

Photonische Kristalle als Transducer in der optischen Gas- und Flüssigkeitssensorik

Dissertation

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Paderborn

vorgelegt von

Sabrina Amrehn

Paderborn, Januar 2018

Die experimentellen Untersuchungen zu dieser Arbeit wurden von Dezember 2013 bis November 2017 im Arbeitskreis von Dr. Thorsten Wagner an der Universität Paderborn durchgeführt.

Gutachter: Dr. Thorsten Wagner
Prof. Dr. Michael Tiemann

Versicherung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit eigenständig und ausschließlich unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Quellen durchgeführt zu haben. Die Arbeit ist zuvor keiner Prüfungsbehörde in gleicher oder ähnlicher Form vorgelegt worden.

Paderborn, 24. Januar 2018

Danksagung

Bedanken möchte ich mich bei all den Menschen, die mich bei dieser Arbeit unterstützt haben.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Dr. Thorsten Wagner für die Möglichkeit, die Arbeit in seiner Nachwuchsgruppe anzufertigen, für die interessanten Diskussionen, Ideen und Anregungen sowie für die Unterstützung während der gesamten Zeit.

Prof. Dr. Michael Tiemann danke ich für Unterstützung sowie für die Übernahme des Ko-referats.

Ein großer Dank geht an Dr. Xia Wu für die vielen Diskussionen und die Simulationen der photonischen Bandlücken und der Reflexionsspektren meiner Proben.

Vielen Dank an Christian Schumacher, der stets neue Messzellen entworfen, weiterentwickelt und „gedruckt“ hat. ;)

Simon Vetter und Danielle Klawinski danke ich insbesondere für die Hilfe bei diversen Fragen zum Gasmischer und zu den elektrischen Messungen; Dominik Rengel, Linda Kothe und Thilo Hack danke ich für die Unterstützung im Labor.

Vielen Dank an Grant Strachan, unter anderem für die vielen hundert Wolframoxidfilme, die die PXRD- und Physisorptionsmessungen ermöglicht haben. Mindestens einen genauso großen Dank für die Minionizations und die Einhörner und Minions in Präsentationen. „Die Elche sind fertig.“ :D

Michael Poeplau danke ich für das Korrekturlesen und die Diskussionen und Bertram Schwind für den Blick eines Physikers auf diese Arbeit.

Ich danke allen Mitarbeitern der Arbeitskreise Wagner und Tiemann für die Unterstützung im Labor, die vielen gemeinsamen Kaffeepausen und die mal mehr und mal weniger ernsthaften Diskussionen.

Danke auch an Nadine Buitkamp und Manuel Traut für die vielen Stunden und schönen Bilder am Rasterelektronenmikroskop.

Vielen Dank an die Feinmechanik-Werkstatt, für die vielen Aufbauten, insbesondere wenn's mal wieder schnell gehen musste...

Mein besonderer Dank gilt Peter, für sein Interesse, seine Unterstützung und seine Geduld, genauso wie für das Finden aller Rechtschreibfehler. ;)

Meinen Eltern danke ich für ihre Unterstützung und dafür, dass sie mir das Studium ermöglicht haben.



von Grant Strachan

Inhalt

Zusammenfassung	1
Summary	3
1. Einleitung	5
2. Theoretische Grundlagen	9
2.1. Photonische Kristalle	9
2.2. Sensorik mit photonischen Kristallen	14
2.3. Optische Spektroskopie	16
2.4. Wolframoxid (WO_3)	17
2.5. Indiumoxid (In_2O_3)	18
3. Zusammenfassende Diskussion	19
3.1. Synthese.....	19
3.1.1. Synthese des Opal-Templats.....	19
3.1.2. Imprägnieren des Templats	22
3.1.3. Umsetzung zum Inversopal.....	22
3.2. Flüssigkeitssensor	29
3.3. Hochtemperatur-Gassensorik.....	33
4. Anhang	37
4.1. Literaturverzeichnis	37
4.2. Abbildungsverzeichnis	39
4.3. Abkürzungsverzeichnis	41
4.4. Publikationen	43
5. Beitrag der Coautoren	47
6. Photonic crystal-based fluid sensors: Toward practical application	49
7. High Temperature Stable Indium Oxide Photonic Crystals: Transducer Material for Optical and Resistive Gas Sensing.....	59
8. Tungsten Oxide Photonic Crystals as Optical Transducer for Gas Sensing.....	69

Zusammenfassung

Die Lage der photonischen Bandlücke eines Metalloxid-Inversopals, also die Reflexion von Licht eines bestimmten Wellenlängenbereichs, wird als optisches Sensorsignal zur Detektion von Gasen und Flüssigkeiten verwendet. Diese Bandlücke wird u. a. durch die Brechungsindizes des Metalloxids und des Fluids in den Poren bestimmt. Deren Änderung führt zu einer Verschiebung der Bandlücke. Das optische Auslesen eines Sensorsignals benötigt keine direkte Kontaktierung des Transducers und kann so in rauen Umgebungen fernausgelesen werden.

Als Transducer wurden Wolframoxid-Inversopale verwendet. Dafür wurde die Synthese von Wolframoxid-Inversopalen untersucht und optimiert. Als Sensormechanismus für den optischen Wasserstoff-Sensor wurden die Interkalation des Wasserstoffs in das Wolframoxidgitter und die temperaturabhängige Rückreaktion aufgeklärt.

Die optische Gassensorik wurde auf der Basis eines Wolframoxid-Inversopals zur Wasserstoffdetektion realisiert. Dabei werden Wasserstoffkonzentrationen von 3000 ppm bis 10 % detektiert. Dies ist mindestens bis 500 °C möglich. Der Brechungsindex von Flüssigkeiten kann mit Wolframoxid-Inversopalen gemessen werden, dabei entspricht die Ansprechschwelle einer Glukose-Konzentration von ca. 8,4 g/L. Außerdem wurde die Stabilität von Indiumoxid-Inversopalen, einem möglichen Transducer für die Gassensorik in rauen Umgebungen, bis 550 °C untersucht. Für die Sensoranwendungen wurden verschiedene selbst entwickelte Messaufbauten verglichen und optimiert.

Summary

The position of the photonic band gap of a metal oxide inverse opal, so the reflection of light of a certain wavelength range, is used as an optical sensor signal to detect gases and liquids. This band gap is, beside others, determined by the refractive index of the metal oxide and the fluid in the pores. Changing one of them results in a band gap shift. The optical read out of a sensor signal does not require a direct contacting of the transducer and so a remote read out in harsh environments is possible.

Tungsten oxide inverse opals were used as transducers. For this purpose the synthesis of tungsten oxide inverse opals was investigated and optimized. As sensing mechanism for the optical hydrogen sensor the intercalation of hydrogen into the tungsten oxide lattice and the temperature dependent back reaction were clarified.

The optical gas detection was realized basing on a tungsten oxide inverse opal for hydrogen detection. Hydrogen concentrations are detected from 3000 ppm to 10 %. This is possible at least up to 500 °C. The refractive index of liquids can be measured with tungsten oxide inverse opals, the responsiveness corresponds to a glucose concentration of 8.4 g/L. Beside this the stability of indium oxide inverse opals, a possible transducer for gas sensing in harsh environments, is tested up to temperatures of 550 °C. For the sensing applications different custom build measurement setups are compared and optimized.

1. Einleitung

Die Detektion von Gasen spielt heute unter anderem bei Industrieprozessen, Abgasuntersuchungen, Leck-Ortungen und Arbeitsplatz-Überwachungen eine wichtige Rolle. Hierfür können Sensoren auf der Basis halbleitender Metalloxide eingesetzt werden. Halbleitende Metalloxide reagieren mit einer Vielzahl von Gasen und ändern dabei ihre elektronischen und optischen Eigenschaften.

Durch die Reaktion von oxidierenden oder reduzierenden Gasen mit einem halbleitenden Metalloxid ändert sich die Zahl der Fehlstellen im Metalloxid und somit sein Widerstand. Die dabei ablaufenden Mechanismen unterscheiden sich je nach Metalloxid und Gas.^[1-3] Mit der Widerstandsänderung und der damit verbundenen Änderung der Elektronendichte korrelieren auch die optischen Eigenschaften des Metalloxids.^[4] So wurde gezeigt, dass zum Beispiel Cobaltoxid bei der Reaktion mit Wasserstoff oder Kohlenstoffmonoxid sein Absorptionsverhalten ändert.^[5] Auch Wolframoxid ändert durch die Interkalation von Wasserstoff seinen Brechungsindex.^[2,6] Bekannt ist dieses Verhalten zum Beispiel von gasochromen Gläsern aus Wolframoxid.^[7]

Diese gasabhängigen Änderungen der Eigenschaften von Metalloxiden ermöglichen ihren Einsatz als Transducer in der Gassensorik, also zum Wandeln der Gaskonzentration in ein elektrisches Signal.

Metalloxid-Gassensoren, die heute im Einsatz sind, werden meist resistiv ausgelesen. Dabei wird die Änderung des Widerstands aufgrund der Reaktion mit Gasen gemessen. So können zum Beispiel Sensoren auf der Basis von Zinn(IV)oxid Methan und Kohlenmonoxid detektieren.^[8] Wolfram(VI)oxid ändert seinen Widerstand unter anderem bei Reaktion mit Wasserstoff,^[9] Indiumoxid unter anderem bei der Reaktion mit Ozon und Stickoxiden^[10,11] und Cobalt(II,III)oxid unter anderem bei der Reaktion mit Kohlenmonoxid.^[3]

Die Messung der Widerstandsänderung erfordert eine elektrische Kontaktierung des Metalloxids. Diese Kontaktierung stellt häufig ein Stabilitätsproblem in rauen Umgebungen dar. Speziell bei hohen Temperaturen oder in korrosiven Umgebungen ist die Metalloxid-Wirkschicht meist stabil,^[8] deren Kontaktierung jedoch nicht. Zudem können

1. Einleitung

Umgebungsbedingungen, wie zum Beispiel explosive Atmosphären, weitere Anforderungen an die elektrische Kontaktierung stellen.

Statt resistiv die gasabhängigen Änderungen der Eigenschaften des Metalloxids auszu-lesen, ist es auch möglich, diese Änderungen optisch zu messen.^[5] Wird dabei zum Bei-spiel das Reflexionsspektrum gemessen, um so die gasabhängige Reflektivität zu detek-tieren, beeinflussen Intensitätsschwankungen der Lichtquelle das Messsignal stark. Der hier gezeigte Ansatz verwendet nicht die Intensität der Reflexion als Messgröße son-dern die Lage des Reflexionsmaximums eines photonischen Kristalls. Diese Lage ist gas-abhängig.^[12,13] Mit der Auswertung der Lage des Reflexionsmaximums ist das Messsig-nal unabhängig von Intensitätsschwankungen der Lichtquelle.

Photonische Kristalle erhalten ihre charakteristischen Eigenschaften durch die periodi-sche Anordnung von zwei Materialien. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist der Opal.^[14] Ein Opal besteht aus dichtest gepackten, monodispersen, sphärischen Silica-Partikeln mit Durchmessern zwischen 150 und 400 nm. An den Phasenübergängen zu den Silica-Par-tikeln wird einfallendes Licht gebeugt. Stimmt die Wellenlänge des Lichts mit der Peri-odizität der Struktur überein, so kommt es zu konstruktiver Interferenz und das Licht dieser Wellenlänge wird selektiv reflektiert. Aus dieser selektiven Reflexion eines Wel-lenlängenbereichs resultiert die für photonische Kristalle charakteristische photonische Bandlücke.^[15] Diese ist optisch auslesbar.

Die photonische Bandlücke ist unter anderem abhängig von dem Brechungsindexkon-trast der beiden Phasen, aus denen der photonische Kristall besteht. Im Rahmen dieser Arbeit werden Metalloxid-Inversopale verwendet. Ändert sich durch die Reaktion mit Gasen der Brechungsindex des Metalloxids, so ändert sich die Lage der photonischen Bandlücke. Die Lage der photonischen Bandlücke eines Metalloxid-Inversopals dient in dieser Arbeit als Sensorsignal.

Alternativ zum Brechungsindex des Metalloxids kann auch der Brechungsindex des Flu-ids in den Poren des Inversopals geändert werden. Dies ist zum Beispiel mit Flüssigkei-ten möglich. Die Brechungsindexkontrast-Änderung, die mit verschiedenen Flüssigkei-ten erreicht werden kann, ist deutlich größer als die Änderungen, die durch die Reaktion

1. Einleitung

des Metalloxids mit Gasen zu erzielen sind. Eine daraus resultierende größere Verschiebung der Lage der photonischen Bandlücke vereinfacht zunächst die Messungen und Auswertungen und somit die Überprüfung des Sensorkonzepts.

Deshalb werden Wolframoxid-Inversopale als Sensoren zunächst in der Flüssigkeitssensorik getestet.^[16] Dafür wird der Aufbau eines kostengünstigen Funktionsmusters mit einer kontinuierlichen und kostengünstigen Auswertung des Sensorsignals gezeigt. Weitere Möglichkeiten zur Signalerfassung und -auswertung werden diskutiert und verglichen.

Anschließend wird die Stabilität von Indiumoxid-Inversopalen bei Temperaturen bis 550 °C untersucht, um ihren möglichen Einsatz als Transducer in der Gassensorik in rauen Umgebungsbedingungen zu bestätigen.^[17] Indiumoxid wird bereits als Transducermaterial für die Ozon- und Stickoxiddetektion genutzt.^[10,11]

Abschließend wird das Konzept der Gassensorik mit Metalloxid-Inversopalen am Beispiel eines auf Wolframoxid-Inversopalen basierenden Wasserstoffsensors gezeigt.^[12] Für die Reaktion von Wasserstoff mit Wolframoxid wird Platin als Katalysator in den Wolframoxid-Inversopal eingebracht. Das Sensorsignal und der Mechanismus werden für Konzentrationen zwischen 3000 ppm und 10 % Wasserstoff temperaturabhängig bis 500 °C untersucht und aus den Ergebnissen Bedingungen für einen optimalen Sensorbetrieb abgeleitet.

Bei der Wasserstoffaufgabe auf den Wolframoxid-Inversopal wird Wasserstoff zunächst am Platin gespalten und interkaliert dann in das Wolframoxid-Gitter, es bildet sich die sogenannte Wolframbronze. Diese Interkalation ändert den Brechungsindex des Wolframoxids und führt zur Verschiebung der photonischen Bandlücke. Die Rückreaktion der Wolframbronze zum Wolframoxid ist temperaturabhängig. Bei niedrigen Temperaturen läuft die Rückreaktion ausschließlich als Oxidation ab, so dass hier Sauerstoff für die Regeneration des Sensors benötigt wird. Bei Temperaturen ab 175 °C ist zusätzlich zur Oxidation eine Disproportionierung möglich, sodass für die Regeneration in diesem Temperaturbereich kein Sauerstoff benötigt wird. Ab 336 °C findet außerdem eine Zer-

1. Einleitung

setzung der Wolframbronze statt, bei der Sauerstoff aus dem Wolframoxid-Gitter genutzt wird. Oberhalb von 336 °C wird deshalb für eine vollständige Regeneration des Sensors Sauerstoff in der Umgebung benötigt.

Ein Verständnis für den Sensormechanismus ermöglicht nicht nur die Erklärung des Sensorverhaltens sondern eröffnet auch Möglichkeiten, das Sensorprinzip auf andere Metalloxid-Gas-Systeme zu übertragen.

Die photonische Bandlücke und somit das Sensorsignal kann mit einem Reflexionsspektrum detektiert werden. Das Reflexionsspektrum kann kontaktlos ausgelesen werden. Hierfür ist lediglich eine freie optische Messstrecke zwischen dem photonischen Kristall und der Ausleseinheit, zum Beispiel einem Spektrometer, erforderlich. Alternativ zur Fernauslese kann das reflektierte Licht mit Hilfe einer optischen Faser zur Ausleseinheit geleitet werden. Die hierzu benötigten optischen Fasern aus Quarz sind sowohl bei hohen Temperaturen als auch in korrosiven Umgebungen stabil.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Photonische Kristalle

Die wohl markanteste Eigenschaft photonischer Kristalle ist ihre strukturbedingte Farbe. Diese strukturbedingte Farbe kann zum Beispiel für die Farbe von Tieren verantwortlich sein, wie beim blauen Morphofalter^[18] (Abbildung 1) oder beim Chamäleon^[19] (Abbildung 2).

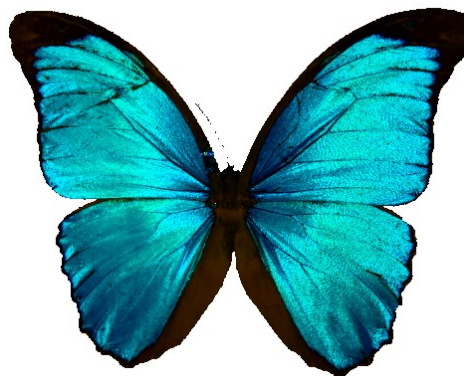


Abbildung 1: Die Nanostruktur erzeugt die blaue Farbe der Flügel des Morphofalters

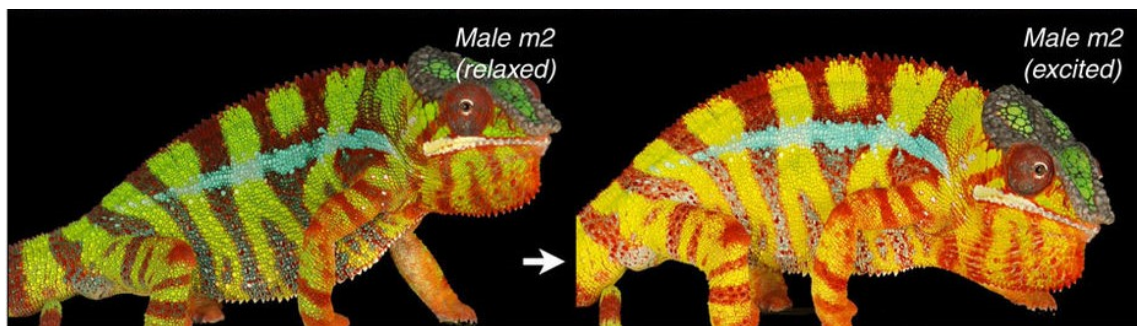


Abbildung 2: Die Farbe des Chamäleons wird durch periodisch geordnete Strukturen erzeugt^[19]

Photonische Kristalle bestehen meist aus zwei Materialien mit deutlich verschiedenen Brechungsindizes (n). Eine periodische Variation dieser Brechungsindizes führt dazu, dass das Licht an den Phasengrenzen des Materials reflektiert wird. Dabei muss die Periodizität in der Größenordnung der Wellenlänge von Licht liegen.

2.1. Photonische Kristalle

Ein einfaches Beispiel für ein Material mit einer periodischen Variation des Brechungsindexes ist der Bragg-Spiegel. Dieser besteht aus alternierenden Schichten zweier Materialien mit deutlich verschiedenen Brechungsindizes (Abbildung 3).

