

Stabilisierung von O₂-sensitiven Photolumineszenzsignalen durch Temperaturvariation

Linda Kothe^{1,2}, Stephan Ester², Michael Poeplau², Marc Wengenroth², Michael Tiemann¹

¹Department Chemie, Universität Paderborn, Warburger Straße 100, 33098 Paderborn, E-Mail: linda.kothe@uni-paderborn.de

²Wöhler Technik GmbH, Wöhler-Platz 1, 33181 Bad Wünnenberg

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden Untersuchungen zur sauerstoffabhängigen Photolumineszenz von Zink-Zinn-Oxid-Partikeln präsentiert, welche perspektivisch für die optische Sauerstoffdetektion eingesetzt werden sollen. Zink-Zinn-Oxid zeigt eine sauerstoffabhängige Photolumineszenz im sichtbaren Spektralbereich und wird hier als eine photostabile Alternative zu den kommerziell verfügbaren metallorganischen Verbindungen vorgestellt. Der Fokus liegt dabei auf dem Einfluss der Temperatur auf die Sauerstoffsensitivität der Photolumineszenz. Wir zeigen, dass bereits leichte Temperaturerhöhungen zu einer signifikanten Verbesserung der Sauerstoffsensitivität der Photolumineszenz führen und gleichzeitig die Signalqualität erhöhen.

Keywords: Gassensor, Zink-Zinn-Oxid, Lumineszenz, O₂-Quenching, Temperatur-Quenching

1. Einleitung

Kommerziell verfügbare photolumineszenzbasierte Sensoren für Sauerstoff (O₂) verwenden üblicherweise metallorganische Verbindungen. Diese zeichnen sich vor allem durch eine bemerkenswerte Empfindlichkeit und Selektivität aus. Leider führt eine kontinuierliche, kurzweilige Bestrahlung zur Zersetzung der lumineszierenden Moleküle (Photobleichung).^[1] Auch Metalloxide, die aus der resistiven Gassensorik bekannt sind, zeigen eine gaskonzentrationsabhängige Photolumineszenz.^[2] Im Vergleich zu den metallorganischen Verbindungen sind Metalloxide sehr langlebig und auf Grund ihrer guten Verfügbarkeit und geringen Toxizität eine vielversprechende Alternative.

Die etablierten resistiven Gassensoren werden typischerweise thermisch aktiviert und bei Temperaturen oberhalb 400 °C betrieben. Auf diese Weise werden aus leitungsbandnahen Donorniveaus Elektronen in das Leitungsband gehoben. Eine Erhöhung der Temperatur führt somit zu einer Erhöhung des Leitwerts (vgl. Abbildung 1 – Links).^[3] Zudem werden Ad- und Desorptionsprozesse beschleunigt, sodass bei einer Änderung der O₂-Konzentration die Leitwertänderung erhöht und die Ansprechzeit vermindert wird.

Der Leitwert kann auch optisch aktiviert werden. Dazu werden Elektronen aus dem Valenz- in das Leitungsband mit Strahlung typischerweise im blauen bis UV-Bereich angeregt. Adsorbiert O₂ auf der Oberfläche eines n-Typ-Halbleiters, werden Elektronen aus dem Leitungsband in der Bindung zum oberflächensorbierten O₂ lokalisiert. Der Leitwert sinkt, da diese Elektronen nicht mehr zur Leitfähigkeit beitragen.

Die Photolumineszenz der Metalloxide wird nach einem analogen Mechanismus beeinflusst. Elektronen werden durch Strahlung vom Valenz- ins Leitungsband angehoben, das Material wird also ebenfalls optisch aktiviert. Diese Elektronen können entweder strahlend bzw. nicht-strahlend in energetisch tiefergelegene Niveaus rekombinieren oder in der Bindung zum oberflächensorbierten O₂ lokalisiert werden. Die Photolumineszenzintensität nimmt daher ab (vgl. Abbildung 1 – Rechts).^[4]

