

Lichtabsorption durch freie Ladungsträger in Metalloxiden: Anwendung der Brechungsindex-Modulation in der Gassensorik

Xia Wu¹, Xuyang Zhang¹, Sabrina Amrehn¹, Thorsten Wagner¹

¹Department Chemie, Universität Paderborn, Warburger Straße 100, 33098 Paderborn

Zusammenfassung

Einige halbleitende Metalloxide, wie z.B. Wolframtrioxid (WO₃), zeigen gasinduzierte Änderungen ihrer elektronischen Eigenschaften und finden deshalb Anwendung als Wirkschichten in resistiven Halbleitersensoren. Den mit den elektronischen Änderungen korrelierten, gasinduzierten optischen Eigenschaftsänderungen wurde bisher jedoch wenig Aufmerksamkeit gewidmet. Die verfügbaren Studien zeigen oft nur schwache optische Gasreaktionen in den beobachteten Wellenlängenbereichen, obwohl starke elektrische Signale zu erwarten wären. Die vorliegende Arbeit soll mit Hilfe von Wolframtrioxid als Modellmaterial helfen, diese offensichtliche Diskrepanz aufzuklären. Mit einer Reihe von photonischen Kristallen wird die wasserstoffinduzierte Dispersion des Brechungsindex des WO₃ bzw. einer Wolframbronze durch Analyse der jeweiligen optischen Reaktion rekonstruiert. Es zeigt sich, dass die gasinduzierte Absorption von freien Ladungsträgern der dominierende Mechanismus für die Modulation des Brechungsindex ist. Diese Modulation ist im nahen Infrarot stark, im sichtbaren Bereich jedoch schwach, was die bisher beobachteten, relativ geringen optischen Reaktionen erklärt. Durch die Verwendung von photonischen Kristallen mit einer optischen Bandlücke im nahen Infrarotbereich erhöht sich die optische Antwort des hier vorgestellten WO₃/H₂-Systems um eine Größenordnung. Des Weiteren wird davon ausgegangen, dass der vorgestellte Mechanismus für optische Gassensoren, die auf anderen Metalloxiden basieren, anwendbar ist. Dies ermöglicht die optische Detektion weiterer Gase mit Hilfe von Metalloxidschichten.

Keywords: Optisches Messverfahren, Gassensor, Metalloid, chemischer Sensor, Modellbildung

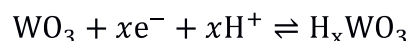
Einleitung

Einige halbleitende Metalloxide zeigen gasinduzierte Änderungen der elektrischen Eigenschaften (Leitfähigkeit, Widerstand) und finden daher Anwendung als aktive Materialien in resistiven Gassensoren.

Theoretisch sollten diese Metalloxide auch optische Gasreaktionen zeigen, da die mikroskopischen elektrischen Eigenschaften der Halbleiter eng mit den makroskopischen optischen Eigenschaften verbunden sind.^[1] Der Vorteil von optischen Gaswandlern besteht in der Möglichkeit der Fernauslesung. Dies bedeutet, dass kein physischer Kontakt zum Sensormaterial erforderlich ist. Dadurch kann der Anwendungsbereich von chemischen Gassensoren auf Metalloxidbasis in rauen Umgebungen, wie z.B. unter hohen Temperaturen oder in Umgebungen mit explosiven Gasen, erweitert werden.

Bisherige Studien zeigen vergleichsweise schwache optische Reaktionen von Metalloxiden, wie z.B. Co₃O₄^[2], TiO₂^[3], SnO₂^[3] oder WO₃^[4-7], im Vergleich zu ihren elektrischen Antworten auf verschiedene Gasangebote.

Die optische Reaktion basiert in allen Fällen auf dem sogenannten gasochromen Effekt, wobei das bekannteste Beispiel die Änderung der optischen Konstanten von WO₃ unter Wasserstoffatmosphäre ist.^[4-11] Für den chemischen Prozess existieren verschiedene Modellvorstellungen, die den Farbeffekten zugrunde liegen. Das weithin akzeptierte Modell im Fall des WO₃ ist das sogenannte Doppelinjektionsmodell.^[10,12]



Wasserstoff wird dabei an Edelmetallkatalysatoren (z. B. Platin und Palladium) dissoziiert und die Protonen mit den begleitenden Elektronen in das WO₃ injiziert; bei diesem Prozess bildet sich sogenannte Wolframbronze (H_xWO₃). Der daraus resultierende, weithin akzeptierte physikalische Mechanismus für den beobachteten Umfärbungseffekt im Fall von kristallinem WO₃ ist die Absorption durch freie Ladungsträger; im n-Halbleiter Elektronen.