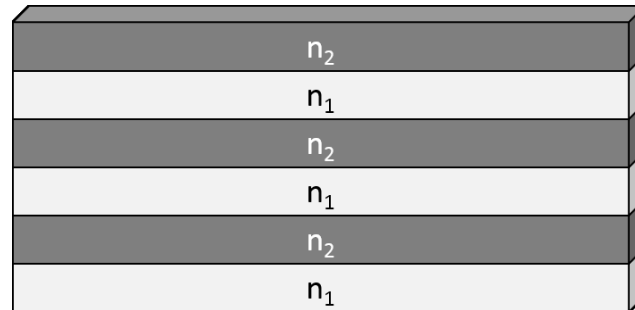


Abbildung 3: Schematische Darstellung eines Bragg-Spiegels, dabei liegt die Schichtdicke in der Größenordnung von Licht

Fällt Licht auf einen Bragg-Spiegel, so wird dieses im Material an den Phasengrenzen kohärent gestreut. Der Wellenlängenbereich des Lichts, der mit der Periodizität der Brechungsindexvariation übereinstimmt, interferiert deshalb konstruktiv mit dem gestreuten Licht gleicher Wellenlänge und wird reflektiert (Abbildung 4, links). Dieser reflektierte Wellenlängenbereich entspricht dem Farbeindruck des Bragg-Spiegels.^[15] Dieses Verhalten kann mit der Bragg-Gleichung (1) beschrieben werden:

$$m\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (1)$$

Dabei ist m die Beugungsordnung, λ die reflektierte Wellenlänge, d der Ebenenabstand und θ der Einfallswinkel des Lichts.

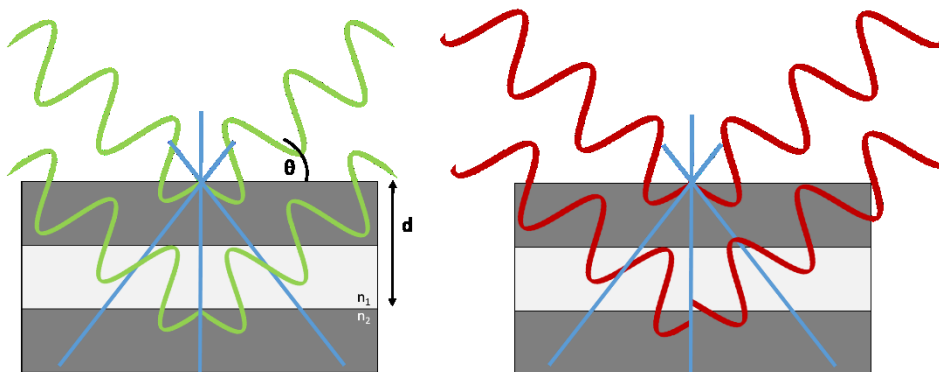


Abbildung 4. Die einfallenden Wellen werden an der periodisch geordneten Struktur gebeugt, links trifft dabei die Wellenlänge die Periodizität der Struktur und interferiert deshalb konstruktiv, rechts ist die Wellenlänge größer als die Periodizität

2.1. Photonische Kristalle

Welcher Wellenlängenbereich innerhalb des Materials konstruktiv interferiert und somit reflektiert wird, hängt von verschiedenen weiteren Parametern ab, die weiter unten diskutiert werden.

Der Wellenlängenbereich, der vom photonischen Kristall reflektiert wird, wird photonische Bandlücke genannt.

Die periodische Variation des Brechungsindexes kann nicht nur in eine Raumrichtung erfolgen sondern auch in zwei oder drei, sodass zwischen ein- zwei- und dreidimensionalen photonischen Kristallen unterschieden wird (Abbildung 5). In den Raumrichtungen, in denen der Brechungsindex periodisch variiert, kann sich eine photonische Bandlücke ausbilden. Ob sich die Bandlücke in allen Raumrichtungen (vollständige Bandlücke) oder nur in einzelnen Raumrichtungen (Stopp-Band) ausbildet, hängt von der Struktur des photonischen Kristalls ab.^[15]

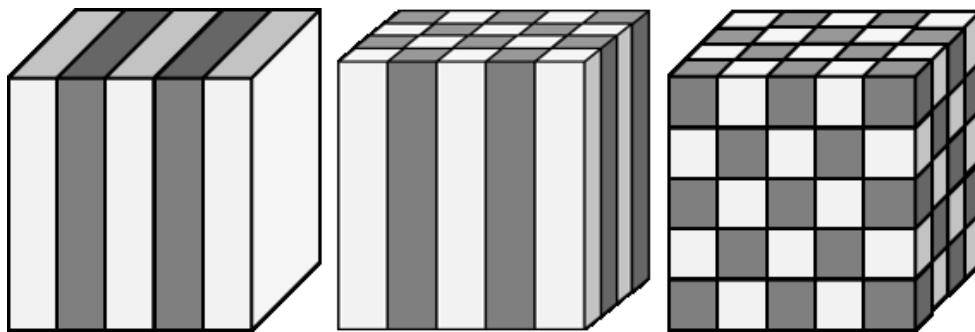


Abbildung 5: Ein-, zwei- und dreidimensionaler photonischer Kristall

Die Bandstruktur eines photonischen Kristalls wird von verschiedenen Parametern beeinflusst. Diese sind sowohl die Struktur des Materials als auch der Brechungsindexkontrast der zwei Phasen, aus denen der photonische Kristall besteht.

Die Struktur des photonischen Kristalls setzt sich aus der Geometrie (zum Beispiel der dichtesten Kugelpackung), der Periodizität und den Volumenanteilen der beiden Phasen zusammen.^[15]

Der Einfluss der Periodizität auf die photonische Bandlücke und damit auf die Farbe des Materials ist in Abbildung 6 am Beispiel von zwei Wolframoxid-Inversopalen zu sehen. Bei einer Periodizität von ca. 220 nm ist der Farbeindruck der Inversopals blau (links) und bei einer Periodizität von 240 nm ist er grün (rechts).

2.1. Photonische Kristalle

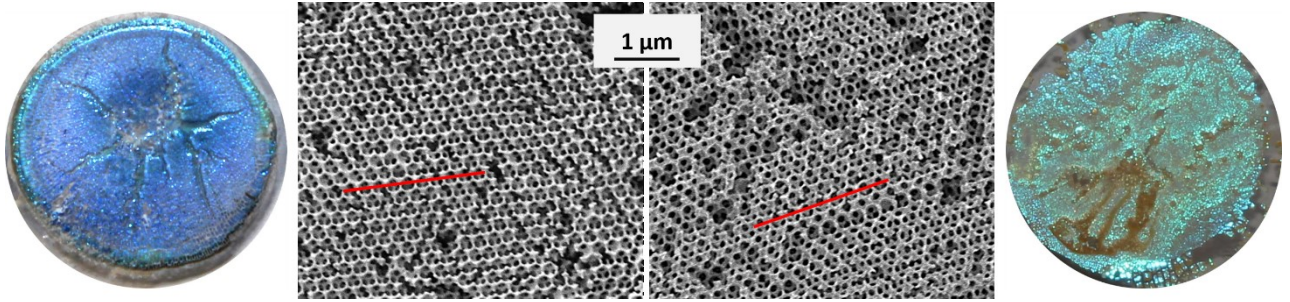


Abbildung 6: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen und Fotos zweier Wolframoxid-Inversopale, links entspricht die rote Linie (jeweils gleich lang) einer Wiederholung von zehn Kugelporen, rechts neun

Durch die Strukturabhängigkeit der photonischen Bandlücke ist auch der Einfallswinkel des Lichts auf den photonischen Kristall für den Farbeindruck entscheidend. Ändert sich der Einfallswinkel, ändern sich auch die Geometrie und die Periodizität, an denen das Licht gestreut wird (Abbildung 7).

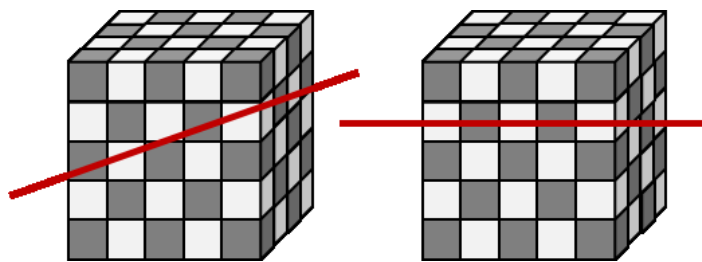


Abbildung 7: Ändert sich der Einfallswinkel des Lichts (rot dargestellt) so ändern sich die Periodizität und die Geometrie, die das Licht streuen

In dieser Arbeit wurden dreidimensionale photonische Kristalle verwendet: Opale und inverse Opale.

Natürliche Opale bestehen aus sphärischen Siliciumdioxid-Partikeln mit einem Durchmesser von 150 bis 400 nm, die in einer dichtesten Kugelpackung angeordnet sind. Die Poren zwischen den Kugeln sind häufig mit wasserhaltigem Siliciumdioxid gefüllt.^[14]

Synthetische Opale können aus verschiedenen kolloidalen Partikeln hergestellt werden, zum Beispiel Siliciumdioxid oder Polymere wie Polymethylmethacrylat (PMMA) oder Polystyrol (PS).^[20]

2.1. Photonische Kristalle

Für die Synthese von Opalen wird ausgenutzt, dass die Selbstanordnung der Partikel in einer dichtesten Kugelpackung energetisch bevorzugt ist. Aufgrund der Selbstanordnung können Opale aus einer Partikeldispersion zum Beispiel durch Verdampfen des Dispersionsmittels hergestellt werden.^[20,21]

Werden die Poren eines Opals gefüllt und anschließend der als Templat dienende Opal entfernt, so erhält man einen Inversopal. Der Inversopal besteht somit aus einer dichtesten Kugelpackung aus „Luftkugeln“ (Poren) und einem Feststoff um diese herum.

Für die Synthese von Metalloxid-Inversopalen können Metallsalz-Lösungen in die Poren von Polymer-Opalen infiltriert werden. Anschließend werden diese Salze thermisch zu den entsprechenden Oxiden umgesetzt und das Polymer-Templat thermisch zersetzt (Abbildung 8).^[21]

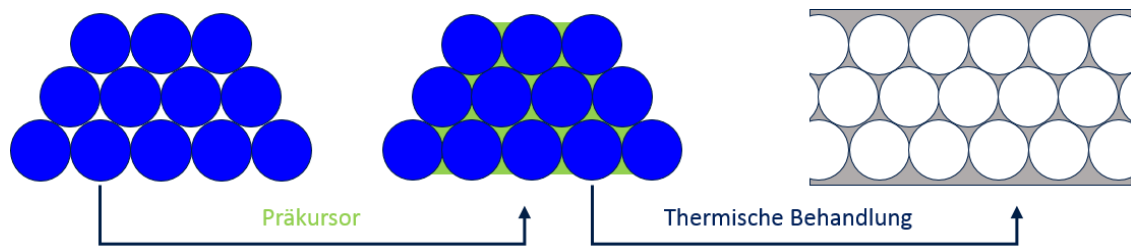


Abbildung 8: Schematische Darstellung des Syntheseprozesses eines Inversopals: Infiltration des Präkursors in die Poren und anschließende thermische Umsetzung des Präkursors und Zersetzung des Templats

Das Reflexionsmaximum eines Inversopals kann mit Hilfe der Bragg-Gleichung, die den Brechungsindex berücksichtigt (2), abgeschätzt werden.^[22]

$$\lambda = \frac{2d}{m} n_{avg} \sin(\theta) \quad (2)$$

Dabei ist λ die reflektierte Wellenlänge, d der Ebenenabstand, m die Beugungsordnung, n_{avg} der mittlere Brechungsindex und θ der Einfallswinkel des Lichts.

Für einen Inversopal kann der mittlere Brechungsindex wie folgt aus dem Brechungsindex des Wandmaterials (n_{Wand}), dem Brechungsindex des Fluids in den Poren (n_{Fluid}) und dem Feststoffanteil (ϕ) berechnet werden:

$$n_{avg} = \phi n_{Wand} + (1 - \phi) n_{Fluid} \quad (3)$$

2.2. Sensorik mit photonischen Kristallen

Dabei wird angenommen, dass der Brechungsindexkontrast für das Ausbilden einer photonischen Bandlücke ausreichend groß ist.

Für eine Messung im 90°-Winkel ergibt sich durch Einsetzen von Gleichung (3) in Gleichung (2) folgende Abschätzung für das Reflexionsmaximum des Inversopals:

$$\lambda = \frac{2d}{m} \phi n_{Wand} + \frac{2d}{m} (1 - \phi) n_{Fluid} \quad (4)$$

Alternativ zu dieser einfachen Abschätzung können die Lage der photonischen Bandlücke und das Reflexionsspektrum eines photonischen Kristalls simuliert werden. Im Rahmen dieser Arbeit werden dafür zwei verschiedene Softwares genutzt: MIT Photonic Bands (MPB)^[23] und CST Microwave Studio.^[24]

MPB berechnet die Banddiagramme für photonische Kristalle, also die Eigenfrequenzen der Maxwell-Gleichungen für periodische dielektrische Strukturen.

Mit dem *time domain solver* von CST können unter anderem Reflexionsspektren von photonischen Kristallen berechnet werden. Dafür wird die Ausbreitung einer elektromagnetischen Welle, die auf eine periodische dielektrische Struktur trifft, mit Hilfe der Maxwell-Gleichungen in endlichen Zeitschritten (*time domain*) berechnet.

2.2. Sensorik mit photonischen Kristallen

Wie in Kapitel 2.1 gezeigt, wird die Bandlücke eines photonischen Kristalls von verschiedenen Parametern bestimmt. Ändern sich einer oder mehrere dieser Parameter durch die Änderung einer zu detektierenden Größe, so verschiebt sich die Bandlücke. Diese Verschiebung der Bandlücke kann als Sensorsignal ausgewertet werden.

Der Zusammenhang zwischen den Materialeigenschaften und der reflektierten Wellenlänge eines Inversopals wird mit Gleichung (4) vereinfacht beschrieben. Anhand dieser Gleichung ist ersichtlich, dass eine Veränderung des **Ebenenabstands**, der **Volumenanteile** oder der **Brechungsindizes** zu einer Verschiebung der photonischen Bandlücke führt.

Dass die Änderung des **Volumenanteils** eines Inversopals als Sensorsignal optisch ausgelesen werden kann, hat die Arbeit von Alexeev et al. gezeigt.^[25] Ein Inversopal wurde

2.2. Sensorik mit photonischen Kristallen

aus einem Hydrogel synthetisiert. Dieses Hydrogel schrumpft bei der Bindung von Glukose. Durch die Schrumpfung des Hydrogels und die damit verbundene Verringerung des Feststoffanteils im Inversopal verschiebt sich die photonische Bandlücke. Diese Verschiebung der photonischen Bandlücke führt zu einer Farbänderung, die als Sensorsignal ausgelesen werden kann.

Die Verschiebung der photonischen Bandlücke eines Inversopals aufgrund der Änderung des **Brechungsindexkontrasts** als Sensorsignal wird in dieser Arbeit untersucht. Dieser Mechanismus wird daher in den folgenden Ausführungen genauer betrachtet.

Um den Brechungsindexkontrast eines Inversopals zu ändern, kann entweder der Brechungsindex des Fluids in den Poren oder der Brechungsindex des Wandmaterials geändert werden.

Dass eine Änderung des Fluids in den Poren zu einer Verschiebung der photonischen Bandlücke führt, haben Blanford et al. gezeigt.^[22] Der Brechungsindex des Fluids (n_{Fluid}) ändert sich durch den Austausch der Luftphase mit verschiedenen Flüssigkeiten. In Abhängigkeit von den Brechungsindizes der Flüssigkeiten ändert sich somit der Brechungsindexkontrast des Inversopals. Die aus der Brechungsindexkontrast-Änderung resultierende Verschiebung der photonischen Bandlücke ist spektroskopisch messbar. Diese Verschiebung kann somit mit einem geeigneten Messaufbau und einer geeigneten Kalibration genutzt werden, um den Brechungsindex von Flüssigkeiten zu bestimmen. Eine Umsetzung dieses Messprinzips mit einem einfachen Messaufbau wird in der Veröffentlichung „Photonic crystal-based fluid sensors: Toward practical application“ gezeigt.^[16] Dabei werden Wolframoxid-Inversopale als Transducer eingesetzt.

Alternativ kann der Brechungsindex des Wandmaterials des Inversopals durch eine zu detektierende Größe verändert werden. Möglich ist diese Änderung des Brechungsindexes zum Beispiel bei einem Metalloxid-Inversopal durch die Reaktion mit einem entsprechenden Gas.

Ein Beispiel für die Änderung des Brechungsindexes eines Metalloxids beim Kontakt mit Gas ist Wolframoxid. Wolframoxid interkaliert Wasserstoff in sein Kristallgitter. Durch die Interkalation von Wasserstoff verringert sich der Brechungsindex des Wolframoxids im sichtbaren Bereich.^[6,13]

2.3. Optische Spektroskopie

Mit der Änderung des Brechungsindex bei der Reaktion mit Gasen kann so, nach einer Kalibration, die Konzentration eines Zielgases spektroskopisch bestimmt werden. Basierend auf diesem Messprinzip wird ein Wasserstoffsensor mit einem Wolframoxid-Inversopal in der Veröffentlichung „Tungsten Oxide Photonic Crystals as Optical Transducer for Gas Sensing“ untersucht.^[12]

2.3. Optische Spektroskopie

Die Reflexionsspektren der photonischen Kristalle wurden in dieser Arbeit mit einem USB-Faser-Spektrometer (Ocean Optics, USB2000+ VIS-NIR-ES) und einem FTIR-Spektrometer (Bruker, Vertex70) gemessen. Der Messbereich des FTIR-Spektrometers deckt durch den Einsatz von Aluminiumspiegeln und einer Xenon-Lichtquelle auch den Bereich des sichtbaren Lichts ab. Die Kombination des FTIR-Spektrometers mit einem Mikroskop (Bruker, Hyperion 1000) ermöglicht orts aufgelöste Messungen.

Um die Reflexionsspektren (Reflektivität der Probe ($R_{Probe}(\lambda)$)) aus den gemessenen wellenlängenabhängigen Intensitäten der Probe ($I_{Probe}(\lambda)$) zu erhalten, wurden diese mit einem Siliciumwafer normiert. Der Siliciumwafer wurde genutzt, da er genauso wie photonische Kristalle eine gerichtete Reflektivität zeigt.

Eine Normierung der Reflexionsspektren ist nötig, da folgende Größen der Messaufbauten wellenlängen- und zeitabhängig sind:

- Intensität der Lichtquellen
- Sensitivität der Detektoren
- Reflektivität der Spiegel
- Transmissivität der optischen Fasern

Zur Normierung wird die gemessene Intensität der Probe durch die gemessene Intensität des Wafers ($I_{Wafer}(\lambda)$) geteilt und mit der bekannten Reflektivität des Wafers ($R_{Wafer}(\lambda)$) multipliziert (Gleichung (5)).

$$R_{Probe}(\lambda) = \frac{I_{Probe}(\lambda)}{I_{Wafer}(\lambda)} R_{Wafer}(\lambda) \quad (5)$$

Bei der Beugung von Licht an photonischen Kristallen treten zwei Arten von Streuung auf. Einerseits wird das Licht an der periodisch geordneten Struktur gestreut (Bragg-

2.4. Wolframoxid (WO₃)

Streuung). Andererseits wird das Licht an den Partikeln selbst gestreut (Mie-Streuung). Diese beiden Streuungen überlagern sich und führen zu einer asymmetrischen Peakform im Reflexionsspektrum des photonischen Kristalls. Die Asymmetrie des Peaks wird beim Fano-Modell (Gleichung (6)) berücksichtigt.^[26–28]

Deshalb wurde der Fano-Fit in einigen Untersuchungen für das Fitten der Spektren verwendet und anschließend die Peakposition als Signal ausgewertet.

$$F(\lambda) = A_0 + \frac{F_{max}}{1 + q^2} \cdot \frac{\left[q + \frac{2(\lambda - \lambda_0)}{\Gamma} \right]^2}{1 + \left[\frac{2(\lambda - \lambda_0)}{\Gamma} \right]^2} \quad (6)$$

Dabei ist F die Intensität, A_0 der Offset der Intensität, q der Asymmetriefaktor, λ die Wellenlänge, λ_0 die Wellenlänge der Peakposition und Γ die Peakbreite (vgl. Abbildung 4 in Kapitel 8).