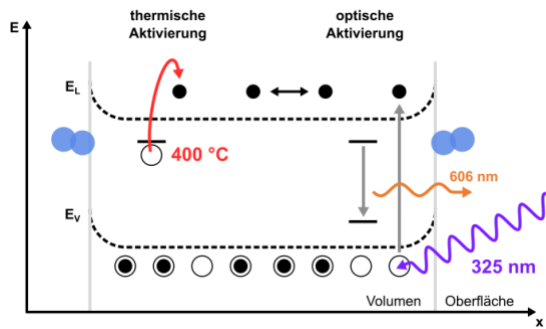


Abb. 1: Schematische Darstellung der Energieniveaus von Zink-Zinn-Oxid in Anwesenheit von O_2 (blau). Links: Thermische Aktivierung von Elektronen aus Donorniveaus. Rechts: Optische Aktivierung von Elektronen aus dem Valenzband mit UV-Strahlung (325 nm) und Defekt-Lumineszenz bei ca. 606 nm.

Eine Temperaturerhöhung führt zur Bildung zusätzlicher nicht-strahlender Übergänge, sodass mehr Elektronen nicht-strahlend rekombinieren und die Photolumineszenzintensität temperaturbedingt geringer ist.^[5] Anders als bei Leitwertmessungen stehen so die Intensität und die O_2 -Sensitivität hinsichtlich einer Temperaturerhöhung in Konflikt.

Das Ziel dieser Studie ist es, den Einfluss der Temperatur auf die Photolumineszenz von Zink-Zinn-Oxid (engl. *zinc tin oxide*, ZTO) bezüglich ihrer O_2 -Sensitivität zu untersuchen. ZTO ist ein n-Typ-Halbleiter mit einer Bandlücke von ca. 3,4 eV (ca. 365 nm). Als Mischoxid aus Zinkoxid (ZnO) und Zinnoxid (SnO_2) vereint es die hervorragenden Photolumineszenz-Eigenschaften von ZnO und die hohe Gassensitivität von SnO_2 . In dieser Studie wird erstmals gezeigt, dass bereits geringe Temperaturerhöhungen die O_2 -Sensitivität deutlich verbessern. Um dies weiter zu quantifizieren, wird das Signal-Rausch-Verhältnis bestimmt und auf die optimalen Messbedingungen untersucht.

2. Experimentelles

2.1 Sensorpräparation

Es werden ZTO-Partikel angelehnt an [6] hergestellt. Mit VE-Wasser und den Partikeln wird eine Dispersion mit einer Konzentration von 0,04 mg/µl hergestellt. Das Keramiksubstrat wird dreimal abwechselnd mit Aceton und Ethanol gereinigt und bei 60 °C getrocknet. Auf die Interdigitalstruktur des Substrats werden 2 x je 150 µl der Dispersion

getropft und bei 60 °C getrocknet (Abbildung 2).

2.2 Messaufbau

Es wird die Photolumineszenz von ZTO-Partikeln gemessen. Dazu wurde eine Messzelle entworfen, die aus einer Quarzglas-Küvette und einem Küvetteneinsatz (Abbildung 2) besteht. Der Küvetteneinsatz schließt die Küvette gasdicht ab, wobei über den Gaseinlass und -auslass am oberen Ende des Einsatzes Gase in den Probenraum gegeben werden können. Der Küvetteneinsatz bietet durch Vertiefungen ausreichend Platz für ein Keramikheizelement, dessen Temperatur mit einem Typ K Thermoelement gemessen wird und als Regelgröße für das Heizelement dient. Über dem Heizelement befindet sich eine Keramikplatine mit einer interdigitalen Kupferelektrodenstruktur (Elektrodenabstand und -breite je 100 µm), die mit „Chemisch Gold“ (ENIG) passiviert ist. Neben dem Gaseinlass und -auslass befindet sich eine kleine Öffnung, durch die das Thermoelement nach außen geführt wird. Die Probe wird unter einem Winkel von 45 ° angeregt. Die Anregung (LED) und Detektion (Faserspektrometer) stehen so in einem Winkel von 90 ° zueinander. Der Aufbau ermöglicht es, die Photolumineszenz bei variierenden Temperaturen und Gasatmosphären zu erfassen.

