgestellt, die Phasenumwandlung zu Magnetit die ins extreme getriebene Defektanzahl darstellt.

Die Konzentration der Fehlstellen stellt sich also als entscheidend für die Eignung von Hämatit als Photoanode heraus. Eine möglichst langsame Rekombinationsrate (entsprechend eine hohe Zahl an Defekten) ist in der Anwendung zur Wasserspaltung gewünscht, um ausreichend Ladungsträger für die Oxidierungsreaktion zur Verfügung zu haben. Gleichzeitig geht eine zu hohe Defektanzahl mit einem signifikanten Abfall des Photostroms einher, dann nämlich, wenn die Verzerrung zu einer Destabilisierung des Gitters führt [101]. Eine exakte Einstellung des optimalen Gehalts an Sauerstoff-Defekten böte also eine interessante Möglichkeit, die Eigenschaften des Hämatits für die photoelektrochemische Wasserspaltung maßzuschneidern. Hier kann eine gezielte Veränderung der Probenstruktur, wie sie durch die Einwirkung des Lasers beobachtet wurde, einen spannenden Ansatz bieten.

Abschließend erlauben die Auflösung des Spektrums in die einzelnen Banden und die Zuordnung der entstehenden Spezies es auch, jede Spezies einzeln über ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung beschreiben.

Für eine abschließende Bestätigung der Zuordnung der einzelnen Spezies, speziell der sehr nah beieinander liegenden Ligand-Metall und Metall-Metall-Übergänge kämen Laser Flash Photolyse Messungen bei verschiedenen Anregungswellenlängen in Frage, um die Transfer-Prozesse gezielt und separat anzuregen.

Die Wiederholung einiger Messungen im Femtosekundenlaser kann Aufschluß geben, wie sehr die Kinetik der Rekombination durch Variation der umgebenden Atmosphäre tatsächlich beeinflusst ist, da der überwiegende Teil der Ladungsträger innerhalb der Auflösung des hier verwendeten Nanosekunden-Lasers bereits rekombiert hat.

Messungen im Absorptionsmodus an kolloidaler Lösung können in Anwesenheit von Elektronen/Lochfängern durchgeführt werden. Bei geschickter Wahl dieser können die einzelnen Spezies separiert abgefangen werden.

Literaturverzeichnis

- [1] European Commission. Stepping up Europe's 2030 climate ambition Investing in a climate-neutral future for the benefit of our people. Technical report, European Commission, 2020.
- [2] D. Das. Hydrogen production by biological processes: a survey of literature. *International Journal of Hydrogen Energy*, 26(1):13–28, 2001.
- [3] L. Vayssieres. *On Solar Hydrogen & Nanotechnology*. Wiley, Singapore, 1st edition, 2010.
- [4] M. Grätzel. Photoelectrochemical cells. *Nature*, 414(6861):338–344, 2001.
- [5] A. Kudo and Y. Miseki. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chemical Society reviews*, 38(1):253–78, 2009.
- [6] A. Fujishima and K. Honda. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238(5358):37–38, 1972.
- [7] K. Ohashi, J. McCann, and J. Bockris. Stable photoelectrochemical cells for the splitting of water. *Nature*, 266(5603):610–611, 1977.
- [8] Z. Zou, J. Ye, and H. Arakawa. Photocatalytic water splitting into H₂ and/or O₂ under UV and visible light irradiation with a semiconductor photocatalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28(6):663–669, 2003.
- [9] A. Yamakata, T. Ishibashi, H. Kato, A. Kudo, and H. Onishi. Photodynamics of Na-TaO₃ Catalysts for Efficient Water Splitting. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(51):14383–14387, 2003.
- [10] R. Abe, M. Higashi, Z. Zou, K. Sayama, Y. Abe, and H. Arakawa. Photocatalytic Water Splitting into H₂ and O₂ over R₃TaO₇ and R₃NbO₇ (R = Y, Yb, Gd, La): Effect of Crystal Structure on Photocatalytic Activity. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(3):811–814, 2004.
- [11] Yong-Sheng Hu, Alan Kleiman-Shwarscstein, Arnold J. Forman, Daniel Hazen, Jung-Nam Park, and Eric W. McFarland. Pt-Doped α -Fe₂O₃ Thin Films Active for Photoelectrochemical Water Splitting. *Chemistry of Materials*, 20(12):3803–3805, jun 2008.