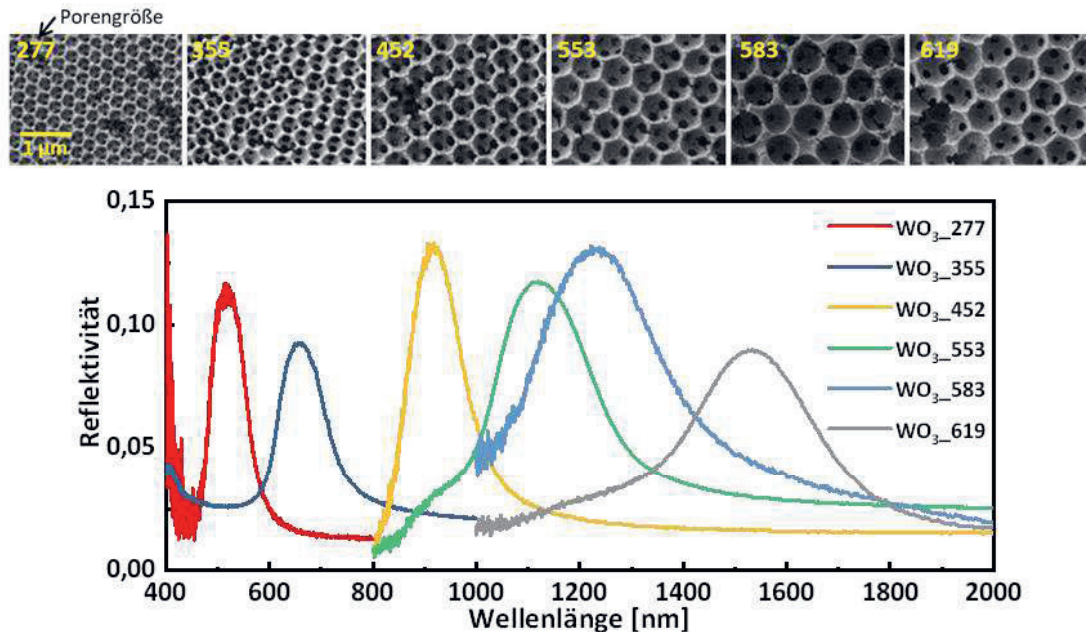


Abb. 1: Reflexionsspektren der verschiedenen WO_3 -Inversopale (unten) und elektronenmikroskopische Aufnahmen der Proben (oben); die jeweiligen Porengrößen sind in gelb angegeben.

Der freie Elektronenabsorptionseffekt ist ein Intraband-Übergang im Leitungsband, der die einfallende Photonenenergie auf die freien Elektronen überträgt, die aus dem Gas abgegeben oder durch ein elektrisches Feld injiziert werden.^[3,4,8,12] Die Absorption freier Ladungsträger ist das wichtige Bindeglied zum Verständnis der Beziehung zwischen der optischen und elektrischen Gasreaktion von Metalloxiden.

Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die freie Ladungsträgerabsorption der meisten Metalloxide im Infrarotbereich (IR) auftritt und somit für unsere Augen nicht sichtbar ist.^[1,3] Im Gegensatz dazu ist der gasochrome Effekt von WO_3 nicht auf den IR-Bereich beschränkt, sondern tritt auch im sichtbaren Bereich auf. Aus diesem Grund betrachten wir hier die Kombination WO_3/H_2 als Modellsystem.

Wir zeigen im Folgenden, dass das tiefere mechanistische Verständnis erlaubt, die optische Antwort des WO_3/H_2 -Sensorsystems um eine Größenordnung zu erhöhen. Durch geeignete Wahl der optischen Bandlücke der Inversopale kann die starke Variation des Brechungsindex von H_xWO_3 bei bestimmten Wellenlängen genutzt werden. Wichtiger ist jedoch, dass das Verständnis der optischen Auswirkung dieses Mechanismus die Verwendung weiterer Metalloxide als optische Sensormaterialien ermöglicht.