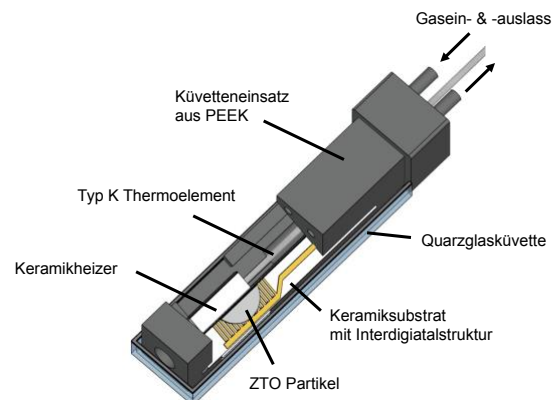


Abb. 2: Querschnitt der verwendeten Messzelle, bestehend aus Quarzglasküvette, PEEK Küvetteneinsatz, Typ K Thermoelement, Keramikheizer und Keramikplatine mit ZTO-Partikeln.

Die Quarzglasküvette befindet sich in einer Aluminiumhalterung (Abbildung 3). Über einen 325 nm Bandpassfilter und eine Leuchtdiode mit einem Emissionsmaximum bei 325 nm wird die Probe angeregt. Die entstehende Photolumineszenz wird von einer Kollimatorlinse gebündelt und über eine

optische Faser an ein Faserspektrometer (OceanOptics, Flame S) übertragen. Um die Reflexion der Leuchtdiode an der Probe zu filtern, befindet sich vor der Kollimatorlinse ein optischer Langpassfilter mit einer Grenzwellenlänge von 400 nm.

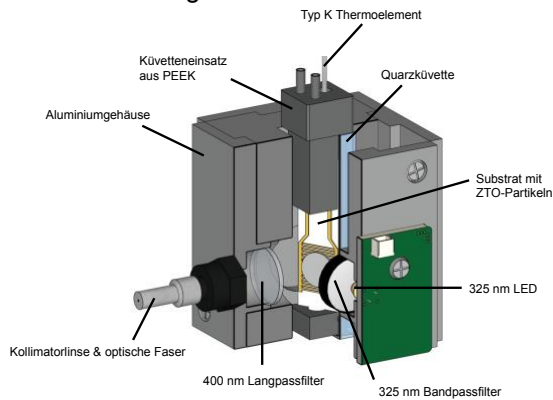


Abb. 3: Querschnitt des Messaufbaus.

Mit einer PC-gesteuerten Gasmischanlage werden der Volumenstrom und die Gaszusammensetzung eingestellt. Bei den verwendeten Gasen handelt es sich um Stickstoff (Linde, 5.0) und synthetische Luft (Linde, 20 % Sauerstoff, KW-frei).

2.3 Messdatenerfassung und -auswertung

Für ein Emissionsspektrum wird die Photolumineszenz über einen Zeitraum von 30 s integriert. Die spektrale Auflösung auf der Abszisse beträgt 0,473 nm, wobei jeder Messpunkt der Abszisse über einen Bereich von ± 5 nm gemittelt ist (Abbildung 4). Um die zeitliche Veränderung der Emissionsspektren bei variierender Temperatur und O_2 -Konzentration darzustellen, wird der Verlauf des Maximums bei 606 nm betrachtet und über die Zeit dargestellt.

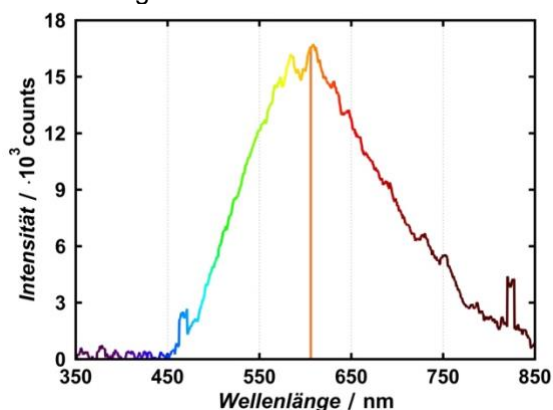


Abb. 4: Photolumineszenzspektrum von ZTO-Partikeln. Das Emissionsmaximum beträgt 606 nm.