- [12] U. Björksten, J. Moser, and M. Grätzel. Photoelectrochemical studies on nanocrystalline hematite films. *Chemistry of materials*, 6(6):858–863, 1994.
- [13] L. A. Marusak, R. Messier, and W. B. White. Optical absorption spectrum of hematite, α -Fe₂O₃ near IR to UV. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 41(9):981–984, 1980.
- [14] J. H. Kennedy and K. W. Frese. Photooxidation of Water at α -FeO Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 125(5):709–714, 1978.
- [15] M. P. Dare-Edwards, J. B. Goodenough, A. Hamnett, and P. R. Trevellick. Electrochemistry and photoelectrochemistry of iron(III) oxide. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, 79(1):2027, 1983.
- [16] P. Liao, M. C. Toroker, and E. A. Carter. Electron transport in pure and doped hematite. *Nano Letters*, 11(4):1775–1781, 2011.
- [17] D. A. Grave, N. Yatom, D. S. Ellis, M. C. Toroker, and A. Rothschild. The Rust Challenge: On the Correlations between Electronic Structure, Excited State Dynamics, and Photoelectrochemical Performance of Hematite Photoanodes for Solar Water Splitting. *Advanced Materials*, 30(41):1706577, 2018.
- [18] R. F. G. Gardner, R. L. Moss, and D. W. Tanner. The electrical properties of alpha ferric oxide containing magnesium. *British Journal of Applied Physics*, 17(1):55–61, 1966.
- [19] Kevin Sivula, Florian Le Formal, and Michael Grätzel. Solar Water Splitting: Progress Using Hematite (α -Fe₂O₃) Photoelectrodes. *ChemSusChem*, 4(4):432–449, apr 2011.
- [20] I. V. Chernyshova, M. F. Hochella, and A. S. Madden. Size-dependent structural transformations of hematite nanoparticles. 1. Phase transition. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(14):1736–50, 2007.
- [21] A. Hellman, B. Iandolo, B. Wickman, H. Grönbeck, and J. Baltrusaitis. Electro-oxidation of water on hematite: Effects of surface termination and oxygen vacancies investigated by first-principles. *Surface Science*, 640:45–49, 2015.
- [22] N. J. Cherepy, D. B. Liston, J. A. Lovejoy, H. Deng, and J. Z. Zhang. Ultrafast Studies of Photoexcited Electron Dynamics in γ - and α -Fe₂O₃ Semiconductor Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(5):770–776, 1998.
- [23] A. G. Joly, J. R. Williams, S. A. Chambers, G. Xiong, W. P. Hess, and D. M. Laman. Carrier dynamics in α -Fe₂O₃ (0001) thin films and single crystals probed by femtosecond transient absorption and reflectivity. *Journal of Applied Physics*, 99(5):053521, 2006.

- [24] A. J. Cowan, C. J. Barnett, S. R. Pendlebury, M. Barroso, K. Sivula, M. Grätzel, J. R. Durrant, and D. R. Klug. Activation Energies for the Rate-Limiting Step in Water Photooxidation by Nanostructured α -Fe₂O₃ and TiO₂. *Journal of the American Chemical Society*, 133(26):10134–10140, 2011.
- [25] M. Barroso, C. A. Mesa, S. R. Pendlebury, A. J. Cowan, T. Hisatomi, K. Sivula, M. Grätzel, D. R. Klug, and J. R. Durrant. Dynamics of photogenerated holes in surface modified α -Fe₂O₃ photoanodes for solar water splitting. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 109(39):15640–5, 2012.
- [26] Y. Ma, S. R. Pendlebury, A. Reynal, F. Le Formal, and J. R. Durrant. Dynamics of photogenerated holes in undoped BiVO₄ photoanodes for solar water oxidation. *Chemical Science*, 5(8):2964, 2014.
- [27] F. Le Formal, S. R. Pendlebury, M. Cornuz, S. D. Tilley, M. Grätzel, and J. R. Durrant. Back electron-hole recombination in hematite photoanodes for water splitting. *Journal of the American Chemical Society*, 136(6):2564–74, 2014.
- [28] S. Corby, L. Francàs, A. Kafizas, and J. R. Durrant. Determining the role of oxygen vacancies in the photoelectrocatalytic performance of WO₃ for water oxidation. *Chemical Science*, 11(11):2907–2914, 2020.
- [29] S. Corby, R. R. Rao, L. Steier, and J. R. Durrant. The kinetics of metal oxide photoanodes from charge generation to catalysis. *Nature Reviews Materials*, 2021.
- [30] V. Sivakov, C. Petersen, C. Daniel, H. Shen, F. Mücklich, and S. Mathur. Laser induced local and periodic phase transformations in iron oxide thin films obtained by chemical vapour deposition. *Applied Surface Science*, 247(1-4):513–517, 2005.
- [31] A. R. da Costa. Ultra-fast dehydration and reduction of iron oxides by infrared pulsed radiation. *Scripta Materialia*, 47(5):327–330, 2002.
- [32] R. M. Cornell and U. Schwertmann. *The Iron Oxides - Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [33] E. Wolska and U. Schwertmann. Nonstoichiometric structures during dehydroxylation of goethite. *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures*, 189(3-4):223–237, 1989.
- [34] E. Wolska and U. Schwertmann. Selective X-ray line broadening in the goethite-derived hematite phase. *Physica Status Solidi (A) Applied Research*, 114(1):K11–K16, 1989.