2.4. Wolframoxid (WO₃)

Wolframoxid ist aus eckenverknüpften Sauerstoff-Oktaedern aufgebaut, in deren Zentren die Wolframatome sitzen (ReO₃-Struktur). Eine Verzerrung dieser Oktaeder-Struktur resultiert in den verschiedenen Modifikationen des Wolframoxids.^[29]

In das Wolframoxid-Gitter können kleine Atome interkalieren, zum Beispiel Lithium und Wasserstoff (der Mechanismus wird für Wasserstoff in Kapitel 8, Abschnitt „Sensing Mechanism and Modeling“ genauer beschrieben).^[30] Diese Interkalation führt zu einer Änderung des Brechungsindex des Wolframoxids^[6] und somit zu einer Verschiebung der photonischen Bandlücke. Die Wasserstoff-Interkalation in das Wolframoxid-Gitter wird als optisch auslesbares Sensor-Signal untersucht. Bei den Untersuchungen von Wolframoxid-Inversopalen als Transducer für die Wasserstoffsensorik werden das Sensorverhalten sowie der Mechanismus analysiert.

2.5. Indiumoxid (In_2O_3)

Die stabile Phase des Indiumoxids entspricht dem CaF_2 -Gitter mit Fluorid-Leerstellen, sodass jedes Indiumatom von sechs Sauerstoffatomen koordiniert wird. In dem CaF_2 -Gitter besetzen die Indiumatome die Calcium-Plätze, die in einem kubisch-flächenzentrierten Gitter angeordnet sind. Die Sauerstoffatome besetzen $\frac{3}{4}$ der Fluorid-Plätze, die in den Tetraederlücken des Indium-Gitters liegen.^[29,31]

Indiumoxid ist in der Halbleitersensorik als Transducermaterial bekannt. Es kann zur Detektion von oxidierenden Gasen, zum Beispiel Ozon oder Stickoxiden, verwendet werden. Die Reaktion des Indiumoxids mit oxidierenden Gasen führt zu einer Verringerung der Sauerstoff-Fehlstellen und somit zu einem Anstieg des Widerstands.^[32,33]

Da die optischen und die elektrischen Eigenschaften eines Materials zusammenhängen,^[4] ist Indiumoxid ein mögliches Transducermaterial für die Sensorik mit photonischen Kristallen und wurde deshalb hinsichtlich seiner Temperaturstabilität in der Inversopal-Struktur untersucht.

3. Zusammenfassende Diskussion

Um photonische Kristalle als Transducer in der Sensorik einzusetzen, wurde die bereits entwickelte Synthese zur Herstellung von Indiumoxid-Inversopalen^[34] im Verlauf dieser Arbeit optimiert und auf Wolframoxid-Inversopale übertragen. Anschließend wurden Wolframoxid-Inversopale zur Flüssigkeitsdetektion eingesetzt. Für Hochtemperaturanwendungen wurden die Temperaturstabilität von Indiumoxid-Inversopalen und die Reaktion von platin-dotierten Wolframoxid-Inversopalen auf Wasserstoff bei Temperaturen bis 500 °C unter anderem spektral untersucht.

3.1. Synthese

Die Synthese von Metalloxid-Inversopalen mittels eines Abformungsprozesses gliedert sich, wie in Kapitel 2.1 (Abbildung 8) beschrieben, in drei Schritte:

1. Synthese des Opal-Templats: Die mittels tensidfreier Emulsionspolymerisation^[35] synthetisierten, kolloidalen, monodispersen PMMA-Partikel werden in der dichtesten Kugelpackung abgeschieden.
2. Imprägnieren des Templats: Der Metalloxid-Präkursor, zum Beispiel das entsprechende Metallsalz, wird in die Poren des synthetischen Opals gefüllt. Anschließend wird das Komposit getrocknet, um das Lösemittel zu entfernen.
3. Umsetzung zum Inversopal: Das Komposit wird bei geeigneter Temperatur im Ofen behandelt. Dabei wird der Metalloxid-Präkursor zum Metalloxid umgesetzt und das Opal-Templat entfernt.

3.1.1. Synthese des Opal-Templats

Die synthetischen Opale wurden aus PMMA hergestellt. Dafür wurden zunächst monodisperse PMMA-Partikel (Polydispersitätsindex $< 0,1$) mit einem hydrodynamischen Durchmesser von 270 bis 300 nm mittels tensidfreier Emulsionspolymerisation^[35] synthetisiert. Anschließend wurde die so erhaltene wässrige Dispersion auf einen gereinigten Objektträger getropft und getrocknet. Dabei ordnen sich die Partikel in der dichtesten Kugelpackung an, da diese Anordnung dem energetischen Minimum entspricht.

3.1. Synthese

Die Dispersion wurde bei den ersten Untersuchungen aufgetropft und getrocknet, während das Substrat mit Ultraschall angeregt wurde.^[16,34,36] Spätere Untersuchungen haben gezeigt, dass eine Erhöhung der Temperatur während der Selbstanordnung die Opalqualität maßgeblich verbessert und somit auf die Behandlung mit Ultraschall verzichtet werden kann.

Die PMMA-Dispersion wurde bei verschiedenen Temperaturen auf die Glassubstrate aufgetropft und anschließend getrocknet. Die Tropfen und die resultierenden Opale zeigt Abbildung 9.

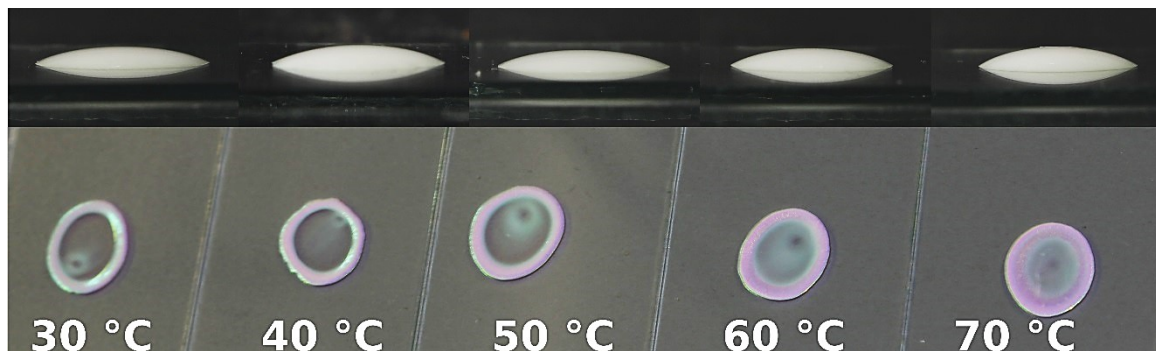


Abbildung 9: PMMA-Opal-Deposition bei verschiedenen Temperaturen, oben: die aufgetropfte Dispersion, unten: die resultierenden Opale

Die Opalfilme zeigen eine deutliche Ringbildung am Rand. Dieser Ring ist weniger stark ausgeprägt je höher die Temperatur ist, bei der der Opal abgeschieden wurde. Die Ringbildung ist auf den Kaffeering-Effekt^[37] zurückzuführen.

Damit der Kaffeering-Effekt auftritt, muss ein konvexer Tropfen einen fixierten Rand aufweisen. Am Rand verdunstet das Dispersionsmittel dann schneller als in der Mitte. Deshalb wird Dispersion aus der Mitte zum Rand des Tropfens transportiert und somit auch Partikel, die dann dort abgeschieden werden.

Dem Kaffeering-Effekt wirkt der Marangoni-Effekt entgegen.^[38] Der Marangoni-Effekt beschreibt, dass durch das Verdunsten des Dispersionsmittels an der Oberfläche dort die Temperatur sinkt und damit die Oberflächenspannung steigt (Abbildung 10, links).^[39] Dieser Gradient in der Oberflächenspannung führt dazu, dass die Partikel in der Dispersion von der Oberfläche weg in die Mitte des Tropfens transportiert werden (Abbildung 10, rechts). Wird als Dispersionsmittel Wasser verwendet, kann schon eine

3.1. Synthese

kleine Konzentration oberflächenaktiver Verunreinigungen die Oberflächenspannung so stark beeinflussen, dass der Marangoni-Effekt stark reduziert wird.

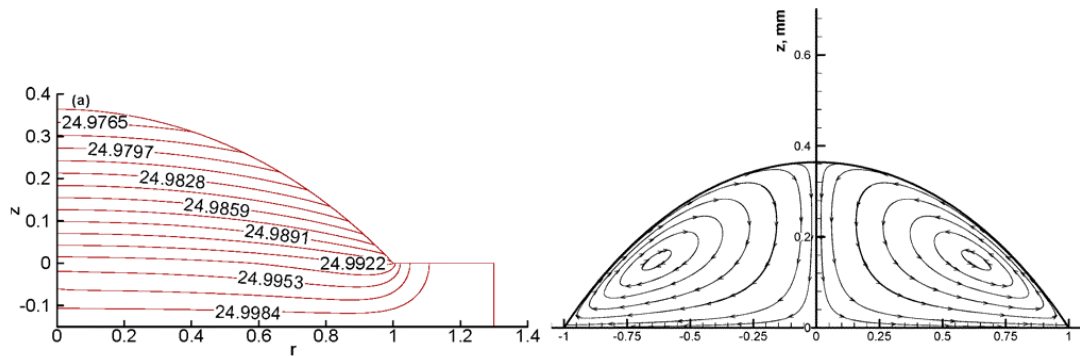


Abbildung 10: Links der berechnete Temperaturgradient durch das Verdunsten des Wassers als Dispersionsmittel innerhalb eines Tropfens mit einem Kontaktwinkel von 40° und rechts die daraus resultierenden Strömungslinien (adaptiert nach H. Hu, R. G. Larson, mit der Erlaubnis von Langmuir 2005, 21, 3972. Copyright 2005 American Chemical Society)

Der Temperaturgradient innerhalb des Tropfens wurde in diesem Versuch durch das Erhitzen von unten vergrößert, sodass auch der Marangoni-Effekt mit steigender Temperatur verstärkt wurde. Der stärker ausgeprägte Marangoni-Effekt verringert die Ausbildung eines Rings am Rand des Opalfilms deutlich.

Der Marangoni-Effekt könnte auch die Beobachtung stützen, dass die Opalqualität von der relativen Luftfeuchtigkeit und der Temperatur der Umgebung abhängt. Wenn die Luftfeuchtigkeit höher ist, nimmt die Abdampfrate und somit auch der Temperaturgradient innerhalb des Tropfens ab. Bei höheren relativen Luftfeuchtigkeiten ist deshalb ein deutlich ausgeprägter Ring am Rand des Opals zu erwarten. Genauso führt eine höhere Umgebungstemperatur zu einem kleineren Temperaturgradienten innerhalb des Tropfens, wenn das Substrat geheizt wird. Durch den so verringerten Marangoni-Effekt ist ein ausgeprägter Ring zu erwarten. Konstante Umgebungstemperatur und Luftfeuchtigkeit führten zu einem konstant ausgeprägten Marangoni-Effekt. Konstante Umgebungsbedingungen wären also für eine immer gleich ausgeprägte Ringbildung am Rand des Opals von Vorteil. Könnten die Umgebungsbedingungen kontrolliert werden, könnten diese so eingestellt werden, dass der Marangoni-Effekt den Kaffeeing-Effekt möglichst stark kompensiert. So wären Opale mit einem möglichst kleinen Rand realisierbar.

3.1. Synthese

3.1.2. Imprägnieren des Templats

Ein PMMA-Opal lässt sich aufgrund seiner unpolaren Oberfläche schlecht mit Wasser benetzen. Deshalb füllt eine wässrige Lösung die Poren des PMMA-Opal-Templats nicht. Um eine ausreichende Benetzbarkeit der PMMA-Oberfläche mit der Präkursor-Lösung zu erreichen, wurde für die Indiumoxid-Inversopal-Synthese eine ethanolische Indiumnitratlösung ($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) zum Imprägnieren des Opal-Templats verwendet. Für die Wolframoxid-Inversopal-Synthesen wurde Ammoniummetawolframat ($(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) verwendet. Dies ist jedoch kaum in Ethanol löslich. Deshalb wurde das Ammoniummetawolframat zunächst in Wasser gelöst und diese Lösung anschließend mit Ethanol verdünnt. Mit diesem Lösemittel-Gemisch konnte eine ausreichende Löslichkeit des Ammoniummetawolframats und eine ausreichende Benetzung des PMMA-Opals mit der Lösung erreicht werden, sodass der Präkursor in die Opalporen eingebracht werden konnte.

Nach der Imprägnierung wurde das Komposit getrocknet, um das Lösemittel zu entfernen. Im Vergleich zum Indiumnitrat-PMMA-Komposit (24 h bei Raumtemperatur, anschließend 72 h bei 60 °C) war beim Ammoniummetawolframat-PMMA-Komposit eine deutlich kürzere Trockenzeit von lediglich 3 h bei 60 °C nötig. Vermutlich hängt die sehr lange Trockenzeit beim Indiumnitrat-PMMA-Komposit mit der starken Hygroskopie des Indiumnitrats zusammen, die das Ammoniummetawolframat nicht im gleichen Ausmaß zeigt.

3.1.3. Umsetzung zum Inversopal

Die Umsetzung des Indiumnitrat-Opal-Komposits zum Indiumoxid-Inversopal erfolgte bei 300 °C. Dass diese Temperatur für das PMMA-Indiumnitrat-System eine geeignete Umsetzungstemperatur ist, haben Massenspektrometrie- (MS) und Thermogravimetrie- (TG) Messungen gezeigt (Abbildung 5 in ^[34]). Analoge Messungen zum Ammoniummetawolframat-PMMA-System (Abbildung 11 bis Abbildung 13) zeigten, dass eine thermische Umsetzung des Komposits bei 400 °C geeignet ist.

Die Untersuchungen wurden mit einer Thermowaage (Mettler Toledo TGA/SDTA851) und einem gekoppelten Massenspektrometer (Pfeiffer Vacuum OmniStar) durchgeführt.

3.1. Synthese

Bei den massenspektrometrischen Untersuchungen zum PMMA-Ammoniummetawolfram-Komposit werden im Folgenden zwei charakteristische Massen betrachtet: 69 u und 14 u. Die Masse von 69 u ist charakteristisch für das Monomer des PMMA, Methylmethacrylat (NIST MS-Nummer 385718^[40]), 14 u sind unter anderem charakteristisch für Stickstoffatome. Diese können einerseits aus Ammoniak, einem Zersetzungsprodukt des Ammoniummetawolframat, entstehen. Andererseits wurde die Messung in Luft durchgeführt, sodass das System unter anderem mit Stickstoff gespült wurde. Luft als Trägergas erklärt die vergleichsweise hohen Messwerte für eine Masse von 14 u. Änderungen dieses Massesignals können dennoch die Zersetzung von Ammoniummetawolfram zeigen.

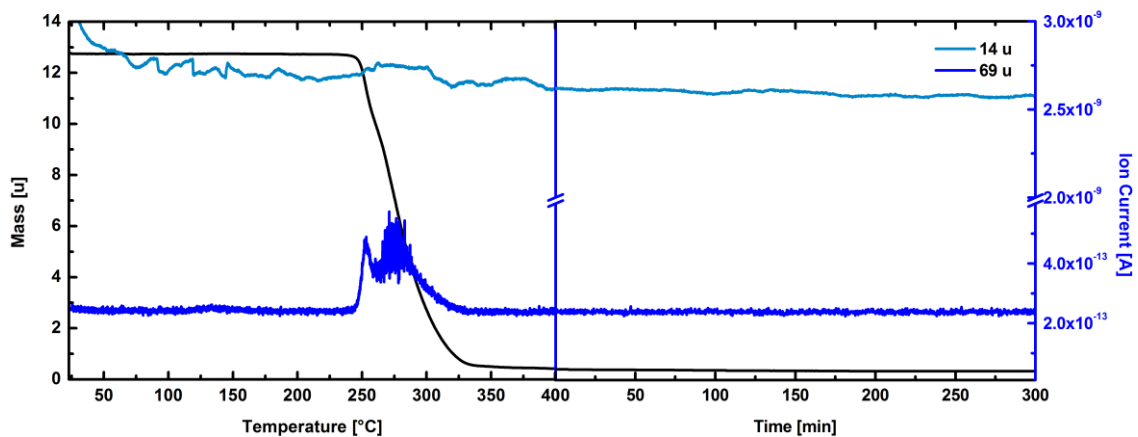


Abbildung 11: TG-MS-Messung von PMMA-Partikeln, links beim Aufheizen der Probe mit 0,5 °C/min, rechts anschließend bei einer konstanten Temperatur von 400 °C

Die TG-Messung von PMMA-Partikeln (Abbildung 11) zeigt eine Massenabnahme um 96,4 % im Temperaturbereich von 250 bis 330 °C. Während dieser Massenabnahme detektiert das Massenspektrometer die Masse von 69 u, während das MS-Signal für 14 u unverändert bleibt. Die Erhöhung des MS-Signals von 69 u lässt den Schluss zu, dass das PMMA zwischen 250 und 330 °C zersetzt wird und das MS-Signal für 14 u durch die Zersetzung von PMMA nicht beeinflusst wird.

Die Ergebnisse der analog durchgeführten Messung mit Ammoniummetawolfram sind in Abbildung 12 gezeigt. Die Massenabnahmen des Ammoniummetawolframat zwischen 25 und 400 °C sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

3.1. Synthese

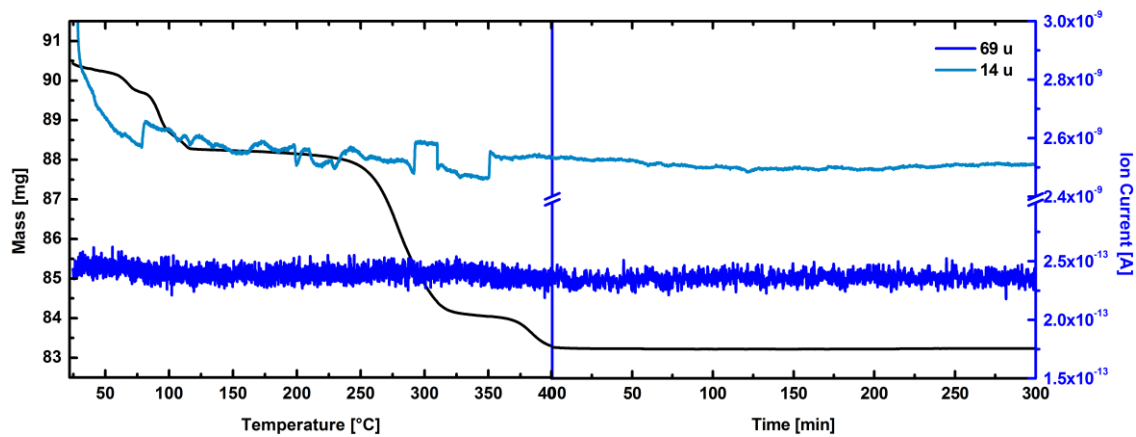


Abbildung 12: TG-MS-Messung von Ammoniummetawolframats, links beim Aufheizen der Probe mit 0,5 °C/min, rechts anschließend bei einer konstanten Temperatur von 400 °C

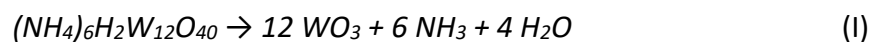
Tabelle 1: Ergebnisse der Thermogravimetrie für Ammoniummetawolframats

Temperatur [°C]	Abnahme der Masse [%]	Ursache
bis 100	2,4	Kristallwasser
250-310	4,7 (bezogen auf die Masse nach der ersten Stufe)	Umsetzung des Ammoniummetawolframats ($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$)
370-390	0,9 (bezogen auf die Masse nach der ersten Stufe)	Umsetzung des Ammoniummetawolframats (H_2O)

Die Massenabnahme des Ammoniummetawolframats bis 100 °C lässt sich mit dem Verlust des Kristallwassers erklären.