Die Probe wird bei 40 °C, 80 °C, 120 °C und 160 °C untersucht, dabei wird die O_2 -Konzentration nach dem in Abbildung 4 dargestellten Profil zwischen 0,5 Vol.-% und 20 Vol.-% variiert.

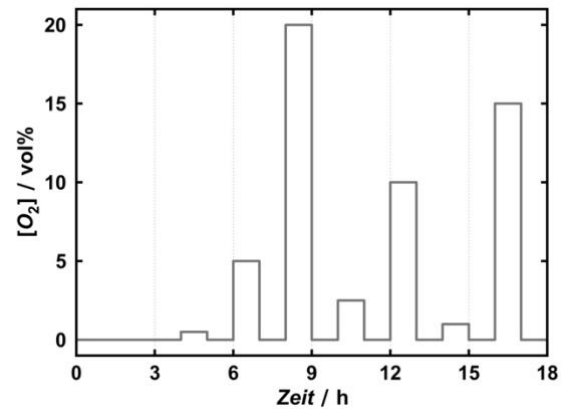


Abb. 4: O_2 -Konzentrationsprofil in N_2 .

Die O_2 -Kennlinie wurde erhalten, indem der Mittelwert der letzten 30 Werte der Intensität während des entsprechenden O_2 -Angebots gebildet wurde.

2.4 Bestimmung des SNR

Um den Einfluss der Temperatur auf die Signalqualität und -sensitivität zu bewerten, wird in dieser Studie ein vereinfachter Ansatz gewählt um das Signal-zu-Rauschverhältnis (*engl. signal to noise ratio*, SNR) zu ermitteln. Bei diesem Ansatz wird davon ausgegangen, dass die Rauschamplitude für eine gegebene Temperatur zeitlich konstant und unabhängig von der vorliegenden O_2 -Konzentration ist. Zur Bestimmung der Rauschamplitude wird zu Beginn der Messung und in Abwesenheit von O_2 über 1 h (3-4 h) das Signalmaximum und der zeitliche Mittelwert gebildet. Dieser Mittelwert wird ins Verhältnis zum Mittelwert (die letzten 30 min des O_2 -Angebots, 60 Werte) der Intensitätsänderung bei 20 Vol.-% O_2 gesetzt. In Abbildung 5 ist dies beispielhaft für die Messung bei 80 °C dargestellt.

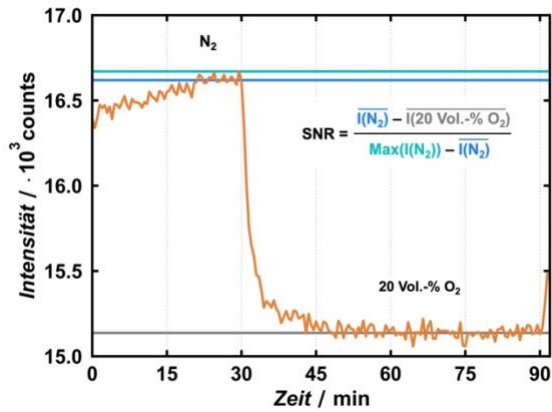


Abb. 5: Bestimmung des Signal-Rausch Verhältnisses bei 80 °C.

3. Messergebnisse und Diskussion

ZTO zeigt eine charakteristische Photolumineszenz im sichtbaren Spektralbereich, wenn es mit UV-Strahlung (325 nm, ca. 3,81 eV) angeregt wird. Die Energie der anregenden Strahlung ist hierbei größer als die Bandlückenenergie von ZTO (3,4 eV). Die Photolumineszenz basiert vermutlich auf verschiedenen Defekten im ZTO-Kristallgitter.^[7, 8] Es wird davon ausgegangen, dass die strahlende Rekombination von diesen Defektniveaus innerhalb der Bandlücke ausgeht. Im Folgenden werden zunächst der Einfluss und der Sensormechanismus bei variierender O₂-Konzentration geschildert, bevor im weiteren Verlauf der Einfluss der Temperaturvariation beschrieben wird.