- [35] K. Sivula, R. Zboril, F. Le Formal, R. Robert, A. Weidenkaff, J. Tucek, J. Frydrych, and M. Grätzel. Photoelectrochemical Water Splitting with Mesoporous Hematite Prepared by a Solution-Based Colloidal Approach. *Journal of the American Chemical Society*, 132(21):7436–7444, 2010.
- [36] R Rossetti, J. L. Ellison, J. M. Gibson, and L. E. Brus. Size effects in the excited electronic states of small colloidal CdS crystallites. *The Journal of Chemical Physics*, 80:4464–4469, 1984.
- [37] N. C. Debnath and A. B. Anderson. Optical Spectra of Ferrous and Ferric Oxides and the Passive Film : A Molecular Orbital Study. *Journal of The Electrochemical Society*, 129(10):2169–2174, 1982.
- [38] M. N. Huda, A. Walsh, Y. Yan, S. Wei, and M. M. Al-Jassim. Electronic, structural, and magnetic effects of 3d transition metals in hematite. *Journal of Applied Physics*, 107(12):123712, 2010.
- [39] T. Lindgren, H. Wang, N. Beermann, L. Vayssieres, A. Hagfeldt, and S. Lindquist. Aqueous photoelectrochemistry of hematite nanorod array. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 71(2):231–243, 2002.
- [40] R. F. G. Gardner, F. Sweett, and D. W. Tanner. The electrical properties of alpha ferric oxide-I: The impure oxide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 24(10):1175–1181, 1963.
- [41] R. Memming. *Semiconductor Electrochemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2 edition, 2015.
- [42] L. Forro, O. Chauvet, D. Emin, L. Zuppiroli, H. Berger, and F. Levy. High mobility n-type charge carriers in large single crystals of anatase (TiO₂). *Journal of Applied Physics*, 75(1):633–635, 1994.
- [43] J. Goodenough. Metallic oxides. *Progress in Solid State Chemistry*, 5:145–399, 1971.
- [44] T. Nakau. Electrical Conductivity of α -Fe₂O₃. *Journal of the Physical Society of Japan*, 15(4):727, 1960.
- [45] D. Benjelloun, J. P. Bonnet, J. P. Doumerc, J. C Launay, M. Onillon, and P. Hagenmuller. Anisotropy of electrical properties of iron oxide. *Materials Chemistry and Physics*, 10(6):503–518, 1984.
- [46] H. P. Maruska and A. K. Ghosh. Transition-metal dopants for extending the response of titanate photoelectrolysis anodes. *Solar Energy Materials*, 1:237–247, 1979.

- [47] W. Feitknecht. Die Oxidation von feinteiligem Fe₃O₄ und Eisen. *Memoires Scientifiques Rev. Metallurg.*, 62:121–126, 1965.
- [48] M. Rau, D. Rieck, and J. W. Evans. Investigation of iron oxide reduction by TEM. *Metallurgical Transactions*, 18B:257–278, 1987.
- [49] F. A. Cotton and G. Wilkinson. *Advanced Inorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, 4th edition, 1980.
- [50] R. S. Sapiieszko and E. P. Matijevic. Preparation of well defined colloidal particles by thermal decomposition of metal chelates. I. Iron oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 74:405–422, 1980.
- [51] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, and D.W. Bahnemann. Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chemical Reviews*, 114(19):9919–9986, 2014.
- [52] M. Grätzel and A. J. Frank. Interfacial electron-transfer reactions in colloidal semiconductor dispersions. Kinetic analysis. *The Journal of Physical Chemistry*, 86(15):2964–2967, 1982.
- [53] A. J. Bosman and H. J. van Daal. Small-polaron versus band conduction in some transition-metal oxides. *Advances in Physics*, 19(77):1–117, 1970.
- [54] R. H. Chang and J. B. Wagner. Direct-Current Conductivity and Iron Tracer Diffusion in Hematite at High Temperatures. *Journal of the American Ceramic Society*, 4(55):211, 1972.
- [55] C. Di Valentin and A. Selloni. Bulk and Surface Polarons in Photoexcited Anatase TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(17):2223–2228, 2011.
- [56] H. Gerischer. The impact of semiconductors on the concepts of electrochemistry. *Electrochimica Acta*, 35(11-12):1677–1699, 1990.
- [57] C. Baumanis. *Synthesewege und photoelektrochemische Eigenschaften von Hämatit-Nanomaterialien*. PhD thesis, Leibniz Universität Hannover, 2011.
- [58] S. R. Pendlebury, M. Barroso, A. J. Cowan, K. Sivula, J. Tang, M. Grätzel, D. Klug, and J. R. Durrant. Dynamics of photogenerated holes in nanocrystalline α -Fe₂O₃ electrodes for water oxidation probed by transient absorption spectroscopy. *Chemical communications (Cambridge, England)*, 47(2):716–8, 2011.