Experimentelles

Für die vorgestellte Arbeit wurden Inversopale aus WO_3 mit verschiedenen Bandlücken mit Hilfe einer Abformmethode hergestellt.^[13,14]

Mit Hilfe eines löslichen Metalloxid-Präkursors wurden dazu Inversopale an künstlichen Opalen aus Polymethylmethacrylat (PMMA) abgeformt. Die Größe der in der PMMA-Strukturmatrix verwendeten Nanokugeln wurde im Bereich von 298 nm bis 644 nm variiert. Die so hergestellten Inversopale aus WO_3 wurden anschließend mit einem Platinkatalysator beladen. Elektronenmikroskopische Aufnahmen bestätigen die gleichmäßige Porengeometrie und einen hohen Ordnungsgrad (Abb.1).

Die so erhaltenen Proben wurden mit Hilfe eines Spektrometers (FTIR, Vertex 70 mit Hyperion 1000 Mikroskop, Bruker) optisch charakterisiert (Abb.1). Im sichtbaren Bereich kam ein refraktives 4fach Objektiv ($\text{NA}=0,1$) zum Einsatz. Im IR-Bereich wurde ein reflektives 36fach Objektiv verwendet ($\text{NA}=0,5$). Die Gasmessungen wurden mit Hilfe eines selbstentwickelten, optischen Aufbaus durchgeführt (Abb.2). Dazu wurde Licht über eine Faser und einen Strahlteiler auf die Probe und anschließend auf das jeweilige Spektrometer geleitet. Für die Gasmessungen kamen zwei disperse Spektrometer zum Einsatz (sichtbarer Bereich: flame, Ocean Optics; IR-Bereich: AvaSpec-USB2, Avantes). Die so erhaltenen Spektren wurden mit Hilfe

des Fano-Resonanzmodells ausgewertet (Details siehe ^[13]).



Abb. 2: Mobiler Aufbau für Gasmessungen mit Metalloxid-Inversopalen. Zentrales Element ist die Gasmesszelle mit eingebauter Heizkartusche und Fenster für optische Messungen.

Die Proben wurden auf eine Temperatur von 140°C aufgeheizt. Die Testgasgemischungen bestanden aus H₂ in trockenem Stickstoff (N₂), mit einem Konzentrationsbereich von 0,15 vol% bis 1 vol% H₂. Nach dem jeweiligen Gasangebot wurden die Proben in synthetischer Luft regeneriert. Anschließend wurde die Messzelle vor dem nächsten Gasangebot mit trockenem Stickstoff gespült.

Ergebnisse und Diskussion

Die Abbildung (Abb. 3) zeigt exemplarisch eine Gasmessung mit dem zuvor beschriebenen Aufbau. Es ist zu erkennen, dass die Beaufschlagung mit Wasserstoff zu einer deutlichen Verschiebung des Reflexionsmaximums des WO₃ Inversopals führt. Die Reflexionsbande vor H₂-Exposition liegt bei 646 nm und verschiebt sich in Richtung kürzerer Wellenlängen (Blauverschiebung) unter Wasserstoffeinfluss.

Für die weitere Analyse wurden die zuvor beschriebenen Inversopale mit unterschiedlichen Bandlücken bzw. Lagen der Reflexionsbanden mit dem gleichen Messprogramm wie in Abb. 3 charakterisiert. Dadurch fungieren die Inversopale als Sonde zur Ermittlung der Dispersion der Wolframbronze (H_xWO₃) in Abhängigkeit der Wellenlänge.