Während der zweiten Massenabnahme ist in der Massenspektrometrie ein Anstieg des Signals für 14 u zu beobachten. Anschließend ist eine weitere Massenabnahme zu beobachten, bei der sich das MS-Signal für 14 u nicht ändert.

Die zweite und dritte Massenabnahme deuten auf einen zweistufigen Umsetzungsmechanismus des Ammoniummetawolframats hin:



Während der ersten Stufe der Umsetzung (zweite Massenabnahme; 4,7 %) entweichen vermutlich das Ammoniak und ein Teil des Wassers. Die sechs entstehenden Ammoniakmoleküle pro Molekül wasserfreiem Ammoniummetawolframats entsprechen 3,4 %

3.1. Synthese

der Masse. Ein Wassermolekül entspricht 0,6 % der Ursprungsmasse. Die Massenabnahme von 4,7 % deutet darauf hin, dass zusätzlich zum Ammoniak zwei Wassermoleküle pro Molekül Ammoniummetawolframat in dieser Umsetzungsstufe freigesetzt werden. Das entspräche 4,6 % der Gesamtmasse des wasserfreien Ammoniummetawolframats.

Bei der letzten Massenabnahme würden somit zwei weitere Wassermoleküle freigesetzt. Jedoch ist die Massenabnahme mit 0,9 % etwas geringer als die theoretischen 1,2 %. In Übereinstimmung mit den Massenspektrometriedaten zeigen die Pulver-Röntgendiffraktometrie-Ergebnisse (PXRD) (Abbildung 3 in Kapitel 8), dass im synthetisierten Wolframoxid auch eine Phase $\text{WO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ enthalten ist.

Das MS-Signal für 69 u wird durch die Zersetzung des Ammoniummetawolframats nicht beeinflusst, es ist in diesem Versuch also spezifisch für die Zersetzung des PMMAs.

Die thermogravimetrische und massenspektroskopische Untersuchung des Komposits aus Ammoniummetawolframat und PMMA (Abbildung 13) ergaben unter anderem die in Tabelle 2 zusammengefassten Änderungen der Probenmasse.

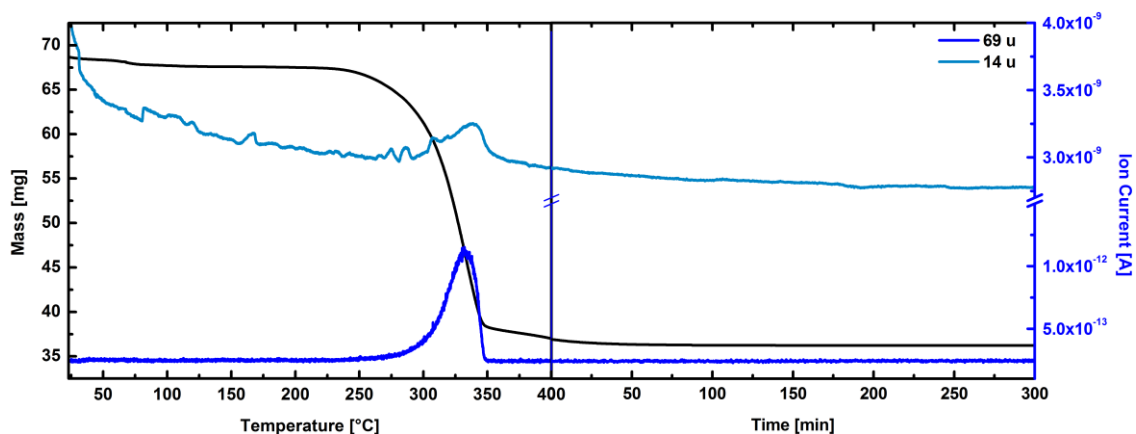


Abbildung 13: TG-MS-Messung des Ammoniummetawolframat-PMMA-Komposits, links beim Aufheizen der Probe mit 0,5 °C/min, rechts anschließend bei einer konstanten Temperatur von 400 °C

3.1. Synthese

Tabelle 2: Ergebnisse der Thermogravimetrie für das PMMA-Ammoniummetawolframats-Komposit

Temperatur [°C]	Abnahme der Masse [%]	Ursache
bis 70	1,6	Kristallwasser
250-350	43,4 <i>(bezogen auf die Masse nach der ersten Stufe)</i>	Zersetzung PMMA und Umsetzung des Ammoniummetawolframats ($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$)
350-400	1,9 <i>(bezogen auf die Masse nach der ersten Stufe)</i>	Umsetzung des Ammoniummetawolframats (H_2O)

Die Massenabnahme der TG-Messung unter 100 °C wird auch beim Komposit auf den Verlust von Kristallwasser des Ammoniummetawolframats zurückgeführt. Ein Vergleich dieser Massenabnahme des Komposits mit der des Ammoniummetawolframats ermöglicht eine Abschätzung des Massenanteils des Ammoniummetawolframats im Komposit. Ein Anteil von 67 Gew.-% Ammoniummetawolframats im Komposit ergibt sich unter der Annahme, dass der Anteil des Kristallwassers im Ammoniummetawolframats jeweils gleich war.

Während der zweiten Stufe der Massenabnahme wird das PMMA des Komposits zersetzt und die Umsetzung des Ammoniummetawolframats zum Wolframoxid findet teilweise statt. Dabei enden die Zersetzung und die Umsetzung im Vergleich zu den Reinsubstanzen bei höheren Temperaturen (350 °C im Vergleich zu 310 °C bei Ammoniummetawolframats beziehungsweise 330 °C bei PMMA).

Entsprechend sind auch die MS-Signale für 14 und 69 u bei der Messung des Komposits im Vergleich zu den Reinsubstanzen verschoben (Tabelle 3).

Tabelle 3: Vergleich der Massensignale der Reinsubstanzen und des Komposits

Masse [u]	Temperatur [°C] Reinsubstanz	Temperatur [°C] Komposit
14	290-310	300-350
69	250-330	300-350

3.1. Synthese

Eine Verschiebung ist auch bei der dritten Massenabnahme in der TG-Messung des Komposits im Vergleich zur dritten Massenabnahme des reinen Ammoniummetawolframats zu beobachten. Beim Komposit findet die dritte Massenabnahme von 350 bis 400 °C statt, bei der Reinsubstanz von 370 bis 390 °C. Außerdem ist die Massenabnahme mit 1,9 % innerhalb dieser Stufe deutlich größer als die 0,9 % der Reinsubstanz. Die dritte Massenabnahme entspricht 2,8 % bezogen auf das wasserfreie Ammoniummetawolframat unter der Annahme, dass 67 % des Komposits aus Ammoniummetawolframat bestehen (siehe oben). Eine Massenabnahme von 2,8 % des Ammoniummetawolframats ist auch größer als die Massenabnahme von 2,4 %, die nur mit der Entstehung von Wasser während der Umsetzung (I) zu erklären wäre.

Die Ergebnisse der Komposit-TG-MS-Messung bezogen auf die zweite und dritte Stufe der Massenabnahme deuten darauf hin, dass sich die Umsetzung des Ammoniummetawolframats und die Zersetzung des PMMAs gegenseitig beeinflussen und zu höheren Temperaturen verschoben werden.

Um das Komposit thermisch im Ofen umzusetzen, wurde als Heizrampe sowohl für die Indiumoxid- als auch die Wolframoxid-Inversopale 0,5 °C/min gewählt. Das langsame Aufheizen ermöglicht, dass verbliebenes Lösemittel, Kristallwasser und Zersetzungsprodukte ausreichend langsam das Komposit verlassen können, ohne dabei die Anordnung der PMMA-Partikel zu zerstören.

3.1. Synthese

3.2. Flüssigkeitssensor

Die Detektion von Flüssigkeiten mit Hilfe eines Inversopals beruht auf einer Änderung des Brechungsindexkontrasts zwischen dem Metalloxid und dem Fluid in den Poren. Wird das Fluid in den Poren und damit sein Brechungsindex geändert, so ändert sich der Brechungsindexkontrast. Die Änderung des Brechungsindexkontrasts resultiert in einer Änderung der photonischen Bandlücke. Durch die Änderung der photonischen Bandlücke verschiebt sich das Reflexionsmaximum im Reflexionsspektrum. Die Verschiebung des Reflexionsmaximums ist gleichbedeutend mit einer Änderung der Farbe des photonischen Kristalls (Abbildung 14).

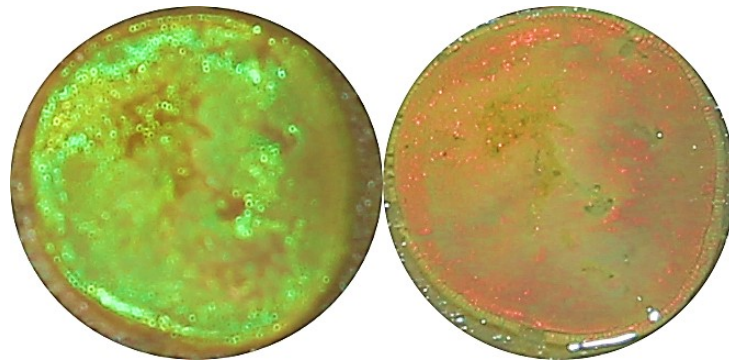


Abbildung 14: WO_3 -Inversopal mit Luft (links) und Ethanol (rechts) als Porenfluid

Um die Verschiebung des Reflexionsmaximums zu messen gibt es mehrere kostengünstige Möglichkeiten:

- Messung der Reflexionsintensität einer Wellenlänge, die in der Flanke des Reflexionspeaks liegt (Abbildung 15)^[16]

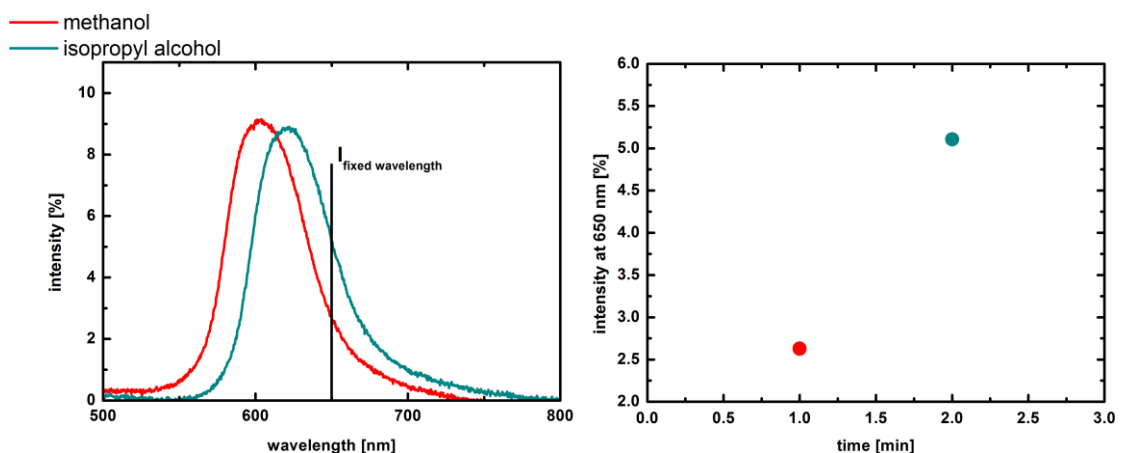


Abbildung 15: Als Signal wird die Reflexionsintensität bei einer Wellenlänge gemessen und gegen die Zeit aufgetragen

3.2. Flüssigkeitssensor

- Messung des vollständigen Reflexionsspektrums mit einem Spektralsensor (zum Beispiel Spark-VIS von OceanOptics) und anschließende Auswertung des Spektrums (Abbildung 16)

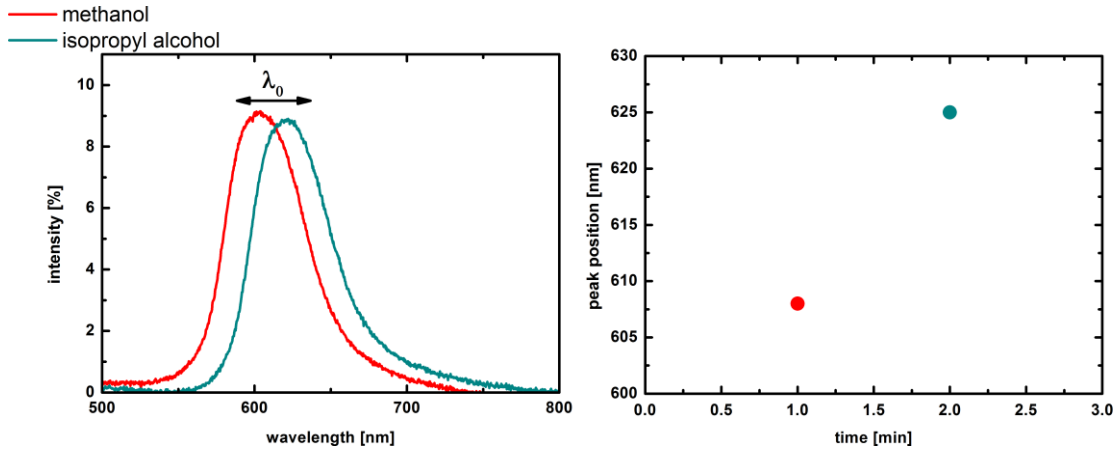


Abbildung 16: Das vollständige Spektrum wird gemessen, anschließend die Peaklage ausgewertet und gegen die Zeit aufgetragen

- Messung der Reflexionsintensität zweier Wellenlängenbereiche in der linken und rechten Flanke des Reflexionspeaks mit zwei Fotodioden mit unterschiedlichen Sensitivitäten; anschließend wird das Verhältnis der beiden Photoströme ausgewertet (Abbildung 17)^[41]

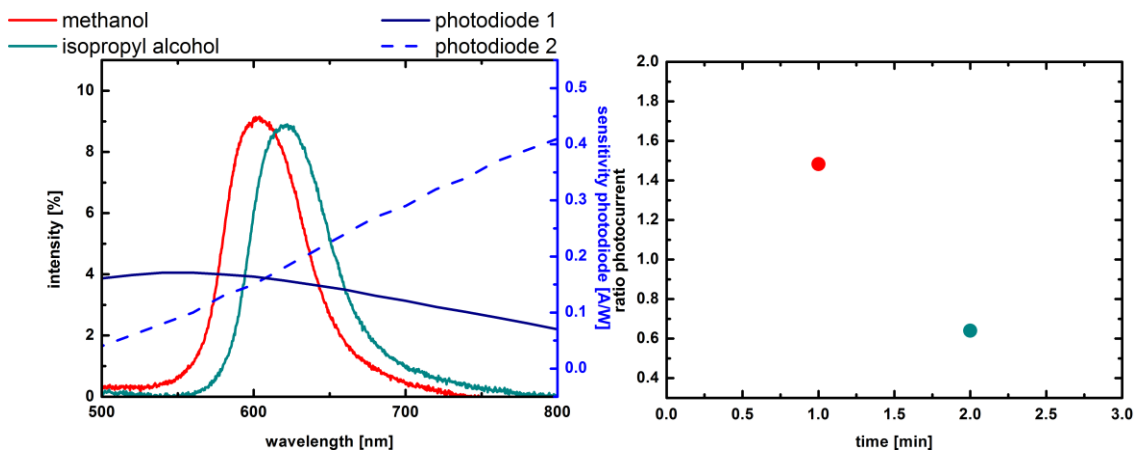


Abbildung 17: Das Verhältnis der Ströme zweier Photodioden mit unterschiedlichen Sensitivitäten wird gemessen und gegen die Zeit aufgetragen

Im Folgenden werden diese Verfahren hinsichtlich ihres Aufbaus und ihrer Auflösung verglichen.

3.2. Flüssigkeitssensor

Die Veröffentlichung „Photonic crystal-based fluid sensors: Toward practical application“^[16] untersucht den Aufbau eines Flüssigkeitssensors mit einem Wolframoxid-Inversopal als Transducer. Dabei wird mit der Messung der Reflexionsintensität einer Wellenlänge eine Auflösung von 0,01 RIU (Brechungsindexeinheiten, refractive index unit) des Brechungsindexes der Flüssigkeiten in den Poren des Inversopals erreicht. Für diese Messungen wurde eine einfache, für diese Messaufgabe entworfene Messzelle verwendet.

Die Verschiebung des Reflexionsmaximums beträgt 327 nm/RIU. Diese Verschiebung stimmt annähernd mit den theoretischen Berechnungen von 270 nm/RIU überein.

Um eine höhere Auflösung als die bereits gezeigten 0,01 RIU zu erreichen, kann das vollständige Spektrum mit Hilfe des Spektラルsensors gemessen werden. Für die Messungen mit dem Spektラルsensor wurde die Messzelle angepasst und die photonische Bandlücke in Transmission gemessen. Für die Transmissionsmessung wird die Probe mit einer Weißlicht-LED beleuchtet (Abbildung 18).

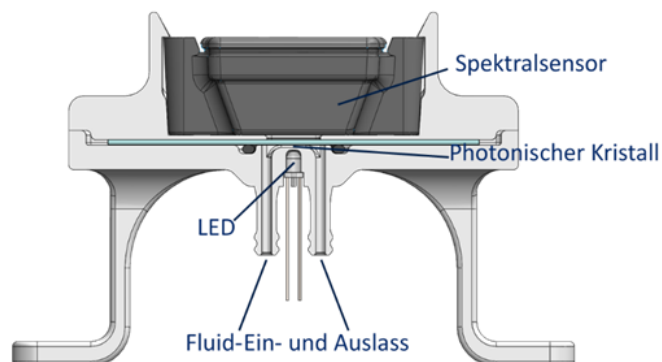


Abbildung 18: Messaufbau zur Detektion von Flüssigkeiten mit dem Spektラルsensor

Die Transmissionsspektren können mit dem Fano-Fit (Gleichung (6)) ausgewertet werden. Aus den resultierenden Peakpositionen kann die brechungsindexabhängige Verschiebung der photonischen Bandlücke bestimmt werden. Mit diesem Messaufbau wird eine Auflösung von 0,001 RIU erreicht. Dies wurde mit Ethylenglycol-Wasser-Mischungen gezeigt (Abbildung 19).