3.1 Sensormechanismus

In Abbildung 6 ist das Emissionsspektrum der ZTO-Partikel in An- und Abwesenheit von O₂ dargestellt.

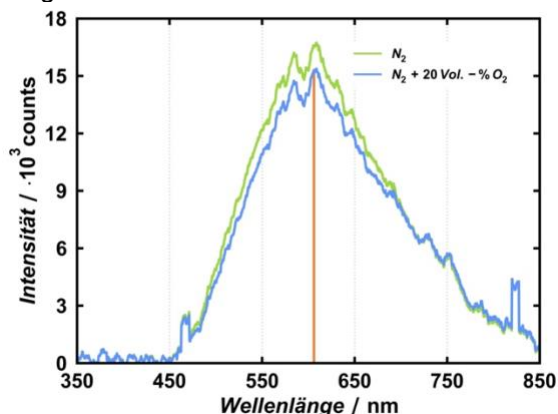


Abb. 6: Photolumineszenzspektrum von ZTO-Partikeln in einer N₂ (grün) und 20 Vol.-% O₂ in N₂ (blau) Atmosphäre bei 80 °C. Die orangene Linie kennzeichnet 606 nm.

In Anwesenheit von O₂ nimmt die Photolumineszenzintensität von ZTO ab (Lumineszenzlöschung, engl. *quenching*). Werden Elektronen optisch vom Valenz- ins Leitungsband angeregt, so können diese entweder strahlend oder nicht-strahlend relaxieren (Abbildung 7).

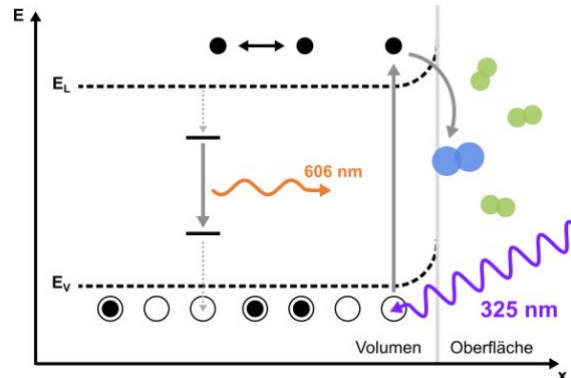


Abb. 7: Schematische Darstellung der Bandstruktur und Einfluss der Anwesenheit von O₂ (blau) in N₂ (grün) auf die Emission von ZTO.

Befindet sich O₂ in der Atmosphäre, so kann dieser auf der Oberfläche des ZTO chemisorbieren. Dazu werden mobile Elektronen aus dem Leitungsband in der Bindung immobilisiert und können somit nicht mehr rekombinieren oder zur Leitfähigkeit beitragen; die Verarmungsrandschicht und die Bandverbiegung nehmen zu. Demnach sinkt sowohl der Leitwert als auch die Intensität der Photolumineszenz in Abhängigkeit der O₂-Konzentration.

3.2 Temperatureinfluss

Mit steigender Temperatur nimmt der Leitwert von Halbleitern zu, da mehr Elektronen thermisch in das Leitungsband angehoben werden. Wie aus Tabelle 1 deutlich wird, führt eine Erhöhung der Messtemperatur um 120 °C zu einer Abnahme der Photolumineszenzintensität von über 90 %.

Tab. 1: Mittelwerte der Photolumineszenzintensität (606 nm) zwischen 40 °C und 160 °C.

T / °C	Intensität / counts
40	33053
80	16501
120	6599
160	2550

Eine Temperaturerhöhung hat zur Folge, dass mehr nicht-strahlende Übergänge stattfinden und die Gesamtintensität sich deutlich verringert. Die Photolumineszenz wird

demnach nicht nur durch O₂ sondern auch durch die Temperatur gelöscht (engl. *thermal quenching*). Zur Optimierung der Messbedingungen sollte demnach die Temperatur auf Gesamtintensität und O₂-Sensitivität abgestimmt werden.

Die Photolumineszenz bei 40 °C (Abbildung 8) zeigt, dass deren Intensität in Anwesenheit von O₂ abnimmt.