- [59] M. Barroso, S. R. Pendlebury, A. J. Cowan, and J. R. Durrant. Charge carrier trapping, recombination and transfer in hematite (α -Fe₂O₃) water splitting photoanodes. *Chemical Science*, 4(7):2724–2734, 2013.
- [60] B. Amami, M. Addou, F. Millot, A. Sabioni, and C. Monty. Self-diffusion in α -Fe₂O₃ natural single crystals. *Ionics*, 5(5-6):358–370, 1999.
- [61] H. S. Lee, R. Kubrin, R. Zierold, A. Yu. Petrov, K. Nielsch, G. Schneider, and M. Eich. Photonic properties of titania inverse opal heterostructures. *Optical Materials Express*, 3(8):1007, 2013.
- [62] U. Diebold. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, 48(5-8):53–229, 2003.
- [63] B. Iandolo and A. Hellman. The role of surface States in the oxygen evolution reaction on hematite. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 53(49):13404–8, 2014.
- [64] M. Barroso, A. J. Cowan, S. R. Pendlebury, M. Grätzel, D. R. Klug, and J. R. Durrant. The role of cobalt phosphate in enhancing the photocatalytic activity of α -Fe₂O₃ toward water oxidation. *Journal of the American Chemical Society*, 133(38):14868–71, 2011.
- [65] B. Klahr, S. Gimenez, F. Fabregat-Santiago, T. Hamann, and J. Bisquert. Water oxidation at hematite photoelectrodes: the role of surface states. *Journal of the American Chemical Society*, 134(9):4294–302, 2012.
- [66] B. Klahr, S. Gimenez, F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, and T. W. Hamann. Electrochemical and photoelectrochemical investigation of water oxidation with hematite electrodes. *Energy & Environmental Science*, 5(6):7626, 2012.
- [67] C. Y. Cummings, F. Marken, L. M Peter, A. A. Tahir, and K. G. U. Wijayantha. Kinetics and mechanism of light-driven oxygen evolution at thin film α -Fe₂O₃ electrodes. *Chemical communications (Cambridge, England)*, 48(14):2027–9, 2012.
- [68] K. Kobayashi, G. Okada, and J. Kumanotani. Donor levels in alpha-Fe₂O₃. *Journal of Materials Science Letters*, 7(8):853–854, 1988.
- [69] J. Kiwi and M. Grätzel. Light-induced hydrogen formation and photo-uptake of oxygen in colloidal suspensions of α -Fe₂O₃. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 83(4):1101, 1987.
- [70] B. W. Faughnan and Z. J. Kiss. Photoinduced Reversible Charge-Transfer Processes in Transition-Metal-Doped Single-Crystal SrTiO₃ and TiO₂. *Physical Review Letters*, 21(18):1331–1334, 1968.

- [71] B. C. Faust, M. R. Hoffmann, and D. W. Bahnemann. Photocatalytic oxidation of sulfur dioxide in aqueous suspensions of α -iron oxide (Fe_2O_3). *The Journal of Physical Chemistry*, 93(17):6371–6381, 1989.
- [72] A. Freytag, S. Sánchez-Paradinas, S. Naskar, N. Wendt, M. Colombo, G. Pugliese, J. Poppe, C. Demirci, I. Kretschmer, D. W. Bahnemann, P. Behrens, and N. C. Bigall. Versatile Aerogel Fabrication by Freezing and Subsequent Freeze-Drying of Colloidal Nanoparticle Solutions. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 55(3):1200–3, 2016.
- [73] Jenny Schneider. *Nanosecond Laser Flash Photolysis Studies for the Elucidation of Photoinduced Processes in Different TiO_2 Photocatalysts*. PhD thesis, Leibniz University Hannover, 2016.
- [74] C. G. Hatchard and C. A. Parker. A new sensitive chemical actinometer - II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 235(1203):518–536, jun 1956.
- [75] S. Goldstein and J. Rabani. The ferrioxalate and iodide-iodate actinometers in the UV region. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 193(1):50–55, 2008.
- [76] W. H. Bragg and W. L. Bragg. The Reflection of X-rays by Crystals. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 88(610):428–438, 1913.
- [77] P. Scherrer. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, pages 98–100, 1918.
- [78] A. L. Patterson. The scherrer formula for X-ray particle size determination. *Physical Review*, 56(10):978–982, 1939.
- [79] A. C. Dodd, A. J. McKinley, M. Saunders, and T. Tsuzuki. Effect of particle size on the photocatalytic activity of nanoparticulate zinc oxide. *Journal of Nanoparticle Research*, 8(1):43–51, 2006.
- [80] P. J. Haines. *Thermal Methods of Analysis*, volume 1. Springer Netherlands, Dordrecht, 1995.
- [81] P. Kubelka and F. Munk. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. *Zeitschrift für technische Physik*, 12:593–601, 1931.

- [82] C. Baumanis, J. Z. Bloh, R. Dillert, and D.W. Bahnemann. Hematite Photocatalysis: Dechlorination of 2,6-Dichloroindophenol and Oxidation of Water. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(51):25442–25450, 2011.
- [83] I. Ivanova. *Photocatalytic Water Splitting in Sodium Tantalate Suspensions*. PhD thesis, Leibniz University Hannover, 2014.
- [84] U. Diebold, J. Lehman, T. Mahmoud, M. Kuhn, G. Leonardelli, W. Hebenstreit, M. Schmid, and P. Varga. Intrinsic defects on a TiO₂(110) surface and their reaction with oxygen: a scanning tunneling microscopy study. *Surface Science*, 411:137–153, 1998.
- [85] M. Pyeon, T. Ruoko, J. Leduc, Y. Gönüllü, M. Deo, N. V. Tkachenko, and S. Mathur. Critical role and modification of surface states in hematite films for enhancing oxygen evolution activity. *Journal of Materials Research*, 33(4):455–466, 2018.
- [86] R. Zboril, M. Mashlan, and D. Petridis. Iron(III) Oxides from Thermal Processes - Synthesis, Structural and Magnetic Properties, Mössbauer Spectroscopy Characterization, and Applications. *Chemistry of Materials*, 14(3):969–982, 2002.
- [87] K. Kelm and W. Mader. Synthesis and Structural Analysis of ϵ -Fe₂O₃. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 631(12):2383–2389, 2005.
- [88] H. Okudera. Single crystal X-ray studies of cation-deficient magnetite. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 212(6):458–461, 1997.
- [89] R. L. Blake, R. E. Hessevick, T. Zoltai, and L. W. Finger. Refinement of the hematite structure. *American Mineralogist*, 51:123–129, 1966.
- [90] B. A. Wechsler, D. H. Lindsley, and C. T. Prewitt. Crystal structure and cation distribution in titanomagnetites (Fe_{3-x}Ti_xO₄). *American Mineralogist*, 69:754–770, 1984.
- [91] N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, and E. Pelizzetti. Subnanosecond Relaxation Dynamics in TiO₂ Colloidal Sols (Particle Sizes $R_p = 1.0$ -13.4 nm). Relevance to Heterogeneous Photocatalysis. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(45):16655–16661, 1995.
- [92] M. Biswal, A. Suryawanshi, V. Thakare, S. Jouen, B. Hannoyer, V. Aravindan, S. Madhavi, and S. Ogale. Mesoscopic magnetic iron oxide spheres for high performance Li-ion battery anode: a new pulsed laser induced reactive micro-bubble synthesis process. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(44):13932, 2013.
- [93] C. Sol and R. J. D. Tilley. Ultraviolet laser irradiation induced chemical reactions of some metal oxides. *Journal of Materials Chemistry*, 11(3):815–820, 2001.