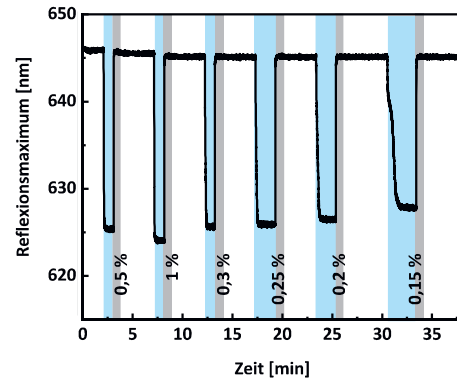


Abb. 3: Verschiebung der Reflexionsbande eines WO₃ Inversopals (Porengröße: 355 nm) während eine Gasmessung mit H₂ bei 140 °C. (blau: H₂ Angebot; grau: Regeneration mit synth. Luft; weiß: Spülen mit N₂)

Mit Hilfe der optischen Sensorantwort (R), d.h. mit dem Verhältnis aus Wellenlängenverschiebung unter Gas ($\Delta\lambda$) zur Lage der Reflexionsbande ohne Gas (λ_0), wurde die Dispersion des Brechungsindex mit folgendem Zusammenhang rekonstruiert:

$$R = \Delta\lambda/\lambda_0 = \Delta\bar{n}/\bar{n}_0 = (\bar{n}_1 - \bar{n}_0)/\bar{n}_0$$

Der mittlere Brechungsindex des WO₃ Inversopals (\bar{n}_0) und des H_xWO₃ Inversopals (\bar{n}_1) können mit der allgemeinen Formel für den mittleren Brechungsindex eines photonischen Kristalls berechnet werden ^[15,16]:

$$\bar{n}^2 = n_s^2 f_s + n_p^2 f_p,$$

mit n_s und $n_p (= 1)$ den Brechungsindizes der Festphase und der Gasphase in den Poren, und f_s und $f_p (= 1 - f_s)$ den Volumenanteilen der beiden Phasen. Für den Brechungsindex des WO₃ (n_{oxide}) wurde konstant 2,03 über den untersuchten Bereich angenommen. ^[17]

Die so rekonstruierte Dispersion ist in Abb.4 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass die stärkste Reaktion im Bereich von 965 nm zu finden ist. Mit Hilfe dieser Dispersionskurve ist es nun möglich, die Theorie der freien Ladungsträgerabsorption als Ursache für die beobachteten Effekte zu prüfen. Ausgehend vom sogenannten Drude-Modell:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{i\omega\gamma + \omega^2}$$

können folgende Gleichungen abgeleitet werden:

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2}$$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega^3 + \omega \gamma^2}$$

mit der Frequenz des Lichts ω , der komplexen relative Permittivität $\epsilon(\omega)$, und dem Real- und Imaginärteilen dieser Permittivität $\epsilon_1(\omega)$ und $\epsilon_2(\omega)$. Mit Hilfe dieser Gleichungen kann der Brechungsindex der Wolframbronze $n_{bronze}(\omega)$ wie folgt beschrieben werden:

$$n_{bronze}^2(\omega) = \frac{1}{2} \left(\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} + \epsilon_1 \right)$$

Hier sind die freien Parameter für die Kurvenanpassung die Hintergrundpermittivität ϵ_∞ bei hohen Frequenzen, die Plasmafrequenz ω_p , und der Dämpfungskoeffizient γ . Zentrales Ergebnis der Kurvenanpassung (Abb. 4) ist, dass der Brechungsindex der Wolframbronze ($n_{bronze}(\omega)$) im Bereich von 500 nm bis 1.5 μ m eine starke Dispersion aufweist und die Form dem Drude-Modell gleicht. Da das Drude-Modell die mikroskopische Wechselwirkung zwischen Licht und freien Ladungsträgern in einem Material beschreibt, deutet dies darauf hin, dass die H₂-induzierten freien Ladungsträger zu einer erhöhten Absorption führen und somit der dominante physikalische Effekt bei der beobachteten, optischen Sensorantwort sind.

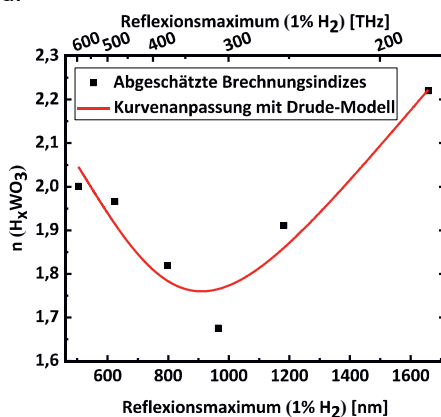


Abb. 4: Abgeschätzte Dispersion des Realteils des Brechungsindex von H_xWO₃ (schwarz) und angepasstes Drude-Modell (rote Kurve).