3.2. Flüssigkeitssensor

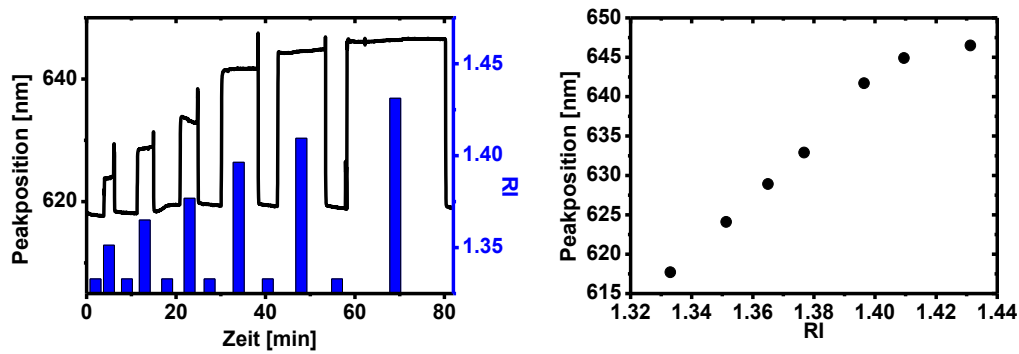


Abbildung 19: links: Peakposition im Reflexionsspektrum als Messsignal aufgetragen gegen die Zeit, rechts: Auftragung der Kennlinie

Die Auswertung der Peakverschiebung mit zwei Fotodioden führt zu der gleichen Auflösung von 0,001 RIU.^[41] Diese kostengünstige Auswertung ermöglicht den Einsatz eines Brechungsindexsensors auf der Basis von Inversopalen.

Die Bestimmung des Brechungsindex auf der Basis von Metalloxid-Inversopalen ermöglicht diese in einem deutlich größeren Bereich als handelsübliche Laborrefraktometer. Laborrefraktometer decken üblicherweise einen Messbereich von ca. 1,32 bis 1,70 RIU ab (zum Beispiel Krüss, DR6100). Der Messbereich eines Metalloxid-Inversopal-Refraktometers beginnt bei 1,00 RIU und ist nach oben durch den Brechungsindex des Metalloxids limitiert. Dieser liegt bei Wolframoxid zum Beispiel bei ca. 2,1 RIU.

3.3. Hochtemperatur-Gassensorik

Die Detektion von Gasen mit Metalloxid-Inversopalen bei hohen Temperaturen setzt eine ausreichende Temperaturstabilität der Inversopale voraus. Deshalb wurde die Temperaturstabilität der Struktur von Indiumoxid-Inversopalen untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in der Veröffentlichung „High-temperature stable indium oxide photonic crystals: transducer material for optical and resistive gas sensing“^[17] gezeigt.

Indiumoxid-Inversopale wurden bei Temperaturen bis 550 °C getempert, anschließend wurden die Reflektivität und das Kristallitwachstum untersucht. Ausgewählte Proben wurden außerdem rasterelektronenmikroskopisch analysiert. Während der Temperprozesse nimmt mit zunehmender Temperatur die Kristallitgröße zu und das Reflexionsmaximum wird zu kleineren Wellenlängen verschoben (Abbildungen 6 und 4 in Kapitel 7). In den Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen (Abbildung 7 in Kapitel 7) sind Veränderungen der Inversopal-Struktur zu beobachten: Die Fenster der Inversopal-Struktur werden durch Sinterprozesse vergrößert und es formt sich eine Stab-Struktur. Diese Änderung der Struktur erklärt zusammen mit einem Verlust von Indiumoxid durch Abdampfen und dem daraus resultierenden kleineren Volumenanteil in der Inversopal-Struktur auch die Verschiebung im Reflexionsspektrum. Die Verschiebung des Reflexionsmaximums konnte mit Hilfe von Simulationen (Abbildung 8 in Kapitel 7) diesen Struktur-Änderungen zugeordnet werden.

Die Untersuchungen der Indiumoxid-Inversopale zeigten eine Temperaturstabilität der photonischen Struktur bis mindestens 550 °C für 72 h. Die Stabilität der photonischen Struktur bei Temperaturen über 550 °C konnte nicht untersucht werden, da sonst die Glasktemperatur des Glassubstrats überschritten worden wäre.

Photonische Kristalle als Transducer bieten auch den Vorteil, dass eine einfache Überprüfung der Struktur anhand des Farbeindrucks möglich ist. Ein Verlust der geordneten Struktur würde zu einem Verlust der strukturbedingten Farbe des Materials führen.

Das Konzept von Gassensoren auf der Basis von Metalloxid-Inversopalen wurde in der Veröffentlichung „Tungsten Oxide Photonic Crystals as Optical Transducer for Gas

Sensing“^[12] am Beispiel eines Wasserstoffsensors untersucht.

Die Änderung einer Gaskonzentration in einem Gasgemisch führt dabei zu einer Änderung des Brechungsindex des Porenfluids, der um Größenordnungen zu klein ist, um einen dem Flüssigkeitssensor analogen Mechanismus zu nutzen. Die Änderung des Brechungsindexkontrasts bei der Detektion von Gasen beruht stattdessen auf einer Reaktion des Gases mit dem Metalloxid. Durch diese Reaktion ändert sich der Brechungsindex des Metalloxids.

Zur Detektion von Wasserstoff wurden Wolframoxid-Inversopale als Transducer verwendet, in die Platin eingebracht wurde. Das Platin soll die Aufspaltung der Wasserstoff-Wasserstoff-Bindung und damit die anschließende Interkalation in das Wolframoxid-Gitter katalysieren.^[30]

Die Reflexionsspektren der Wolframoxid-Inversopale zeigen bei der Beaufschlagung mit Wasserstoff eine konzentrationsabhängige, schnelle und reversible Verschiebung der Peakposition zu kleineren Wellenlängen. Diese Peakverschiebung ist bei allen gemessenen Temperaturen (100-505 °C) zu beobachten (Abbildungen 5 und 6 in Kapitel 8). Die Änderung der Reflexionseigenschaften des Wolframoxid-Inversopals ist bei der Beaufschlagung mit Wasserstoff so deutlich, dass sie mit dem Auge wahrgenommen werden kann (Abbildung 20).

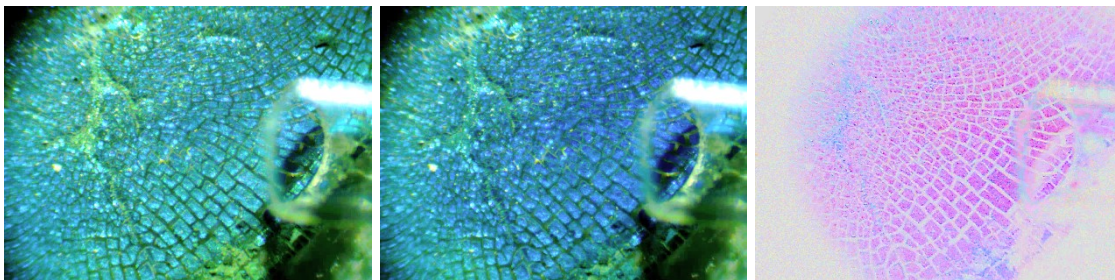


Abbildung 20: Platindotierter Wolframoxid-Inversopal in Luft (links) und unter Beaufschlagung mit Wasserstoff (mitte), jeweils bei 100 °C und die Differenz der beiden Bilder (rechts)

Die Peakverschiebung des Wolframoxid-Inversopals bei der Wasserstoffaufnahme ist durch die Änderung des Brechungsindex des Wolframoxids zu erklären. Der Brechungsindex wird verringert, da Wasserstoff in das Wolframoxid-Gitter interkaliert.

Dass diese Brechungsindex-Änderung die Ursache für die Bandlücken-Verschiebung sein kann, wird durch Simulationen (Abbildung 8 in Kapitel 8) bestätigt.

Die Verschiebung der Peakposition eines Wolframoxid-Inversopals bei der Beaufschlagung mit Wasserstoff zeigt bei Temperaturen von 150 bis 300 °C ein exponentielles Verhalten. Das Verhalten des Wasserstoffsensors ändert sich bei 400 und 505 °C (Abbildung 6 in Kapitel 8). Das exponentielle Verhalten der Kennlinien bei den niedrigeren Temperaturen deutet auf eine oberflächendominierte Reaktion hin. Die veränderte Form der Kennlinien bei höheren Temperaturen kann mit den temperaturabhängigen Rückreaktionen der Interkalation des Wasserstoffs in das Wolframoxid-Gitter korreliert werden. Als Rückreaktion finden bis 336 °C nur eine Zersetzungs- und eine Oxidationsreaktion der Wolframbronze (H_xWO_3) (Reaktion (7) und (8) in Kapitel 8) statt. Das Reaktionsprodukt dieser Rückreaktion ist Wolframoxid. Oberhalb von 336 °C findet als Rückreaktion auch eine Disproportionierung (Reaktion (9)) statt. Dabei entsteht Wolframoxid mit einem verringerten Sauerstoffgehalt. Wolframoxid mit einem verringerten Sauerstoffgehalt hat einen geringeren Brechungsindex als Wolframoxid und Wolframbronze.^[42] Dieser niedrigere Brechungsindex des Produkts der Rückreaktion führt bei Wasserstoffaufgaben oberhalb von 336 °C zu einer größeren Verschiebung der Peakposition im Vergleich zu niedrigeren Temperaturen. Die Temperaturabhängigkeit der verschiedenen Rückreaktionen wurden mit Massenspektrometriemessungen (Abbildung 9 in Kapitel 8) überprüft.

Die Ergebnisse zum Sensormechanismus ermöglichen es, Bedingungen für den Einsatz eines Wolframoxid-Inversopals als Transducer für die Wasserstoffsensorik abzuleiten. Ist Sauerstoff in dem zu detektierenden Gasgemisch vorhanden, so kann der Sensor bis mindestens 500 °C benutzt werden, da dann eine vollständige Regeneration des Sensors möglich ist. Zu Temperaturen über 500 °C kann keine Aussage getroffen werden, da aufgrund des Messaufbaus Untersuchungen bei höheren Temperaturen nicht möglich waren. Ist kein Sauerstoff im Gasgemisch, so sollte der Sensor zwischen 180 und 330 °C betrieben werden, da hier bei der Regeneration durch die Zersetzungsreaktion kein Sauerstoff benötigt wird und so kein Sauerstoff aus dem Wolframoxid-Gitter verbraucht wird.

3.3. Hochtemperatur-Gassensorik

Eine breite Anwendung photonischer Kristalle als Transducer in der Gassensorik ermöglichen Techniken für eine günstige Ausleseeinheit, ähnlich den in Kapitel 3.2 diskutierten.

Wird die Bandlückenverschiebung eines Inversopals als Sensorsignal ausgelesen, ist keine Kontaktierung zum Auslesen des Transducers nötig. Für das Auslesen des Signals mit einer Ausleseeinheit ist eine optische Messstrecke ausreichend. Alternativ zu der optischen Messstrecke kann das Signal des Transducers mit einer optischen Faser zur Auswerteeinheit geleitet werden. Durch die Kombination der hohen Stabilität der Metalloxid-Inversopale und der Quarz-Fasern ist somit die Gasdetektion in rauen Umgebungen möglich.

Der Zusammenhang zwischen der Brechungsindex-Änderung und der Änderung des elektrischen Widerstands des Wolframoxids in Abhängigkeit vom Wasserstoffangebot wird Gegenstand weiterer Untersuchungen sein. Dieser Zusammenhang erlaubt dann vermutlich auch den Transfer dieses optischen Sensorprinzips auf andere Metalloxide, die bereits als resistive Gassensoren bekannt sind. Damit wären die Vorteile des optischen Transducers, basierend auf der photonischen Bandlücke von Inversopalen, auf viele Zielgase anwendbar.

4. Anhang

4.1. Literaturverzeichnis

- [1] N. Bârsan, U. Weimar, *J. Phys.: Condens. Matter* **2003**, 15, R813.
- [2] L. F. Zhu, J. C. She, J. Y. Luo, S. Z. Deng, J. Chen, N. S. Xu, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 15504.
- [3] S. Vetter, S. Haffer, T. Wagner, M. Tiemann, *Sens. Actuators, B* **2015**, 206, 133.
- [4] P. Hervé, Vandamme, L. K. J., *Infrared Physics & Technology* **1994**, 35, 609.
- [5] M. Ando, T. Kobayashi, S. Iijima, M. Haruta, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 1779.
- [6] Y. Yamada, K. Tajima, S. Bao, M. Okada, K. Yoshimura, A. Roos, *J. Appl. Phys.* **2008**, 103.
- [7] L. Zhuang, X. Xu, H. Shen, *Surface and Coatings Technology* **2003**, 167, 217.
- [8] T. Waitz, B. Becker, T. Wagner, T. Sauerwald, C.-D. Kohl, M. Tiemann, *Sens. Actuators, B* **2010**, 150, 788.
- [9] M. Zhao, J. X. Huang, C. W. Ong, *Sens. Actuators, B* **2014**, 191, 711.
- [10] T. Wagner, C.-D. Kohl, C. Malagù, N. Donato, M. Latino, G. Neri, M. Tiemann, *Selected Papers from the 14th International Meeting on Chemical Sensors* **2013**, 187, 488.
- [11] D. Klaus, D. Klawinski, S. Amrehn, M. Tiemann, T. Wagner, *Sens. Actuators, B* **2015**, 217, 181.
- [12] S. Amrehn, X. Wu, T. Wagner, *ACS Sens* **2017**, <http://dx.doi.org/10.1021/acs-sensors.7b00845>.
- [13] Z. Xie, H. Xu, F. Rong, L. Sun, S. Zhang, Z.-Z. Gu, *Thin Solid Films* **2012**, 520, 4063.
- [14] F. Marlow, Muldarisnur, P. Sharifi, R. Brinkmann, C. Mendive, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2009**, 48, 6212.
- [15] J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, R. D. Meade, *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light*, Princeton University Press, Princeton **2008**.
- [16] S. Amrehn, X. Wu, C. Schumacher, T. Wagner, *Phys. Status Solidi A* **2015**, 212, 1266.
- [17] S. Amrehn, X. Wu, T. Wagner, *J. Sens. Sens. Syst.* **2016**, 5, 179.
- [18] A. R. Parker, H. E. Townley, *Nat Nano* **2007**, 2, 347.
- [19] J. Teyssier, S. V. Saenko, van der Marel, Dirk, M. C. Milinkovitch, *Nature Communications* **2015**, 6, 6368.

- [20] E. Armstrong, C. O'Dwyer, *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 6109.
- [21] A. Stein, F. Li, N. R. Denny, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 649.
- [22] C. F. Blanford, R. C. Schroden, M. Al-Daous, A. Stein, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 26.
- [23] S. Johnson, J. Joannopoulos, *Optics Express* **2001**, 8, 173.
- [24] *CST Microwave Studio*, <https://www.cst.com>.
- [25] V. L. Alexeev, S. Das, D. N. Finegold, S. A. Asher, *Clinical Chemistry* **2004**, 50, 2353.
- [26] U. Fano, *Phys. Rev.* **1961**, 124, 1866.
- [27] M. Galli, Portalupi, S. L., M. Belotti, L. C. Andreani, L. O'Faolain, Krauss, T. F., *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 94, 071101.
- [28] M. V. Rybin, Khanikaev, A. B., M. Inoue, A. K. Samusev, Steel, M. J., G. Yushin, M. F. Limonov, *Special Issue PECS 8* **2010**, 8, 86.
- [29] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York **2007**.
- [30] Y. Xi, Q. Zhang, H. Cheng, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 494.
- [31] M. Marezio, *Acta Crystallographica* **1966**, 20, 723.
- [32] T. Wagner, C.-D. Kohl, S. Morandi, C. Malagù, N. Donato, M. Latino, G. Neri, M. Tiemann, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 8216.
- [33] M. Ivanovskaya, A. Gurlo, P. Bogdanov, *Proceeding of the Eighth International Meeting on Chemical Sensors IMCS-8 - Part 2* **2001**, 77, 264.
- [34] S. Amrehn, D. Berghoff, A. Nikitin, M. Reichelt, X. Wu, T. Meier, T. Wagner, *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications* **2016**, 19, 55.
- [35] M. Egen, R. Zentel, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, 205, 1479.
- [36] M. Sasaki, K. Hane, *J. Appl. Phys.* **1996**, 80, 5427.
- [37] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, T. A. Witten, *Nature* **1997**, 389, 827.
- [38] H. Hu, R. G. Larson, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 7090.
- [39] H. Hu, R. G. Larson, *Langmuir* **2005**, 21, 3972.
- [40] *NIST Chemistry WebBook*, <http://webbook.nist.gov>.
- [41] R. Wuchrer, S. Amrehn, L. Liu, T. Wagner, T. Härtling, *J. Sens. Sens. Syst.* **2016**, 5, 157.
- [42] F. Mehmood, R. Pachter, N. R. Murphy, W. E. Johnson, C. V. Ramana, *J. Appl. Phys.* **2016**, 120, 233105.

4.2. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Die Nanostruktur erzeugt die blaue Farbe der Flügel des Morphofalters .	9
Abbildung 2: Die Farbe des Chamäleons wird durch periodisch geordnete Strukturen erzeugt ^[19]	9
Abbildung 3: Schematische Darstellung eines Bragg-Spiegels, dabei liegt die Schichtdicke in der Größenordnung von Licht	10
Abbildung 4: Die einfallenden Wellen werden an der periodisch geordneten Struktur gebeugt, links trifft dabei die Wellenlänge die Periodizität der Struktur und interferiert deshalb konstruktiv, rechts ist die Wellenlänge größer als die Periodizität	10
Abbildung 5: Ein-, zwei- und dreidimensionaler photonischer Kristall	11
Abbildung 6: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen und Fotos zweier Wolframoxid-Inversopale, links entspricht die rote Linie (jeweils gleich lang) einer Wiederholung von zehn Kugelporen, rechts neun	12
Abbildung 7: Ändert sich der Einfallswinkel des Lichts (rot dargestellt) so ändern sich die Periodizität und die Geometrie, die das Licht streuen	12
Abbildung 8: Schematische Darstellung des Syntheseprozesses eines Inversopals: Infiltration des Präkursors in die Poren und anschließende thermische Umsetzung des Präkursors und Zersetzung des Templats	13
Abbildung 9: PMMA-Opal-Deposition bei verschiedenen Temperaturen, oben: die aufgetropfte Dispersion, unten: die resultierenden Opale	20
Abbildung 10: Links der berechnete Temperaturgradient durch das Verdunsten des Wassers als Dispersionsmittel innerhalb eines Tropfens mit einem Kontaktwinkel von 40° und rechts die daraus resultierenden Strömungslinien (adaptiert nach H. Hu, R. G. Larson, mit der Erlaubnis von Langmuir 2005, 21, 3972. Copyright 2005 American Chemical Society)	21
Abbildung 11: TG-MS-Messung von PMMA-Partikeln, links beim Aufheizen der Probe mit 0,5 °C/min, rechts anschließend bei einer konstanten Temperatur von 400 °C	23
Abbildung 12: TG-MS-Messung von Ammoniummetawolframat, links beim Aufheizen der Probe mit 0,5 °C/min, rechts anschließend bei einer konstanten Temperatur von 400 °C	24

4.2. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 13: TG-MS-Messung des Ammoniummetawolframat-PMMA-Komposits, links beim Aufheizen der Probe mit 0,5 °C/min, rechts anschließend bei einer konstanten Temperatur von 400 °C.....	25
Abbildung 14: WO ₃ -Inversopal mit Luft (links) und Ethanol (rechts) als Porenfluid	29
Abbildung 15: Als Signal wird die Reflexionsintensität bei einer Wellenlänge gemessen und gegen die Zeit aufgetragen.....	29
Abbildung 16: Das vollständige Spektrum wird gemessen, anschließend die Peaklage ausgewertet und gegen die Zeit aufgetragen.....	30
Abbildung 17: Das Verhältnis der Ströme zweier Photodioden mit unterschiedlichen Sensitivitäten wird gemessen und gegen die Zeit aufgetragen.....	30
Abbildung 18: Messaufbau zur Detektion von Flüssigkeiten mit dem Spektralsensor .	31
Abbildung 19: links: Peakposition im Reflexionsspektrum als Messsignal aufgetragen gegen die Zeit, rechts: Auftragung der Kennlinie	32
Abbildung 20: Platindotierter Wolframoxid-Inversopal in Luft (links) und unter Beaufschlagung mit Wasserstoff (mitte), jeweils bei 100 °C und die Differenz der beiden Bilder (rechts).....	34