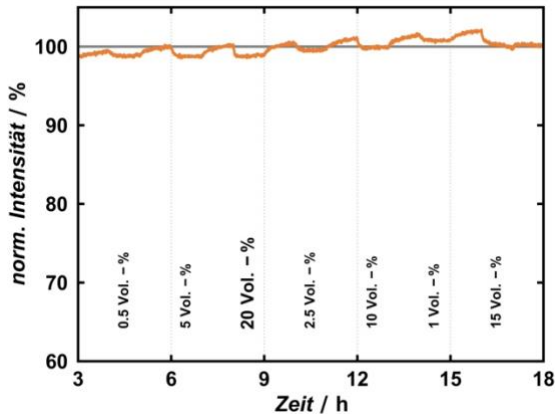


Abb. 8: Normierte zeitliche Änderung der Photolumineszenzintensität (606 nm) bei 40 °C und variierender O₂-Konzentration.

Befindet sich O₂ im Gasmisch, gibt es eine Signaländerung um wenige Prozent. Hier kann nur erahnt werden, dass sich die Intensität anhand der O₂-Konzentration ändert. Die Grundlinie des Signals ist nicht stabil.

Wird die Temperatur auf 120 °C erhöht, so wird die relative Änderung der Photolumineszenz signifikant größer (Abbildung 9).

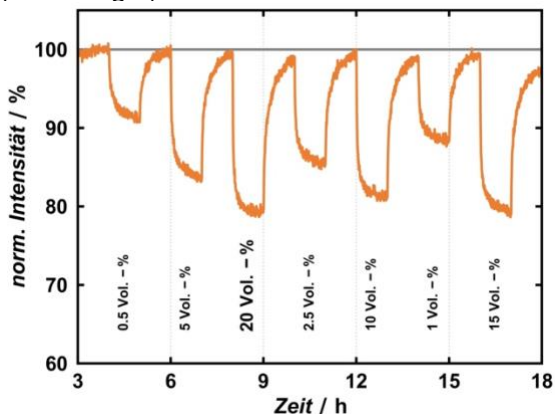


Abb. 9: Normierte zeitliche Änderung der Photolumineszenzintensität (606 nm) bei 120 °C und variierender O₂-Konzentration.

Die Photolumineszenz ändert sich deutlich in Abhängigkeit der O₂-Konzentration. Im

Vergleich zu der Messung bei 40 °C erhöht sich die Intensitätsänderung von ca. 2 % (20 Vol.-%) zu über 20 % (20 Vol.-%) bei 120 °C. Die Regeneration findet in Abwesenheit von O₂ vollständig statt und das Signal bleibt auf der Basislinie.

Die O₂-Konzentrationsabhängigkeit der Intensität wird in Abbildung 11 in Form einer Kennlinie weiter zusammenfasst.

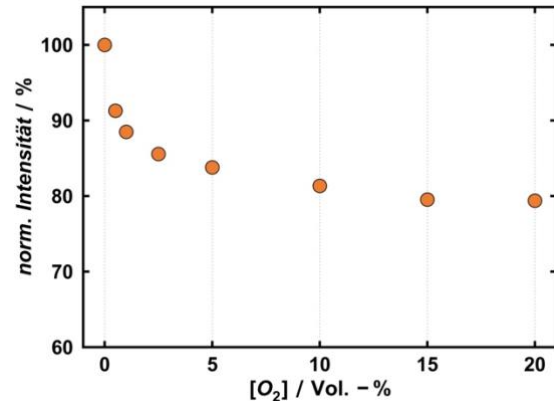


Abb. 10: Kennlinie der Photolumineszenzintensität (606 nm) bei 120 °C.

Es wird deutlich, dass die größte Intensitätsänderung unter 2,5 Vol.-% O₂ stattfindet. Zwischen 2,5 und 10 Vol.-% O₂ liegen nur noch geringe Unterschiede zwischen den Signaländerungen vor und über 10 Vol.-% ist das Signal mit O₂ gesättigt.

Zur Ermittlung der optimalen Messtemperatur wurden die Intensitätsmessungen hinsichtlich des Signal-Rausch-Verhältnisses ausgewertet (Abbildung 11).