Zusammenfassung

Wir haben gezeigt, dass die Absorption durch freie Ladungsträger eine wichtige Verbindung zwischen den mikroskopischen elektronischen und den makroskopischen optischen

Eigenschaften bei der Gasreaktion von halbleitenden Metalloxiden darstellt. Mit einem Modellsystem (WO₃/H₂) ist es uns gelungen, die Dispersion des Metalloxids unter Gasangebot mit Hilfe einer Reihe von Inversopalen mit unterschiedlicher photonische Bandlücke zu rekonstruieren. Die so erhaltene Dispersionskurve ließ sich schließlich mit Hilfe des Drude-Modells anpassen. Dies ist ein starker Hinweis auf die Absorption durch freie Ladungsträger als dominierender Mechanismus für die beobachtete Gasreaktion.

Zusätzlich konnte in der Anwendung mit Hilfe der Dispersionskurve die Sensorantwort um eine Größenordnung erhöht werden.

Ausgehend von diesen Ergebnissen gehen wir davon aus, dass die meisten halbleitenden Metalloxide für die optische Gassensorik mit Hilfe der Inversopalstruktur genutzt werden können. Allerdings muss der spektrale Bereich so gewählt, dass dieser nah genug an einem Bereich starker Dispersion der optischen Konstanten des jeweiligen Metalloxids liegt, um eine hinreichend starke optische Sensorantwort zu erhalten. Für die meisten Metalloxide liegt dieser im IR-Bereich und wird bestimmt durch die Variation der freien Ladungsträgerdichte.^[3]

Danksagung

Wir danken dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (FKZ: 13N12969) für die finanzielle Unterstützung.

Literaturnachweis

- [1] Mark Fox, Optical properties of solids, 2. Ed, Oxford University Press, New York, USA 2010
- [2] M. Ando, T. Kobayashi, M. Haruta, Catal. Today 1997, **36**, 135
- [3] M. –I. Baraton and L. Merhari, Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met. Chem. 2005, **35**, 733
- [4] K. Ito and T. Ohgami, Appl. Phys. Lett. 1992, **60**, 938
- [5] A. Georg, W. Graf, R. Neumann, V. Wittwer, Solid State Ionics 2000, **127**, 319
- [6] D. Nau, A. Seidel, R.B. Orzekowsky, S.-H. Lee, S. Deb, H. Giessen, Opt. Lett. 2010, **35**, 3150
- [7] Z. Xie, H. Xu, F. Rong, L. Sun, S. Zhang, Z. Gu, Thin Solid Films 2012, **520**, 4063
- [8] P.J. Shaver, Appl. Phys. Lett. 1967, **11**, 255
- [9] H. Chen, N. Xu, S. Deng, D. Lu, Z. Li, J. Zhou, J. Chen, Nanotechnology 2007, **18**, 205701
- [10] S. H. Lee, H. M. Cheong, P. Liu, D. Smith, C. E. Tracy, A. Mascarenhas, J. R. Pitts, S. K. Deb, J. Appl. Phys. 2000, **88**, 3076
- [11] S. Okazaki, H. Nakagawa, S. Asakura, Y. Tomiuchi, N. Tsuji, H. Murayama, M. Washiya, Sens. Actuators, B. 2003, **93**, 142
- [12] C.G. Granqvist, Handbook of Inorganic Electrochromic Materials, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands 1995

- [13] S. Amrehn, X. Wu, T. Wagner, ACS Sens. 2018, **3**, 191
- [14] M. Egen, R. Zentel, Macromol. Chem. Phys. 2004, **205**, 1479
- [15] H. Míguez, C. López, F. Meseguer, A. Blanco, L. Vázquez, R. Mayoral, Appl. Phys. Lett. 1997, **71**, 1148
- [16] A. Reynolds, F. López-Tejeira, D. Cassagne, F. J. García-Vidal, C. Jouanin, J. Sánchez-Dehesa, Phys. Rev. B. 1999, **60**, 11422
- [17] R. B. Goldner, P. Norton, K. Wong, G. Foley, E. L. Goldner, G. Seward, R. Chapman, Appl. Phys. Lett. 1985, **47**, 536