4.3. Abkürzungsverzeichnis

$^{\circ}\text{C}$	Grad Celsius
A_0	Intensitäts-Offset
D	Ebenenabstand
F	Intensität
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot(spektroskopie)
Gew.-%	Gewichtsprozent
I	Intensität
m	Ordnung der Bragg-Beugung
MS	Massenspektrometrie
n	Brechungsindex
n_{avg}	mittlerer Brechungsindex
n_{Fluid}	Brechungsindex des Fluids
nm	Nanometer
n_{Wand}	Brechungsindex des Wandmaterials
PhC	photonischer Kristall
PMMA	Polymethylmethacrylat
PS	Polystyrol
PXRD	Pulver-Röntgendiffraktometrie
q	Assymetriefaktor
R	Reflektivität
RI	Brechungsindex
RIU	Refractive Index Unit/Brechungsindex-Einheit
TG	Thermogravimetrie
Γ	Peakbreite
θ	Einfallswinkel
λ	Wellenlänge
λ_0	Peakposition
ϕ	Feststoffanteil

4.3. Abkürzungsverzeichnis

4.4. Publikationen

Peer-Review-Artikel

S. Amrehn, X. Wu, and T. Wagner: Tungsten Oxide Photonic Crystals as Optical Transducer for Gas Sensing, ACS Sens. (2017)

doi: 10.1021/acssensors.7b00845

S. Amrehn, X. Wu, and T. Wagner: High Temperature Stable Indium Oxide Photonic Crystals: Transducer Material for Optical and Resistive Gas Sensing, J. Sens. Sens. Syst., 5 (2016) 179-185

doi: 10.5194/jsss-5-179-2016

R. Wuchrer, S. Amrehn, L. Liu, T. Wagner, T. Härtling: A compact readout platform for spectral-optical sensors, J. Sens. Sens. Syst. 5 (2016) 157-163

doi: 10.5194/jsss-5-157-2016

S. Amrehn, D. Berghoff, A. Nikitin, M. Reichelt, X. Wu, T. Meier, T. Wagner: Indium Oxide Inverse Opal Films synthesized by Structure Replication Method, Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications 19 (2016) 55-63

doi: 10.1016/j.photonics.2016.02.005

S. Amrehn, X. Wu, C. Schumacher, T. Wagner: Photonic crystal-based fluid sensors: Toward practical application, Phys. Status Solidi A 212 (2015) 1266-1272

doi: 10.1002/pssa.201431875

D. Klaus, D. Klawinski, S. Amrehn, M. Tiemann, T. Wagner: Light-Activated Resistive Ozone Sensing at Room Temperature Utilizing Nanoporous In_2O_3 Particles: Influence of Particle Size, Sens. Actuators B 217 (2015) 181-185

doi: 10.1016/j.snb.2014.09.021

D. Klaus, S. Amrehn, M. Tiemann, T. Wagner: One-Step Synthesis of Multi-Modal Pore Systems in Mesoporous In_2O_3 : A Detailed Study, Microporous Mesoporous Mater. 188 (2014) 133-139

doi: 10.1016/j.micromeso.2014.01.007

Konferenzbeiträge

S. Amrehn, X. Wu, T. Wagner: Wasserstoffdetektion mit Wolframoxid-Inversopalen, Dresdener Sensor-Symposium, 04.-06.12.2017, Dresden, **Vortrag und Tagungsbandbeitrag**

S. Amrehn, T. Wagner: Optical liquid sensing with photonic crystals, EnFI, 28.-19. August 2017, Marburg, **Kurzvortrag und Poster**

T. Wagner, S. Amrehn, D. Klawinski, S. Vetter, X. Zhang, X. Wu: Photonic crystals for sensing: Hydrogen sensor with optical read-out for harsh environments, SENSOR, 30. Mai - 01. Juni 2017, Nürnberg, **Vortrag**

T. Wagner, S. Amrehn: Optical liquid sensing with photonic crystals, SENSOR, 30. Mai - 01. Juni 2017, Nürnberg, **Poster**

T. Wagner, S. Amrehn, X. Wu: Temperature Stable Indium Oxide Photonic Crystals as new Transducer Material for Optical and Resistive Gas Sensing, International Conference Materials Science Engineering 27.-29. September 2016, Darmstadt, **Vortrag**

S. Amrehn, T. Wagner: Gas sensors based on bandgap modification: Metal oxide 3D-photonic crystals with optical readout, EUSAS conference on "New Perspectives for Fire Detection by Novel and Innovative Gas Sensing", 08.-09. September 2016, Paderborn, **Tagungsbandbeitrag**

S. Amrehn, G. Strachan, S. Vetter, T. Wagner: Optisch auslesbare Gassensoren auf Basis von photonischen Kristallen: Optische Wasserstoffdetektion mit WO₃ Inversopalen, 18. GMA/ITG Fachtagung „Sensoren und Messsysteme“, 10.-12. Mai 2016, Nürnberg, **Vortrag und Tagungsbandbeitrag**

S. Amrehn, G. Strachan, S. Vetter, T. Wagner: Photonic Crystals for Gas Sensing: Hydrogen Measurements with WO₃ Inverse Opals, European Materials Research Society Spring Meeting 02.-06. Mai 2016, Lille, Frankreich, **Vortrag**

S. Amrehn, S. Vetter, T. Wagner: Ordered Macroporous Tungsten Oxide: Applications of Photonic Crystals for Sensing, 28. Deutsche Zeolith Tagung, 02.-04. März 2015, Gießen, **Poster**

4.4. Publikationen

G. Strachan, S. Amrehn, T. Wagner: Thermal Stability of Macroporous Ordered Tungsten Oxide: Photonic Crystals for High Temperature Gas Sensors, 28. Deutsche Zeolith Tagung, 02.-04. März 2015, Gießen, **Poster**

S. Amrehn, D. Klawinski, S. Vetter, X. Zhang, X. Wu, T. Wagner: Optische Wasserstoffdetektion mit WO₃-Inversopalen als neuartige Gas-Transducer, 12. Dresdner Sensor Symposium, 07.-09. Dezember 2015, Dresden, **Poster und Tagungsbandbeitrag**

S. Amrehn, X. Wua, C. Schumacher, T. Wagner: Macroporous Metal Oxides: Synthesis and Application of Photonic Crystals as Liquid Sensors, 27. Deutsche Zeolith Tagung, 25.-27. Februar 2015, Oldenburg, **Poster**

P. Schnippering, S. Amrehn, S. Haffer, R. Marschall, M. Tiemann: Synthesis of Metal Ferrites by Nanocasting, 27. Deutsche Zeolith Tagung, 25.-27. Februar 2015, Oldenburg, **Poster**

D. Klaus, S. Amrehn, M. Tiemann, T. Wagner: Stabilization of Nanostructured Metal Oxides by Diffusion Control, International Conference Materials Science Engineering 23.-25. September 2014, Darmstadt, **Vortrag**

S. Amrehn, G. Strachan, T. Wagner: Metal Oxide Photonic Crystals for High Temperature Gas Sensors, International Conference Materials Science Engineering 23.-25. September 2014, Darmstadt, **Poster**

S. Amrehn, D. Berghoff, A. Nikitin, M. Reichelt, T. Wagner: Photonic WO₃ for Fluid Sensors, Engineering of Functional Interfaces, 14.-15. Juli 2014, Aachen, **Vortrag und Poster**

D. Klaus, D. Klawinski, S. Amrehn, M. Tiemann, T. Wagner: Size-Dependent Ozone Response of Mesoporous In₂O₃ Particles in Resistive Gas Sensors, 15th International Meeting on Chemical Sensors, 16.-19. März 2014, Buenos Aires, Argentinien, **Vortrag**

S. Amrehn, M. Schneider, K. Huber, M. Tiemann, T. Wagner: Synthesis of Highly Ordered Macroporous Indium Oxide Films for Photonic Applications, 26. Deutsche Zeolith Tagung, 26.-28. Februar 2014, Paderborn, **Poster**

S. Amrehn, D. Klaus, M. Tiemann, T. Wagner: Stabilization Mechanisms in Ordered Porous Metal Oxides, 25. Deutsche Zeolith Tagung, 6.-8. März 2013, Hamburg, **Poster**

4.4. Publikationen

D. Klaus, S. Amrehn, M. Tiemann, T. Wagner: New Impregnation Technique and Modeling for the One-Step Synthesis of Multi-Modal Pore Systems in Mesoporous In_2O_3 , 25. Deutsche Zeolith Tagung, 6.-8. März 2013, Hamburg, **Poster**

5. Beitrag der Coautoren

Die Simulationen wurden von Dr. Xia Wu durchgeführt. Basierend auf meinen Messdaten erstellte er die Modelle und führte die Berechnungen aus.

Die für die Flüssigkeitsmessungen verwendete Messzelle wurde in Kooperation mit dem *Direct Manufacturing Research Center* der Universität Paderborn von Christian Schumacher entworfen und additiv gefertigt.

5. Beitrag der Coautoren

6. Photonic crystal-based fluid sensors: Toward practical application

Sabrina Amrehn, Xia Wu, Christian Schumacher, Thorsten Wagner, *Phys. Status Solidi A* 212 (2015) 1266-1272

doi: 10.1002/pssa.201431875

Abgedruckt mit der Genehmigung von *Phys. Status Solidi A*. 2015, Copyright 2015, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

6. Photonic crystal-based fluid sensors: Toward practical application

Photonic crystal-based fluid sensors: Toward practical application

Sabrina Amrehn¹, Xia Wu¹, Christian Schumacher², and Thorsten Wagner^{*1}

¹ Department of Chemistry, University of Paderborn, Warburger Straße 100, 33098 Paderborn, Germany

² Direct Manufacturing Research Center (DMRC), University of Paderborn, Warburger Straße 100, 33098 Paderborn, Germany

Received 30 November 2014, revised 19 January 2015, accepted 20 January 2015

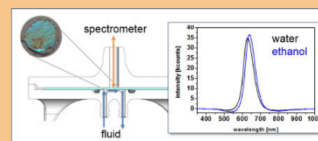
Published online 18 February 2015

Keywords fluid sensors, inverse opal, photonic crystals, refractive index

*Corresponding author: e-mail thorsten.wagner@upb.de, Phone: +49 5251 60 2486, Fax: +49 5251 60 3423

We present an uncomplicated and inexpensive system for refractive index measurements of fluids based on the optical properties of photonic crystals (PhCs). The photonic band gap of inverse opals depends on the refractive index contrast between the crystal and the pore fluid. A change of refractive index of the pore fluid causes variations in the photonic band gap which can be observed as change in the wavelength of reflected light of the crystal (color change). Based on this principle a measurement cell for continuous fluid measurements was built (see figure) and used for identification of water/ethanol mixtures. Based on photonic band structure simulations general rules/recommendations for the design of this sensor type are given, for example, periodicity of the inverse opal, choice of material (refractive index), or measurement mode. For the proof of concept tungsten oxide (WO₃) inverse opal structure was utilized as sensing layer. However, depending on the application other metal oxides or

even polymers can be used. With the presented method a limit of detection (LoD) of 0.001 refractive index unit (RIU) was achieved.



The figure shows the cross section of the custom built measurement cell: the reflectivity of the WO₃ inverse opal (round image, left) is measured by a spectrometer in dependence of the fluid in contact to the crystal. Different refractive indices of the fluids cause spectral shifts of the reflection peak (right graph).

© 2015 WILEY–VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

1 Introduction Periodically ordered macroporous structures formed by transparent (visible range) dielectric materials with periodicities in the range of a few hundred nanometers offer unique optical properties. These materials can be referred to as photonic crystals (PhCs), which form photonic band gaps achieved by spatial modulations of refractive index. Light of specific wavelengths within these gaps (so called stop bands) is reflected. The most well-known example of natural PhCs is probably opals which are often used as jewellery. Opals consist of 3D periodical arranged and close packed silica spheres. These gemstones generate iridescent colors (color changes depending on viewing angles) which are caused by the formation of different photonic stop bands along different crystallographic directions. There are also other periodical structures with lower dimensionality that show photonic band gap

effects as, for example, 1D Bragg mirrors or 2D photonic slabs with columnar structure. More information can be found in textbooks [1].

Even though there are manifold methods of creating and manipulating artificial photonic crystal structures there are only few PhC systems used for commercial applications known by the authors so far, which are for example photonic color technology (<http://opalux.com/>) and photonic crystal fibers (<http://www.nktphotonics.com/>).

In recent years, PhC attracted increasing attention especially in the field of sensing. Optical properties of PhCs are strongly dependent on structural configuration and interface properties (refractive index contrast of their constituting materials). Interaction of the PhCs with target species, for example, liquid or gas therefore has a significant impact on their optical properties like reflectance or

Wiley Online Library

© 2015 WILEY–VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

transmittance (spectral shift), which will be focused on in this work. A more detailed overview of recent research work in the field for sensing can be found in the review by Nair et al. [2].

Different properties of fluids can be utilized to detect and identify them depending on the application and potential disturbances. In principle, there are two classes of effects which however cannot be separated clearly in application: (i) systems relying on the chemical properties like pH value or surface reactions and (ii) systems utilizing physical properties as magnetic, conductivity, or optical properties. Most examples found in literature used for analysis of alcohol/water mixtures are based on optical methods. There are interferometric systems which allow precise determination of the refractive index by utilizing a complex setup based on a rotating sample stage [3]. Other systems use optical fibres in Fabry–Pérot geometry [4]. However, mostly they are not suitable for in-line measurements and are potentially sensitive to contamination with larger particles.

In other approaches, for example, density [5] or the electronic influence of the fluid on the gate of a high electron mobility transistor [6] is used for signal generation. The devices are yet rather complex compared to the presented PhC sensor.

There are already publications on refractive index sensing by PhCs with potential applications for fluid identification. One example is the work by Wu et al. based on 3D woodpile photonic polymer structure produced by direct laser writing [7]. Another example utilizes 2D photonic waveguides synthesized by using electron beam lithography [8]. The sensitivity of these two systems is in the magnitude of 10^2 nm per refractive index unit (RIU). A more complex system combining slotted photonic waveguide and Mach–Zehnder interferometer has been proposed which can theoretically achieve very high sensitivity of 2.3×10^9 nm/RIU [9].

In the present work, our goal is to design and manufacture an uncomplicated and inexpensive fluid sensor utilizing photonic band gap effect. The sensing element of our system is the 3D WO_3 inverse opal structures with macropores synthesized by nanocasting of opal films formed by PMMA spheres. WO_3 , as an example of metal oxide in general, is used as it is transparent and offers high chemical, mechanical, and thermal stability compared to polymer in certain applications. Also the refractive index is higher than the refractive index of silica which is another material usually used for synthetic inverse opal structures. The change of the refractive index of the fluid introduced into the pores modifies the photonic band structure of the PhC which is monitored by reflectivity measurements. We experimentally and theoretically show that our system can achieve the sensitivity of the same magnitude as reported from the static experiments in literature, but we also demonstrate its ability to be applied in practical online dynamic fluid sensing.

2 Experimental

2.1 Synthesis of WO_3 inverse opal structures The WO_3 inverse opal films are synthesized by a two-step process which is in literature commonly referred to as

nanocasting or structure replication (see e.g., [10]). An artificial polymethylmethacrylate (PMMA) opal is deposited onto glass substrates by sedimentation method. In the second step, the pores between the PMMA spheres are filled with a metal oxide precursor which is then thermally converted. During the conversion step the PMMA is removed by combustion resulting in a negative WO_3 replica of the opal, the so called inverse opal structure. A scheme of the process is shown in Fig. 1.

2.1.1 Artificial opal structure template The PMMA spheres used for forming the opal structure are synthesized by surfactant-free emulsion polymerization [11]: 400 mL water in a two-necked flask sealed with a septum is heated to reflux and flushed with nitrogen. After stopping the nitrogen flow the monomer (methylmethacrylate, 21.3 mL, 0.5 mol/L, Merck, 99%) and the cross linking agent (ethylene glycol dimethacrylate, 0.57 mL, Merck, 97.5%; both are destabilized by filtrating with Al_2O_3) are added. The resulting mixture is stirred for 20 min. Then the initiator ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, Bayer, 27 mg dissolved in 1 mL water) is added. After 2 h stirring at 100°C , the septum is removed and the mixture is cooled to room temperature. The dispersion is then filtered through a paper filter to remove large aggregates.

For PMMA spheres deposition, glass substrates are cleaned (rinsed with ethanol and acetone), placed in a custom built sample holder, and emerged in the ultrasonic bath (Elmasonic P 30 H, 100% power (100 W), sweep on, room temperature). A drop of $40\ \mu\text{L}$ PMMA dispersion is placed in the center of the slide and dried under ultrasonication. This technique is chosen as it is known to result in very uniform opal films with large ordered domains [12].

2.1.2 WO_3 inverse opals The pores of the PMMA opal are impregnated with ammonium meta-tungstate hydrate (Sigma–Aldrich, 99.99%). A total of 0.200 g ammonium metatungstate hydrate is dissolved in 0.080 mL water. Total of 0.020 mL of this solution is diluted with 0.080 mL ethanol and 0.020 mL water. A 0.002 mL drop of this solution is put on the opal film. Then the composite is dried at 60°C for 3 h. After drying the composite, the ammonium metatungstate hydrate is converted to tungsten oxide in an ashing furnace at 400°C ($0.5^\circ\text{C}/\text{min}$) for 5 h.

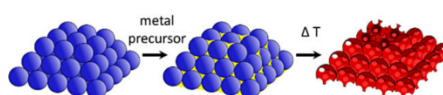


Figure 1 Scheme of the inverse opal synthesis process: pores of an artificial PMMA opal (left) are filled with a metal salt forming a composite material (center). After thermal conversion and combustion of the PMMA the metal oxide inverse structure can be obtained (right).



2.2 Characterization The PMMA spheres are characterized by dynamic light scattering measurements to determine the sphere diameter and its distribution on a Malvern Zetasizer Nano-ZS, analysis model polystyrene in water. Powder X-ray diffraction (XRD) measurements were performed with a D8 Advance (Bruker). The X-rays were generated by a CuK α tube with a wave length of 0.154 nm. The wide angle XRD was measured from 20° up to 70° 2 θ with a step size of 0.02° and an integration time of 3 s. Scanning electron microscope (SEM) images of the opal and inverse opal films are recorded with a Zeiss Neon 40. The macroscopic light photographs were utilizing a Canon EOS 100D digital camera using the built-in flash. The light micrographs of the (inverse) opal films were recorded under an optical microscope (Hyperion 1000, Bruker Optik GmbH). The reflectivity measurements for normal incidence of light were conducted with a fibre optic spectrometer (USB2000 + VIS-NIR-ES, Ocean Optics), with a Krypton light source (ecoVis, Ocean Optics), and a reflection/backscattering probe (QR200-7-VIS-BX, Ocean Optics). The spectra (static measurements) were normalized utilizing a Si-wafer reference with known reflectance. For the flow measurements this normalization was not possible due to the measurement setup.