- [94] R. J. D. Tilley. Ultra-rapid laser irradiation as a preparative technique in solid state chemistry. *Journal of Materials Chemistry*, 9(1):259, 1999.
- [95] Y. Zhao, Z. C. Feng, Y. Liang, and H. W. Sheng. Laser-induced coloration of WO₃. *Applied Physics Letters*, 71(16):2227, 1997.
- [96] S. R. Pendlebury, A. J. Cowan, M. Barroso, K. Sivula, J. Ye, M. Grätzel, D. R. Klug, J. Tang, and J. R. Durrant. Correlating long-lived photogenerated hole populations with photocurrent densities in hematite water oxidation photoanodes. *Energy & Environmental Science*, 5(4):6304, 2012.
- [97] S. R. Pendlebury, X. Wang, F. Le Formal, M. Cornuz, A. Kafizas, S. D. Tilley, M. Grätzel, and J. R. Durrant. Ultrafast charge carrier recombination and trapping in hematite photoanodes under applied bias. *Journal of the American Chemical Society*, 136(28):9854–7, 2014.
- [98] S. Sorenson, E. Driscoll, S. Haghghat, and J. M Dawlaty. Ultrafast Carrier Dynamics in Hematite Films: The Role of Photoexcited Electrons in the Transient Optical Response. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(41):23621–23626, 2014.
- [99] Pascale Rudolph. *Physikalische Chemie der Laser-Material-Wechselwirkung mit Ba-Al-Borosilikatglas, AlN, SiC, SiC-TiC-TiB₂*. PhD thesis, Technische Universität Berlin, 2002.
- [100] R. F. G. Gardner, F. Sweett, and D. W. Tanner. The electrical properties of alpha ferric oxide-II. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 24(10):1183–1196, 1963.
- [101] M. Rioult, H. Magnan, D. Stanescu, and A. Barbier. Single Crystalline Hematite Films for Solar Water Splitting: Ti-Doping and Thickness Effects. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(6):3007–3014, 2014.
- [102] S. Preuss, M. Späth, Y. Zhang, and M. Stuke. Time resolved dynamics of subpicosecond laser ablation. *Applied Physics Letters*, 62(23):3049–3051, 1993.
- [103] J. Bonse. *Materialbearbeitung von Halbleitern und Nitridkeramiken mit ultrakurzen Laserpulsen*. PhD thesis, Technische Universität Berlin, 2001.
- [104] D. von der Linde and K. Sokolowski-Tinten. The physical mechanisms of short-pulse laser ablation. *Applied Surface Science*, 154-155:1–10, feb 2000.
- [105] N. Bloembergen. Laser-induced electric breakdown in solids. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 10(3):375–386, 1974.

- [106] N. Ltoh and K. Tanimura. Effects Of Photoexcitation Of Self-Trapped Excitons In Insulators. *Optical Engineering*, 28(10), 1989.
- [107] B S Hemingway. Thermodynamic properties for bunsenite, NiO, magnetite, Fe₃O₄, and hematite, Fe₂O₃, with comments on selected oxygen buffer reactions. *American Mineralogist*, 75(7):781–790, 1990.
- [108] Th. Beuermann, H. J. Brinkmann, T. Damm, and M. Stuke. Picosecond UV Excimer Laser Ablation of LiNbO₃. *MRS Proceedings*, 191:37, 1990.
- [109] M. Gaudon, N. Pailhé, J. Majimel, A. Wattiaux, J. Abel, and A. Demourgues. Influence of Sn⁴⁺ and Sn⁴⁺/Mg²⁺ doping on structural features and visible absorption properties of α -Fe₂O₃ hematite. *Journal of Solid State Chemistry*, 183(9):2101–2109, 2010.
- [110] N. Pailhé, A. Wattiaux, M. Gaudon, and A. Demourgues. Impact of structural features on pigment properties of α -Fe₂O₃ haematite. *Journal of Solid State Chemistry*, 181(10):2697–2704, 2008.
- [111] A. Braun, K. Sivula, D. K. Bora, J. Zhu, L. Zhang, M. Grätzel, J. Guo, and E. C. Constable. Direct Observation of Two Electron Holes in a Hematite Photoanode during Photoelectrochemical Water Splitting. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(32):16870–16875, 2012.
- [112] J. C. Papaioannou, G. S. Patermarakis, and H. S. Karayianni. Electron hopping mechanism in hematite (α -Fe₂O₃). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66(5):839–844, 2005.
- [113] J. Freitag, A. Domínguez, T. A. Niehaus, A. Hülsewig, R. Dillert, T. Frauenheim, and D. W. Bahnemann. Nitrogen(II) Oxide Charge Transfer Complexes on TiO₂: A New Source for Visible-Light Activity. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(9):4488–4501, 2015.
- [114] P. Liao and E. A. Carter. Optical Excitations in Hematite (α -Fe₂O₃) via Embedded Cluster Models: A CASPT2 Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(42):20795–20805, 2011.
- [115] J. Zhang and S. Eslava. Understanding charge transfer, defects and surface states at hematite photoanodes. *Sustainable Energy & Fuels*, 3(6):1351–1364, 2019.
- [116] J. Husek, A. Cirri, S. Biswas, and L. R. Baker. Surface electron dynamics in hematite (α -Fe₂O₃): correlation between ultrafast surface electron trapping and small polaron formation. *Chemical Science*, 8(12):8170–8178, 2017.
- [117] W. M. Haynes. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 95th edition, 2014.