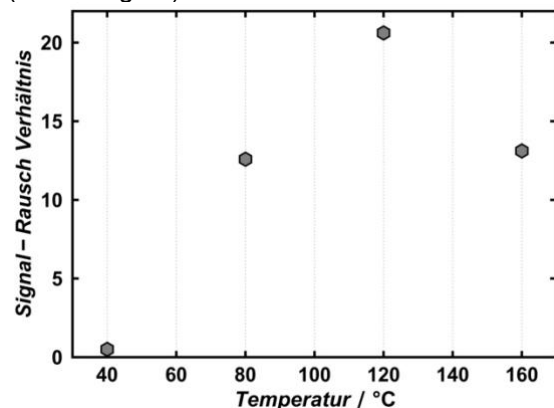


Abb. 11: Signal-Rausch Verhältnis (SNR) zwischen 40 °C und 160 °C in 20 Vol.-% O₂.

In Abbildung 11 werden die Ergebnisse dieser Studie zusammengefasst. Bei 40 °C ist die Gesamtintensität der ZTO-Partikel zwar am größten, aber die Photolumineszenz wird

wenig durch die Anwesenheit von O₂ beeinflusst. Wird die Temperatur auf nur 80 °C erhöht, ist ein deutliches Signal messbar, aufgrund der hohen Photolumineszenzintensität und verbesserten O₂-Sensitivität. Die optimale O₂-Sensitivität wird bei 120 °C gemessen, da hier das Signal-Rausch-Verhältnis am größten ist. Steigt die Temperatur noch weiter, wird die Sensitivität wieder größer; da aber die Gesamtintensität geringer ist als bei 120 °C, nimmt das Signal-Rausch-Verhältnis wieder ab.

Die vorgestellten Ergebnisse verdeutlichen insgesamt die Temperatur- und Langzeitstabilität der ZTO-Partikel. Sowohl die Temperatur- als auch O₂-Löschung der Photolumineszenz ist vollständig reversibel. Auch Alterungserscheinungen des Materials konnten nach regelmäßigen Messungen innerhalb von fünf Monaten nicht beobachtet werden.

4. Zusammenfassung & Ausblick

In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass sich die Photolumineszenz von ZTO-Partikeln in Abhängigkeit der O₂-Konzentration ändert. Die Bestimmung des Signal-Rausch-Verhältnisses hat gezeigt, dass die Gesamtintensität der Photolumineszenz zwar abnimmt, aber die O₂-Sensitivität mit steigender Temperatur zunimmt. Das optimale Verhältnis zwischen Gesamtintensität und O₂-Sensitivität liegt bei den hier betrachteten Proben bei 120 °C.

Literaturnachweis

- [1] X.-d. Wang, O. S. Wolfbeis, *Chem. Soc. Rev.* 43, 3666-3761 (2014); doi: 10.1039/C4CS00039K
- [2] V. Kiisk, L. Puust, H. Mändar, P. Pitslaid, M. Rähn, I. Bite, D. Jankovia, I. Sildos, R. Jaaniso, *Mater. Chem. Phys.* 214, 135-142 (2018); doi: 10.1016/j.matchemphys.2018.04.090
- [3] M. Tiemann, *Chem. Eur. J.* 13, 8376-8388 (2007); doi: 10.1002/chem.200700927
- [4] M. Poeplau, S. Ester, B. Henning, T. Wagner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22, 19948-19956 (2020); doi: 10.1039/D0CP02269A
- [5] M. A. Reshchikov, *Phys. Status Solidi A* 218, 2000101 (2021); doi: 10.1002/pssa.202000101
- [6] J.E. Montenegro, Y. Ochoa-Munoz, J.E. Rodriguez-Paez, *Ceramics International* 46, 2016-2032 (2020); doi: 10.1016/j.ceramint.2019.09.181
- [7] J.-W. Zhao, L.-R. Qin, L.-D. Zhang, *Solid State Communications* 141, 663-666 (2007); doi: 10.1016/j.ssc.2007.01.013
- [8] L. Wang, X. Zhang, X. Liao, W. Yang, *Nanotechnology* 16, 2928-2931 (2005); doi: 10.1088/0957-4484/16/12/034