2.3 Photonic band structure simulations Photonic band structures of the inverse opal structure are calculated utilizing the MIT photonic-bands software (MPB) package [13]. For the structure model of inverse opal structure it is assumed that it is the negative replication of the template formed by PMMA spheres arranged in face centered cubic (fcc) structure. In this model, the volume which was occupied by the PMMA spheres is replaced by air or fluid phases, whereas the pores in between spheres are replaced by solid WO₃. The refractive index of WO₃ generally varies from 2.0 to 2.5 in visible range largely depending on the synthetic parameters [14–18]. Here a refractive index of 2.31 (650 nm) is assumed as measured for WO₃ films synthesized by sol–gel methods without ligands. This synthesis is the closest process to ours available in literature with documented refractive index [19]. The extinction coefficient of these WO₃ films is almost zero [19], and is therefore negligible in the simulation. The computational grid resolution (pixels per lattice unit) is set to be 32 and 4 lowest bands are calculated.

We analyze the resulting photonic band structure diagrams of the inverse opal structure which essentially depict the normalized frequency (y-axis) of the photonic band gaps along different crystallographic directions in the Brillouin zone in reciprocal space (x-axis). For PhCs with certain lattice constant (a), the respective stop band positions and gap sizes in wavelength (λ) can be derived from the normalized frequency (a/λ). For the inverse opal structure in this study ($a = 325$ nm), we are interested in the gap (stop band) with the lowest frequency along Γ –L direction, as the reflection resulting from this stop band locates in visible range and its direction corresponds to the surface normal ($\langle 111 \rangle$) of the lattice plane for which we

Table 1 Fluids used for static measurements and their refractive indices n .

fluid	n	reference
methanol	1.327	[20]
water	1.333	[21]
ethanol	1.361	[22]
isopropyl alcohol	1.379	[23]

experimentally measured its reflection. To predict the influence of different fluids on the photonic band structure of the inverse opal and to compare with the measured reflectance spectra, simulations were carried out with variations in refractive index of the fluid. The influence of changing the lattice constant of the PhC or the refractive index of its constituting materials (other than 2.31 for WO₃) to the optical performance of the sensor will be discussed.

2.4 Sensing setup For static measurements, the samples on glass substrates are mounted onto an optical table in front of the reflection/backscattering probe. Different fluids are then applied manually by placing a drop from a pipette on top of the inverse opal film. The setup is covered inside a light-tight enclosure to eliminate the influence of ambient light. For each measurement one spectrum with an integration time of 60 ms is recorded. Four different fluids with different refractive indices are measured (Table 1).

The dynamic measurements are carried out utilizing a custom-built sample cell. The additive manufactured (polymer laser sintering) cell features openings for the reflection probe and fluid in- and outlet (Fig. 2). Different from the static measurement the reflection is monitored from the backside of the glass substrate to isolate and protect the optical probe from the fluid.

To supply a stable flow of 4.6 mL/min a micro-pump (mp6-PP, Bartels Mikrotechnik GmbH) is used. The mixtures are prepared by syringes. Spectra are recorded continuously with an integration time of 50 ms. To reduce noise level, ten spectra are averaged so that there are two averaged spectra per second can be evaluated.

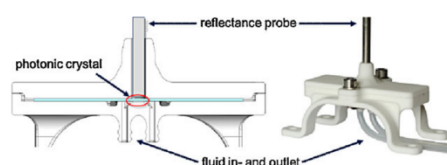


Figure 2 Schematic drawing of the cross section of the additive manufactured sample cell (left) and a photograph of the cell (right). The photonic crystal film can be flushed with different fluids. Spectra of reflection intensity are measured from the backside of the glass substrate.

To generate a transient signal, the absolute intensity value at 620 nm (point at the raising edge of the reflection peak) is recorded as a function of time.

3 Results and discussion

3.1 Structural and optical characterization Structural and optical properties of the WO_3 inverse opal are strongly affected by the size and quality of the spherical PMMA particles used for synthesizing the artificial opal. Dynamic light scattering (DLS) analysis of the dispersed PMMA particles reveals a uniform collection with a mean diameter of 323 nm with a dispersity of 0.012. As can be seen in the SEM image the diameter of the particles significantly decreases after deposition and drying of the opal film which is mainly due to the wrong analysis model (polystyrene in water) (Fig. 3). Therefore the main information which can be obtained by the DLS analysis is the dispersity which is preserved. For the optical simulation, the center to center distance between two neighboring PMMA spheres in the opal structure was determined to be 230 nm utilizing SEM images, which corresponds to the lattice constant of 325 nm for fcc structure.

The SEM images of the opal films show a high degree of ordering with large domains and only small number of defects (Fig. 3). Macroscopically the films show angular-dependent coloration typical for opals [24].

Caused by the replication process the quality of the inverse opal structure is reduced compared to the one of opal structure template (compare the SEM images of Fig. 3 left and right). Probably due to incomplete infiltration of pores and shrinkage of the precursor for WO_3 during conversion the number of defects increased.

Also the size of the ordered domains is smaller than the one of opal films. The size of the ordered domains is in the order of 100 μm , and therefore smaller than the size of the measured spot of the reflectance probe used for fluid measurements. The cracks separating the domains will

cause a reduction in measured reflectivity. Despite of the numerous macroscopic cracks in the inverse opal films, the measured spectra show a clear reflection peak with maximum reflectance at 499 nm (Fig. 7) which is consistent with the observed green color (Fig. 4).

3.2 Theoretical considerations The theoretical characterization of the optical response of inverse opal structures, when fluids with different refractive indices are introduced, is carried out by evaluating the calculated photonic band structure. The main objects are to predict the theoretical sensitivity and also to give guidance for the identification of the best “sensing mode,” that is, the most sensitive approach to readout the optical response.

Figure 5 shows a representative photonic band gap diagram calculated for the WO_3 inverse opal structure with air as the second phase in this case (i.e., no fluid in the structure). As mentioned in the experimental section reflectivity measurements are performed perpendicular to the sensing layer (i.e., the {111} lattice plane of the inverse opal structure). Hence only the stop band along Γ –L direction needs to be evaluated. At point L, only the stop band with lowest frequency bordered by the band 2 (lower bound) and band 3 (upper bound; indicated as the shadowed rectangular box in Fig. 5) has the frequency range which corresponds to the measured reflection band in visible range for our inverse opal structure. The frequency value at the center of the stop band (midgap) is calculated by the arithmetic mean of the values of the band 2 and 3 at point L, which theoretically corresponds to the measured reflection peak position. The difference between the frequency values

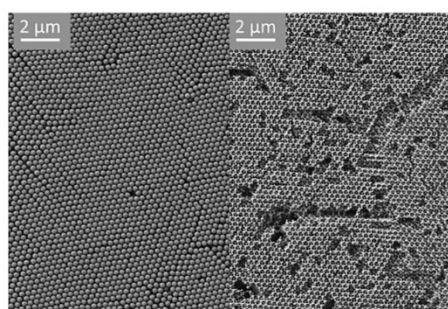


Figure 3 SEM image of a representative PMMA sphere opal layer (left) used for structure replication and of a representative WO_3 inverse opal layer (right). Comparison reveals a significantly higher number of lattice defects in the inverse opal structure.

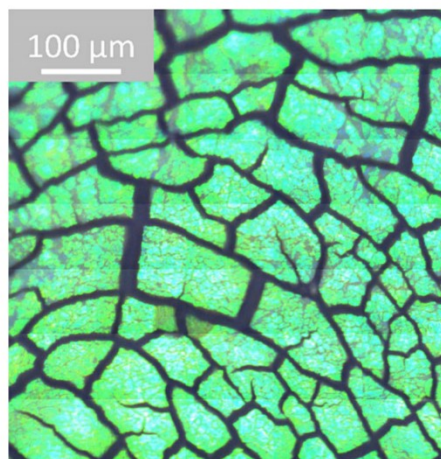


Figure 4 Stitched high resolution microscopic image of a WO_3 inverse opal film. Images were taken with a 36 $\times$ objective. Photonic domain size is in the range of 100 μm .

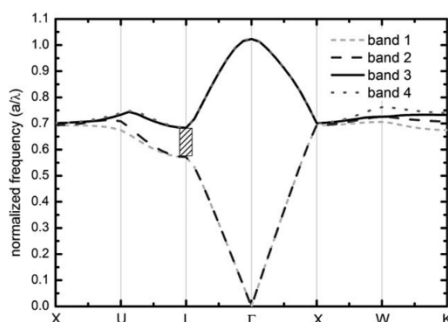


Figure 5 Photonic band structure diagram of WO_3 inverse opal structure without fluid inside. The shadowed rectangular box indicates the stop band along Γ -L direction.

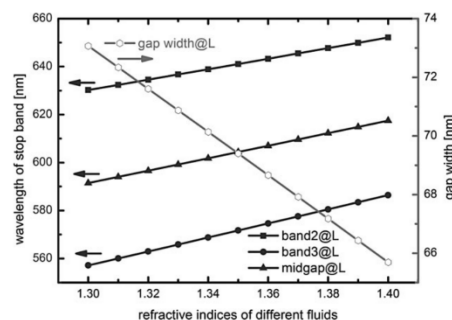


Figure 6 Variation of the position, midgap wavelength, and gap width of stop band (Γ -L) of the WO_3 inverse opal structure ($a = 325$ nm) as function of the refractive indices of different fluids when introduced to the pores.

of band 2 and 3 is defined as the gap width, which corresponds to the bandwidth of the reflection peak. In the case of our WO_3 -air system (lattice constant $a = 325$ nm), the calculated reflection peak position is 518 nm, and the bandwidth is 93 nm, which roughly fit the measured values (first row in Table 2).

When fluids with different refractive indices are introduced into the pores, the band structure of the WO_3 inverse opal structure is modified. The evolution of the stop band, the midgap position, and the gap width depending on the refractive indices of fluids are shown in Fig. 6. This result predicts that, when the refractive index of fluid changes from 1.30 to 1.40, theoretically the peak position shifts from 591 to 618 nm, which corresponds to a sensitivity of 270 nm/RIU. This result also shows that bandwidth should reduce from 73 to 66 nm. For an ideal PhC with infinite periodic structures and without fabrication defects, the theoretically reflectance should be 100%, as photons with frequencies in the stop band are all reflected. However, in reality our PhCs are not perfect and the measured reflectance is always less than 100%. Therefore, it is difficult to predict the absolute reflectance by simulation.

However, under the optical consideration (Fresnel equations), it is predictable that the coupling strength between light and a PhC decreases when the refractive index contrast between the two phases in the PhC

reduces. Therefore, one can estimate that, if different fluids are introduced into the pores and have the tendency to reduce the refractive index contrast, then more layers in the PhC (i.e., deeper into the structure) are needed to build up the reflection which leads to a higher probability for light to be scattered by the defects or to transmit through the film and consequently results to a lower measured reflectance.

Given these theoretical consideration, the most efficient way to readout the optical response for this type of fluid sensor is to take the aforementioned three spectral changes into account: the shift of peak position, the bandwidth change and the variation of reflectance. Experimentally this can be achieved by measuring the intensity change at a certain wavelength on the rising or falling edge of the reflection peak. Also from a mathematical point of view the edge is very sensitive to the shift because of the high slope.

Other parameters of the PhC can be modified to change the sensitivity of the system. For example, the spectral shift per RIU is linearly proportional to the lattice constant of the structure. However, too large lattice constant will lead to the change of operating spectral range from visible to IR range. Simulation results also show that reducing the refractive index of the solid matrix material from 2.50 to 2.00 leads to a minor increment of sensitivity from 254 to 270 nm/RIU but at the expense of possible lower reflectance.

Table 2 Optical characteristics of the reflection peaks of the static measurements.

pore fluid	position (nm)	FWHM (nm)	reflectance (%)	reflectance at 580 nm (%)
air	499	78	10.04	–
methanol	604	59	9.15	5.27
water	602	59	8.87	5.64
ethanol	611	58	9.11	2.83
isopropyl alcohol	621	60	8.88	1.11

3.3 Static fluid measurement As a proof of concept and to verify the theoretical considerations static fluid measurements with different reference fluids (Table 1) are performed. Figure 7 shows the normalized reflectance spectra.

The optical characteristics of the peaks are determined manually as the peaks are not symmetric which prohibits proper peak fitting. The asymmetry is most probably related to scattering and the optical effect of defects. The results of the data analysis are summarized in Table 2.

The results show that it is possible to distinguish all fluids clearly except methanol and water, if only the peak shift is taken into account. The sensitivity of the system is 327 nm/RIU, which is similar to the theoretically predicted value. Both values are in the same magnitude of the experimentally realized sensitivity found in literature [7, 8].

Even though theoretically a change in refractive index contrast has an influence on the width of the reflectance peaks, experimentally this cannot be shown here. The expected change is small compared to the variations caused, for example, by the manual determination of the FWHM.

However, for the larger refractive index change from air to liquid, the FWHM shows a clear reduction by *ca.* 18 nm. The theoretically predicted reflectance change can be observed and is reduced by 0.27% from methanol to isopropyl alcohol, that is, towards smaller refractive index contrast. As pointed out in the theoretical consideration, to gain maximum sensitivity in a limited refractive index range, the reflectance at the rising edge of the reflected peaks (i.e., at 580 nm) is evaluated. Neglecting the abnormal behavior of water, the sensitivity obtained through this approach is *ca.* 80%/RIU. Assuming that the experimental setup is able to determine the reflectance at 580 nm with a resolution of 0.1%, this assumption leads to a resolution of 0.001 in refractive index. However, as can be seen in the case of water, this is only true if the reflection only depends on the refractive index of the pore fluid. In case of other interactions between PhC and pore fluid, for example,

change in electronic properties of the PhC other effects might superimpose the shift.

3.4 Dynamic measurement of a binary mixture

As was shown in the static measurements, the most sensitive method for detecting a refractive index change in a limited range is the measurement of the intensity at the rising (or falling) edge of the reflection peak. This method also allows for an easy generation of continuous signals without complex data evaluation, for example, determination of peak position. For a time resolved measurement of a mixture of water with different ethanol content from pure water (0 mL/5 mL fluid) to pure ethanol (5 mL/5 mL fluid) which is continuously flushed through the WO₃ inverse opal structure, Fig. 8 shows the non-normalized intensity at 620 nm of the reflection peak as a function of time. Normalization is not straightforward in this case as the measurement was performed from the backside of the glass substrate (see sample cell, Fig. 2), but as the evaluated wavelength range is small, deviations caused by the transfer function of the detector and the light source only have a small impact on the results. Reference measurements (not shown) using a clean glass substrate reveal intensity changes caused by the refractive index contrast at the glass-fluid interface. However, the maximum change is at least five times smaller compared to the results with PhC layer presented, which is neglected.

For further analysis, a response of the photonic layer was defined as

$$\text{response} = 1 - \frac{\text{intensity}_{\text{mix}}}{\text{intensity}_{\text{water}}} \quad (1)$$

with the mean value of the intensity at a certain ethanol content ($\text{intensity}_{\text{mix}}$) and the intensity at pure water ($\text{intensity}_{\text{water}}$). Plotting the response versus the ethanol mole fraction in water allows comparison of our results with

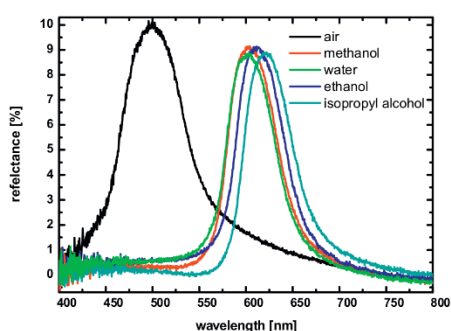


Figure 7 Normalized reflectance spectra of the WO₃ inverse opal structure infiltrated with different fluids.

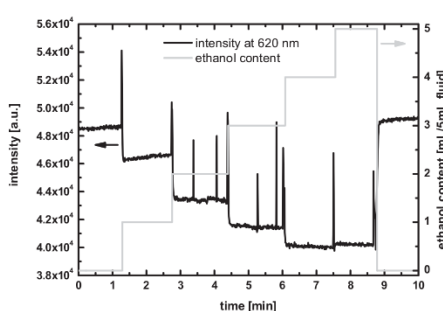


Figure 8 Change of the reflection intensity at 620 nm as well as of the ethanol content versus time. The spikes in the intensity signal are caused by air bubbles in the tubing.

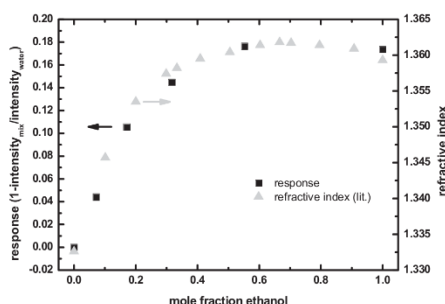


Figure 9 Response (see Eq. (1)) values of the photonic layer at different ethanol mole fractions (squares) in comparison with literature values (triangles) [25].

literature values for the refractive index measurements of water/ethanol mixtures (Fig. 9).

This comparison shows that the shape of the resulting characteristic matches the one of the literature data [25]. This match can be expected as in the first approximation the influence of refractive index changes on the reflectance peak is linear. The method is therefore capable to identify mixtures up to ca. 0.4 mol fractions of ethanol in water. Above this value the change in refractive index is small or even reversed so that as a matter of principle there is no identification possible.

4 Conclusions The utilization of photonic crystal structures (WO_3 inverse opals) for refractive index sensing of fluids in a simple setup is experimentally and theoretically evaluated. A measurement cell was built by additive production process for continuous flow measurements which is capable of identifying refractive index of ethanol water mixtures at room temperature with a high resolution. The sensitivity of the presented system is 327 nm/RIU (shift in reflection peak/refractive index unit). Comparison with literature results reveals a linear dependence of refractive index of the pore fluid with the optical response generated by evaluating the reflection peak at its falling or rising edge. The system is very robust, defects, or moderate variations of the refractive index of the material forming the PhC are not critical for sensor operation or its sensitivity.

Metal oxides (WO_3) are a good choice for sensing layer material as they are chemically stable and the inverse opal films are relatively easy to synthesize.

Compared to laboratory refractive index measurement systems, optimum operation limits the presented system to small refractive index measurement ranges. Though, the resolution is high.

Future work will be dedicated to simplify the system further by replacing the continuous light source with a monochromatic source (e.g., laser diode). As the operating mode described in this work relies on measurement of the

reflection intensity at a certain wavelength the spectrometer can then be replaced by a simpler detector, for example, a photodiode.

Acknowledgements We acknowledge the financial support by the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF, grant no. 13N12969) and the support of the project executing organization (VDI Technologiezentrum GmbH, Düsseldorf).