- [118] P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M.T. Weller, F.A. Armstrong, and M. Hagermann. *Inorganic Chemistry*. Oxford University Press, Oxford, 5th edition, 2010.
- [119] R. Rajagopalan, B. Chen, Z. Zhang, X. Wu, Y. Du, Y. Huang, B. Li, Y. Zong, J. Wang, G. Nam, M. Sindoro, S. Dou, H. Liu, and H. Zhang. Improved Reversibility of Fe³⁺/Fe⁴⁺ Redox Couple in Sodium Super Ion Conductor Type Na₃ Fe₂(PO₄)₃ for Sodium-Ion Batteries. *Advanced Materials*, 29(12):1605694, 2017.
- [120] D. A. Armstrong, R. E. Huie, W. H. Koppenol, S.V. Lymar, G. Merényi, P. Neta, B. Ruscic, D.M. Stanbury, S. Steenken, and P. Wardman. Standard electrode potentials involving radicals in aqueous solution: inorganic radicals (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(11-12):1139–1150, dec 2015.
- [121] O. Zandi and T. W. Hamann. Enhanced Water Splitting Efficiency Through Selective Surface State Removal. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(9):1522–1526, 2014.
- [122] P. W. Atkins. *Physical Chemistry*. Oxford University Press, 8 edition, 2006.
- [123] D. W. Bahnemann, M. Hilgendorff, and R. Memming. Charge carrier dynamics at TiO₂ particles: reactivity of free and trapped holes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(21):4265–4275, 1997.
- [124] M. Rioult, D. Stanescu, E. Fonda, A. Barbier, and H. Magnan. Oxygen Vacancies Engineering of Iron Oxides Films for Solar Water Splitting. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(14):7482–7490, 2016.
- [125] A. Pu, J. Deng, M. Li, J. Gao, H. Zhang, Y. Hao, J. Zhong, and X. Sun. Coupling Ti-doping and oxygen vacancies in hematite nanostructures for solar water oxidation with high efficiency. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(8):2491, 2014.
- [126] H. Liu and C. Di Valentin. Band Gap in Magnetite above Verwey Temperature Induced by Symmetry Breaking. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(46):25736–25742, 2017.
- [127] Y. Ling, G. Wang, J. Reddy, C. Wang, J. Z. Zhang, and Y. Li. The influence of oxygen content on the thermal activation of hematite nanowires. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 51(17):4074–9, 2012.
- [128] Z. Li, W. Luo, M. Zhang, Ji. Feng, and Z. Zou. Photoelectrochemical cells for solar hydrogen production: current state of promising photoelectrodes, methods to improve their properties, and outlook. *Energy & Environmental Science*, 6(2):347–370, 2013.

-
- [129] H. Magnan, P. Le Fèvre, D. Chandesris, P. Krüger, S. Bourgeois, B. Domenichini, A. Verdini, L. Floreano, and A. Morgante. Resonant photoelectron and photoelectron diffraction across the Fe₃ edge of Fe. *Physical Review B*, 81(8):085121, 2010.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Elementarzelle des Hämatits	5
2.2	Berechnete Bandstruktur sowie Zustandsdichte (DOS) von Hämatit	6
2.3	Absorptionsspektrum von Hämatit	7
2.4	Mögliche Wege zur Leistungssteigerung von Hämatit-Photoanoden	8
2.5	Kristallstruktur von Magnetit	9
2.6	Schematische Darstellung der Prozesse innerhalb eines Halbleiter-Kristalls. . . .	12
2.7	Transiente Reflexion nach Anregung mittels Femtosekunden Laser Flash Photolyse (Anregung bei 407 nm) an einem Hämatit Einkristall.	13
2.8	Raumladungszone an der Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche	14
2.9	Zustandsdichte für intrinsisches, OH-terminiertes und O-terminiertes Hämatit. . .	16
2.10	Zustände innerhalb der Hämatit Bandlücke und transiente Spektren	17
2.11	Schematisches Banddiagramm der photoelektrochemischen Wasserspaltung in einer Zelle, bestehend aus einer Hämatit-Photoanode zur Sauerstoff-Oxidation sowie einer Photokathode zur Wasserstoff-Reduktion.	18
3.1	Schematischer Aufbau der Anlage zur Messung der transienten diffusen Reflexion.	21
3.2	Schematischer Aufbau einer Analysewaage zur thermogravimetrischen Messung	24
4.1	Fotografische Aufnahmen der verwendeten Materialien	27
4.2	Fotografische Aufnahme einer Probe nach Bestrahlung	28
4.3	TEM-Aufnahme der k-Hämatit-Partikel	29
4.4	TEM-Aufnahme der s-Hämatit-Partikel	29
4.5	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Pulverprobe von k-Hämatit. . .	30
4.6	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Pulverprobe von k-Magnetit. . .	31
4.7	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Pulverprobe von s-Hämatit . .	31
4.8	UV-Vis-Spektren von s-Hämatit und k-Hämatit	33
4.9	Transientes Reflexionsspektrum einer k-Hämatitprobe.	34
4.10	Transiente Reflexion einer k-Hämatit Probe unter atmosphärischen Bedingungen.	35
4.11	Transiente von k-Hämatit an Atmosphäre über eine Messzeit von 450 μ s.	36
4.12	Transienten von k-Hämatit bei 610 nm, in verschiedenen Gasumgebungen	37
4.13	Normalisierte Transienten für k-Hämatit in verschiedenen Gasumgebungen	38
4.14	Transiente von k-Hämatit bei 610 nm, nach Behandlung mit Ozon.	40

4.15	Transiente Absorption für kalziniertes k-Hämatit nach Anregung bei 351 nm und einer Laserenergie von 8 mJ/Puls, detektiert bei 600 nm.	41
4.16	Transienten von k-Hämatit, detektiert bei 560, 600, 680 sowie 760 nm.	42
4.17	Transienten für ozonbehandeltes k-Hämatit, detektiert bei 560, 600,680 sowie 760 nm.	43
4.18	Dreidimensionale Auftragung der gemessenen Transienten für die Anregung von k-Hämatit bei 351 nm	44
4.19	Rekonstruiertes Spektrum von unbehandeltem k-Hämatit	44
4.20	Spektren für k-Hämatit bei verschiedenen Atmosphären.	46
4.21	Rekonstruiertes Spektrum von ozonbehandeltem k-Hämatit	47
4.22	Rekonstruiertes Spektrum von thermisch vorbehandeltem k-Hämatit	48
4.23	Transiente Absorption einer unbehandelten sowie einer ozonbehandelten s-Hämatit-Probe.	49
4.24	Transiente Absorption für unbehandeltes s-Hämatit, detektiert bei verschiedenen Wellenlängen	50
4.25	Transiente Absorption für ozonbehandeltes s-Hämatit, detektiert bei verschiedenen Wellenlängen	50
4.26	Rekonstruierte Spektren von unbehandeltem (links) sowie ozonbehandeltem (rechts) s-Hämatit.	51
4.27	Röntgendiffraktogramm des verwendeten k-Hämatits der Firma IoLiTec.	52
4.28	Röntgendiffraktogramm des verwendeten s-Hämatits der Firma IoLiTec.	53
4.29	Röntgendiffraktogramm des verwendeten k-Magnetits der Firma IoLiTec.	53
4.30	XRD einer pulsbestrahlten Schicht von Hämatit, Phasenumwandlung.	54
4.31	Thermogravimetrische Analyse eines unbehandelten sowie eines mit Ozon behandelten Hämatitpulvers.	55
4.32	Pulverdiffraktogramm des mit Ozon behandelten Hämatitpulvers vor Beginn und nach Ende der thermogravimetrischen Analyse.	56
4.33	Pulverdiffraktogramm des unbehandelten Hämatitpulvers vor Beginn und nach Ende der Thermogravimetrischen Analyse.	57
4.34	Transienten von k-Magnetit, detektiert bei 560, 600, 610, 680 sowie 760 nm.	58
4.35	Rekonstruiertes Spektrum von k-Magnetit	59
4.36	Transienten von ozonbehandeltem k-Magnetit, detektiert bei 570, 600, 690 sowie 770 nm.	60
4.37	Rekonstruiertes Spektrum von ozonbehandeltem k-Magnetit	61
5.1	Avalanche Ionisation und schematische Darstellung der Plasmaerzeugung durch Laserpuls.	66

5.2	Schematische Darstellung der Ladungsübergänge LMCT und MMCT sowie der Lage der Loch-Zustände in der Bandlücke	70
5.3	Simuliertes Gesamtspektrum und Einzelpeaks für unbehandeltes k-Hämatit zu verschiedenen Zeiten nach dem Puls	71
5.4	Simuliertes gesamtspektrum und Einzelpeaks für ozonbehandeltes k-Hämatit zu verschiedenen Zeiten nach dem Puls	73
5.5	Schema der möglichen elektronischen Übergänge in Hämatit	75
5.6	Schematische Darstellung der Hämatit Oberfläche nach Nachbehandlung mit Sauerstoff bzw. Kalzination	76
5.7	Rekonstruierte Spektren für k-Hämatit mit unterschiedlicher Konzentration an Fehlstellen	77
5.8	Magnetit-Keime innerhalb der Hämatit-Kristallite dienen als Rekombinationszentren	79
5.9	Simulation der Absorptionsspektren von Hämatit unter Berücksichtigung der Erkenntnisse dieser Arbeit	80

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Imme Kretschmer
Geburtsdatum: 10.04.1985
Geburtsort: Langenhagen
Staatsangehörigkeit: deutsch

Hochschulstudium

04/2012 – 12/2021 Promotion am Institut für technische Chemie
Leibniz Universität Hannover
Thema: „Grundlagenstudien zur photoelektro-
chemischen Wasseroxidation an Hämatit-
Nanostrukturen“

10/2009 – 03/2012 Masterstudiengang Material- und Nanochemie
Leibniz Universität Hannover
Thema der Masterarbeit: „Kinetische Untersuchungen
zur Ein-Elektronen-Reduktion an Titandioxid Nano-
partikeln“

10/2004 – 09/2009 Bachelorstudiengang Chemie
Leibniz Universität Hannover
Thema der Bachelorarbeit: „Bestimmung von Adsorp-
tions-isothermen an Titandioxid-Schichtsystemen“

Allgemeine Hochschulreife

08/1995 – 06/2004 Integrierte Gesamtschule Langenhagen

Publikationsliste

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

1. I. Kretschmer, A. M. Senn, J. M. Meichtry, G. Custo, E. B. Halac, R. Dillert, D. W. Bahnemann, and M. I. Litter. Photocatalytic reduction of Cr(VI) on hematite nanoparticles in the presence of oxalate and citrate. *Appl. Catal. B.*, 242:218-226, 2019.
2. U. Alam, M. Fleisch, I. Kretschmer, D. Bahnemann, and M. Muneer. One-step hydrothermal synthesis of Bi-TiO₂ nanotube/graphene composites: An efficient photocatalyst for spectacular degradation of organic pollutants under visible light irradiation. *Appl. Catal. B.*, 218:758-769, 2017.
3. J. Modrejewski, J.-G. Walter, I. Kretschmer, E. Kemal, M. Green, H. Belhadj, C. Blume, and T. Scheper. Aptamer-modified polymer nanoparticles for targeted drug delivery. *Bionanomaterials*, 17(1-2):43-51, 2016.
4. A. Freytag, Dr. S. Sánchez-Paradinas, S. Naskar, N. Wendt, Dr. M. Colombo, G. Pugliese, J. Poppe, C. Demirci, I. Kretschmer, D. W. Bahnemann, P. Behrens, N. C. Bigall. Versatile Aerogel Fabrication by Freezing and Subsequent Freeze-Drying of Colloidal Nanoparticle Solutions. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55(3):1200-1203, 2015.
5. A. Freytag, Dr. S. Sánchez-Paradinas, S. Naskar, N. Wendt, Dr. M. Colombo, G. Pugliese, J. Poppe, C. Demirci, I. Kretschmer, D. W. Bahnemann, P. Behrens, N. C. Bigall. Universelle Methode zur Herstellung von Aerogelen aus kolloidalen Nanopartikelösungen durch Einfrieren und anschließendes Gefriertrocknen. *Angew. Chem.*, 128(3):1217-1221, 2015.
6. M. G. Ahmed, I. E. Kretschmer, T. A. Kandiel, A. Y. Ahmed, F. A. Rashwan, and D. W. Bahnemann. A Facile Surface Passivation of Hematite Photoanodes with TiO₂ Overlayers for Efficient Solar Water Splitting. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 43(7):24053-24062, 2015.
7. M. G. Ahmed, T. A. Kandiel, A. Y. Ahmed, I. Kretschmer, F. Rashwan, and D. Bahnemann. Enhanced Photoelectrochemical Water Oxidation on Nanostructured Hematite Photoanodes via p-CaFe₂O₄ /n-Fe₂O₃ Heterojunction Formation. *J. Phys. Chem. C*, 119(11):5864-5871, 2015.

8. M. Ulusoy, J.-G. Walter, A. Lavrentieva, I. Kretschmer, L. Sandiford, A. Le Marois, R. Bongartz, P. Aliuos, K. Suhling, F. Stahl, M. Green and T. Scheper. One-pot aqueous synthesis of highly strained CdTe/CdS/ZnS nanocrystals and their interactions with cells. *RSC Advances*, 5 (10):7485-7494, 2015.

Posterpräsentationen

1. „Probing the photodissolution of hematite nanoparticles by fluorescence spectroscopy: A new analytical method“
I. Kretschmer, D. W. Bahnemann. *ZFM Summerschool*, Goslar (Deutschland), 21.07-25.07 2013.
2. „Photocatalytic reduction of Cr(VI) on hematite nanoparticles“
I. Kretschmer, A. M. Senn, M. Litter and D. W. Bahnemann. *20th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-20)*, Berlin (Deutschland), 27.07-01.08 2014.
3. „Photocatalytic detoxification of Cr(VI)-polluted waters“
I. Kretschmer, A. M. Senn, M. Litter and D. W. Bahnemann. *Nano Day*, Hannover (Deutschland), 01.10 2014
4. „Transient absorption spectroscopy on hematite nanoparticles – Species determination from the absorbance spectra“
I. Kretschmer, R. Dillert and D. W. Bahnemann. *International Solar Fuels Conference (ISF-1)*, Uppsala (Sweden), 26.04-01.05 2015.