References

- [1] J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, and R. D. Meade, *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light*, 2nd ed. (Princeton University Press, Princeton, 2008).
- [2] R. V. Nair and R. Vijaya, *Prog. Quantum Electron.* **34**, 89 (2010).
- [3] T. Zhang, G. Feng, Z. Song, and S. Zhou, *Opt. Commun.* **332**, 14 (2014).
- [4] C. Wu, Z. Liu, A. P. Zhang, B.-O. Guan, and H.-Y. Tam, *Opt. Express* **22**, 21757 (2014).
- [5] D. Sparks, K. Kawaguchi, M. Yasuda, D. Riley, V. Cruz, N. Tran, A. Chimbayo, and N. Najafi, *Special Issue: Transducers/07 Eurosensors XXI, Sens. Actuators A* **145–146**, 9 (2008).
- [6] R. Mehandru, B. Luo, B. S. Kang, J. Kim, F. Ren, S. J. Pearton, C.-C. Pan, G.-T. Chen, and J.-I. Chyi, *Solid State Electron.* **48**, 351 (2004).
- [7] J. Wu, D. Day, and M. Gu, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 071108 (2008).
- [8] B. Wang, M. A. Dündar, R. Nötzel, F. Karouta, S. He, and R. W. van der Heijden, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 151105 (2010).
- [9] Y.-N. Zhang, Y. Zhao, Q. Wang, and K. Xue, *Optik-Int. J. Light Electron Opt.* **124**, 5443 (2013).
- [10] A. Stein, F. Li, and N. R. Denny, *Chem. Mater.* **20**, 649 (2008).
- [11] M. Egen and R. Zentel, *Macromol. Chem. Phys.* **205**, 1479 (2004).
- [12] M. Sasaki and K. Hane, *J. Appl. Phys.* **80**, 5427 (1996).
- [13] S. Johnson and J. Joannopoulos, *Opt. Express* **8**, 173 (2001).
- [14] D. Davazoglou and A. Donnadieu, *Thin Solid Films* **147**, 131 (1987).
- [15] S. Durrani, E. E. Khawaja, M. A. Salim, M. F. Al-Kuhaili, and A. M. Al-Shukri, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **71**, 313 (2002).
- [16] K. von Rottkay, M. Rubin, and S.-J. Wen, *Thin Solid Films* **306**, 10 (1997).
- [17] A. Subrahmanyam and A. Karuppasamy, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91**, 266 (2007).
- [18] H. Zheng, J. Z. Ou, M. S. Strano, R. B. Kaner, A. Mitchell, and K. Kalantar-Zadeh, *Adv. Funct. Mater.* **21**, 2175 (2011).
- [19] T. Nishide and F. Mizukami, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **6**, 263 (1996).
- [20] K. Moutzouris, M. Papamichael, S. Betsis, I. Stavarakas, G. Hloupis, and D. Triantis, *Appl. Phys. B* **116**, 617–622 (2014).
- [21] G. M. Hale and M. R. Querry, *Appl. Opt.* **12**, 555 (1973).
- [22] S. Kedenburg, M. Vieweg, T. Gissibl, and H. Giessen, *Opt. Mater. Express* **2**, 1588 (2012).
- [23] Z. Rappoport, *CRC Handbook of Tables for Organic Compound Identification*, 3rd ed. (CRC Press, Boca Raton, FL, 1967).
- [24] S. Romanov, T. Maka, C. Sotomayor, M. Torres, R. Müller, D. Zentel, J. Cassagne, C. Manzanarez-Martinez, and C. Jouanin, *Phys. Rev. E* **63**, (2001).
- [25] J. Herráez and R. Belda, *J. Solution Chem.* **35**, 1315–1328 (2006).

6. Photonic crystal-based fluid sensors: Toward practical application

7. High Temperature Stable Indium Oxide Photonic Crystals: Transducer Material for Optical and Resistive Gas Sensing

7. High Temperature Stable Indium Oxide Photonic Crystals: Transducer Material for Optical and Resistive Gas Sensing

Sabrina Amrehn, Xia Wu, and Thorsten Wagner, J. Sens. Sens. Syst., 5 (2016) 179-185

doi: 10.5194/jsss-5-179-2016

7. High Temperature Stable Indium Oxide Photonic Crystals: Transducer Material for Optical and Resistive Gas Sensing

7. High Temperature Stable Indium Oxide Photonic Crystals: Transducer Material for Optical and Resistive Gas Sensing

J. Sens. Sens. Syst., 5, 179–185, 2016
www.j-sens-sens-syst.net/5/179/2016/
doi:10.5194/jsss-5-179-2016
© Author(s) 2016. CC Attribution 3.0 License.



High-temperature stable indium oxide photonic crystals: transducer material for optical and resistive gas sensing

Sabrina Amrehn, Xia Wu, and Thorsten Wagner

Department of Chemistry, University of Paderborn, Paderborn, Germany

Correspondence to: Thorsten Wagner (thorsten.wagner@upb.de)

Received: 9 November 2015 – Revised: 7 March 2016 – Accepted: 22 April 2016 – Published: 25 May 2016

Abstract. Indium oxide (In_2O_3) inverse opal is a promising new transducer material for resistive and optical gas sensors. The periodically ordered and highly accessible pores of the inverse opal allow the design of resistive sensors with characteristics independent of structure limitations, such as diffusion effects or limited conductivity due to constricted crosslinking. Additionally the photonic properties caused by the inverse opal structure can be utilized to read out the sensors' electronic state by optical methods. Typically semiconducting sensors are operated at high temperatures ($> 300^\circ\text{C}$). To maintain a good thermal stability of the transducer material during operation is a minimum requirement. We present results on the synthesis and investigation of the structural stability of the In_2O_3 inverse opal structure up to a temperature of 550°C (limit of substrate material). As will be shown, their optical properties are maintained with only slight shifts of the photonic band gaps which can be explained by the results from the structural characterization using X-ray diffraction and electron microscopy combined with optical simulations.

1 Introduction

Indium oxide is not only known as a sensing material for resistive semiconducting gas sensors for the detection of NO_2 , O_3 , ethanol, hydrogen or CO (Ivanovskaya et al., 2001; Wagner et al., 2011, 2013; Takada et al., 1993; Zheng et al., 2009; Martin et al., 2004; Yamaura et al., 1996). Because of its optical properties it is also utilized for transparent conductors (typically doped with tin, ITO) for electronic components such as flat screen displays, solar cells and LEDs (Lewis and Paine, 2000; Kim et al., 1998).

The combination of these two properties, namely the gas sensitivity and the transparency in the visible regime combined with its high refractive index, makes indium oxide an interesting candidate for building optical transducers for gas sensors. Periodically ordered nanostructures of dielectric materials with a periodicity in the order of the wavelength of interested electromagnetic waves show interesting new, structure related optical properties. Therefore these structures are commonly referred to as photonic crystals (Joannopoulos et al., 1997). The most prominent feature of a photonic crystal is its photonic band gap. Light of certain wavelengths cannot propagate along one (stop band) or all (complete band gap)

directions of the photonic crystal. Photons with the energy within the photonic band gap region are reflected. Therefore, the photonic crystals operating in visible range could show intense color impressions. The position and size of the band gap are determined by structure parameters (e.g., periodicity, symmetry, geometry, filling fraction) and the refractive index contrast between the wall material and the fluid in the pore (Joannopoulos et al., 1997). Variation of one of these properties can be observed by a change in the reflectance spectra.

Photonic crystals can be synthesized with different methods, e.g., electron beam lithography (Cheng and Scherer, 1995), direct laser writing (Deubel et al., 2004) or laser holography (Miklyaev et al., 2003).

In the following, we focus on the inverse opal structure, a specific type of three-dimensional photonic crystals. By utilizing self-assembly of spherical particles (artificial opals) as a template and a consecutive casting step the inverse opal structure offers a relatively simple method of production (Stein et al., 2008) with the drawback of a high amount of lattice defects and macroscopic cracks due to shrinkage. These structural imperfections are crucial for some highly demanding applications such as informatics and telecommu-

Published by Copernicus Publications on behalf of the AMA Association for Sensor Technology.

7. High Temperature Stable Indium Oxide Photonic Crystals: Transducer Material for Optical and Resistive Gas Sensing

180

S. Amrehn et al.: High-temperature stable indium oxide photonic crystals

nications; but for most sensing applications the reflectance at the photonic band gap of these chemically prepared photonic crystals is high enough to be used as an optical signal for sensing. So the advantage of a fast and cheap synthesis combined with the possibility of scaling up for mass production allows this method to find its own niches of application where extremely high structural quality is not required.

As for sensing applications, a typical sensing mechanism of photonic crystals is to optically read out the change of their reflection spectra resulting from the change of their refractive index contrast between the solid phase and the introduced fluids (Nair and Vijaya, 2010). This mechanism can be used, for example, to detect liquids with different refractive indices (Amrehn et al., 2015). Another typical mechanism is based on the reaction of the detected species with the solid phase itself, inducing a variation of electronic and optical properties of the photonic crystals (Xie et al., 2012).

Besides sensors utilizing the inverse opal structure for optical readout also resistive type sensors take some advantage of the highly accessible pores of the inverse opal. The structure allows the design of sensing layers with characteristics independent of structure limitations such as diffusion effects or limited conductivity due to constricted crosslinking (Scott et al., 2001).

As for some special sensing applications, such as sensors operating at high temperature (above 500 °C), remote sensing using optical readout of photonic crystals is of special interest. Because of remote sensing there is no need for the wire connection, which may break down at high temperature, between the transducer and the optical devices for measuring the signal change. Since the optical signal of a photonic crystal is caused by its structure, any degradation of structure at high temperature can be detected by the optical devices, which is difficult to be realized for sensors based on other porous materials.

Despite of all these advantages for photonic crystals used as sensors at high temperature, the thermal stability of the photonic crystals needs to be tested before they are applied to this new type of sensor concept. In this paper, indium oxide is synthesized in the inverse opal structure and heat treated at different temperatures. Afterwards structural changes and the corresponding optical properties changes are investigated, to evaluate the potential for indium oxide with the inverse opal structure for high temperature sensing applications.

2 Experimental

The indium oxide inverse opal structures in this study are prepared utilizing a modified three-step version (Fig. 1) of a literature-known, template-based synthesis protocol (Stein et al., 2008). In the first step, monodisperse polymethylmethacrylat (PMMA) spheres are synthesized by surfactant-free emulsion polymerization. Controlled deposition of these spheres (second step) leads to artificial opals which are, in



Figure 1. Scheme of the inverse opal synthesis by casting a PMMA opal: the PMMA spheres are deposited onto a glass slide at 60 °C, and then the opal pores are filled with an indium nitrate solution. This composite is dried, the indium nitrate is thermally converted to indium oxide and the PMMA template is removed by combustion.

the third step, used as rigid structure matrices for the casting of the indium oxide inverse opal, which results from thermal conversion of an infiltrated indium precursor species and removal of the matrix.

To investigate the thermal stability of indium oxide in the inverse opal structure, the photonic band gap position (optical spectroscopy), the crystallite size (powder X-ray diffraction) and the structure of the indium oxide films (electron microscopy) are compared before and after heat treatment. The temperature limit of this investigation is given by the glass transition of the glass slides as substrates (550 °C).

2.1 Synthesis

The polymethylmethacrylat (PMMA) spheres were synthesized by surfactant-free emulsion polymerization (Egen and Zentel, 2004), this leads to monodisperse spheres. A total of 400 mL water was heated to reflux in nitrogen atmosphere. After stopping the nitrogen flow, methylmethacrylat (21.3 mL, 0.5 mol L⁻¹, Merck, 99 %) and ethylene glycol dimethacrylat, (0.57 mL, Merck, 97.5 %) as a crosslinking agent, were destabilized by filtrating with Al₂O₃ and added to the flask. The mixture was stirred for 10 min (300 rpm). K₂S₂O₈ (27 mg, Bayer) was dissolved in 1 mL water and added. The mixture was stirred for 2 h at 100 °C, then the flask was opened and the mixture cooled to room temperature. By filtering the mixture through a paper filter, large aggregates were removed.

For the opal template structure preparation, microscopy slides were cleaned with ethanol and acetone, then heated up to 60 °C on a heating plate. A total of 40 µL of the PMMA dispersion was placed on the slide with a microliter pipette and the solvent was removed by evaporation at 60 °C.

The In₂O₃ inverse opal films were synthesized by casting the PMMA opal. Therefore, the opal pores were filled with an indium nitrate solution (0.016 g In(NO₃)₃·xH₂O (Sigma Aldrich, 99.99 %) in 0.043 mL ethanol) by placing 2 µL of this solution on top of the opal film. The resulting composite was dried at room temperature for 24 h and at 60 °C for 72 h. Finally, the indium nitrate was converted to indium oxide in an incineration furnace at 300 °C (2 h; heating rate 0.5 °C min⁻¹). A scheme of the synthesis procedure is shown in Fig. 1.

7. High Temperature Stable Indium Oxide Photonic Crystals: Transducer Material for Optical and Resistive Gas Sensing

2.2 Thermal stability tests

The optical and structural change of the indium oxide inverse opal films before and after each heat treatment step were characterized with a modified Fourier transform infrared spectrometer with wavelength extension to the visible regime (FTIR-vis) and with the X-ray diffraction method, respectively. The heat treatment was performed in an incineration furnace under air. The heating rate was $5^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, the dwell time was 5 h and the tested temperatures were 350, 400, 450, 500 and 550°C . For each temperature, a fresh sample was prepared to avoid the superposition of time-dependent aging effects. The sample annealed at 550°C was again tested after characterization at 550°C for 72 h to investigate the influence of prolonged heating on the stability. Before this additional heating step the sample was cooled down slowly over 24 h to reduce unwanted effects by thermal stress and maintain comparability with the other samples. To gain some information on reproducibility, an additional series of samples was synthesized and annealed at 550°C for 72 h.

2.3 Characterization

The reflectance spectra were recorded with a Vertex 70 FTIR spectrometer under the Hyperion 1000 light microscope (Bruker) modified with aluminum mirrors and a xenon light source to extend the wavelength range to visible regime (referred to as FTIR-vis). A silicon wafer with known reflectance was used as a reference for normalization to obtain the absolute reflectance of samples. For every sample, four measurement spots were randomly chosen and their reflectance was averaged. Gauss fit was used for determination of the reflectance maximum. The scanning electron microscope (SEM) images were taken with a Zeiss Neon 40. The powder X-ray diffraction (PXRD) patterns were recorded with a D8 Advance (Bruker). The X-rays have a wavelength of 0.154 nm, generated by a CuK_{α} -tube. The measurement range was from 20 to $70^{\circ} 2\theta$ with a step size of 0.02° and an integration time of 3 s. The crystallite size is calculated with the Scherrer equation. Therefore the full width at half maximum and the peak maximum of the (222) peak is evaluated with Lorentzian fit; the shape factor is 0.94.

2.4 Simulation

The photonic band structures of both the inverse opal structure and rod structure were calculated using a free software package "MIT Photonic-Bands" (MPB 1.4.2). MPB calculates fully vectorial eigenmodes of Maxwell's equations with periodic boundary conditions by preconditioned conjugate-gradient minimization of the block Rayleigh quotient in a plane-wave basis (Johnson and Joannopoulos, 2001). The structural model of the inverse opal structure is constructed by placing air spheres in the lattice points of fcc structure and filling the complementary solid phase with In_2O_3 with the refractive index of 1.85 taken from literature (Senthilkumar

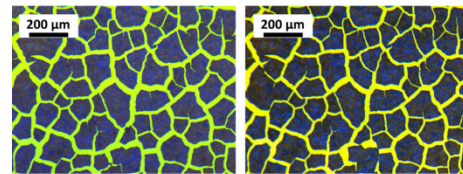


Figure 2. Optical microscope images from an as-synthesized indium oxide film (left) and after annealing at 550°C for 77 h (double heated for 5 + 72 h, see text) (right) at the same location of the same sample.

and Vickraman, 2010). The dispersion and absorption of the light in visible range is assumed to be negligible. The radius of the air sphere is varied to model the structure with different volume fractions of the solid phase varying from 1.8 to 62.0 %. The rod structure is still an fcc structure. This structure is constructed by connecting the octahedral and tetrahedral interstitial sites in the conventional unit cell of fcc structure by rods to form eight tetrahedral bonded structures in the unit cell, which corresponds to two tetrahedral bonded structures in the fcc primitive cell. The rod is an ideal structural motif to model the materials connecting the interstitial sites, where the detailed surface roughness and topology as observed in SEM is simplified.

These rods are filled with In_2O_3 with the same refractive index as in the inverse opal structure. The radius of the rod is varied to vary the volume fraction of the solid phase from 4.7 to 47.7 %. For the simulation of both structural models, the grid resolution is 32 pixels per basis vector in a given direction. The mesh size used to average the refractive index at each grid point is set to be 7. At each k point of high symmetry, 10 bands are calculated. The stop gaps along Γ -L direction, which corresponds to the $\{111\}$ surface normal of the real photonic crystal, are used to evaluation. The resulting photonic band structure diagram in frequency is calculated into a diagram in wavelength for the specific photonic crystals synthesized here with a lattice constant of 339 nm.

3 Results and discussion

A great advantage for sample evaluation of the here presented inverse opals compared to many other types of nanostructured materials is the structural color in the visible regime due to the photonic stop bands. This allows fast evaluation of the quality of the synthesized product even by naked eye and might be later used as a feature for self-testing a high-temperature sensor device by colorimetry. As can be seen in the optical microscope (Fig. 2), the indium oxide inverse opals do show an intense blue color after synthesis. This color as well as the crack pattern is preserved after the heat treatment which is a first indication for thermal stability of the photonic crystals' framework. A more detailed optical

7. High Temperature Stable Indium Oxide Photonic Crystals: Transducer Material for Optical and Resistive Gas Sensing

182

S. Amrehn et al.: High-temperature stable indium oxide photonic crystals

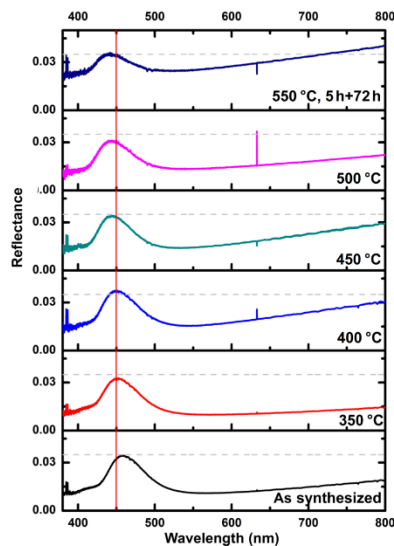


Figure 3. Reflectance spectra of the indium oxide inverse opals: average of the spectra before heat treatment, and spectra after heat treatments at different temperatures. The grey horizontal line marks the maximum reflectance value of 3.5% after 77 h treatment at 550 °C. The vertical red line at 450 nm serves as a guide for the eye to recognize the shift of the maximum intensity.

characterization of the indium oxide inverse opal films before and after heat treatment (Fig. 3) reveals reflection bands with maxima between 446 and 466 nm (corresponding to blue). Since there is no such reflection observed in nonstructured indium oxide films and the wavelength range corresponds to the results of theoretical simulations (see later) this color is taken as a strong evidence for (i) the successful casting of the inverse opal structure and (ii) the conservation of the framework after heat treatment. Figure 3 also shows the evolution of the maximum reflectance. As can be seen, it is conserved (ca. 3.5%) throughout the heat treatment. This implies that (i) the size of the ordered regions is conserved, (ii) the position and size of the macroscopic cracks remains constant and (iii) there is no large change of refractive index of the In_2O_3 . However, especially after the prolonged 550 °C treatment there is a strong increase in the background reflectance. In principle, the background reflectance is caused by the opal–substrate interface. Therefore we assume that this strong increase is due to changes of the utilized glass substrates which, at 550 °C, is close to the glass transition temperature.

A more detailed analysis of the position of the reflectance maximum (Fig. 4) reveals a shift to shorter wavelengths. Be-

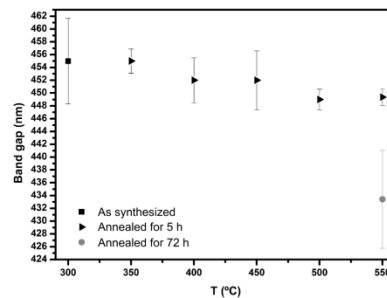


Figure 4. Reflectance maximum after heat treatments at different temperatures. Error bars: standard deviation of the mean value of the measurement of five different spots on each sample. Values were measured from 6 samples for the cases of both as-synthesized and 72 h treatment, and the rest of the values were measured from 2 samples for each case.

fore the heat treatment of the indium oxide the mean value of the band gap maximum for the different samples is 454 nm. After the heat treatment the reflectance maximum shifts e.g., to 449 nm after the 550 °C treatment for the 5 h treated samples. However, as discussed before, the absolute value of the reflectance of the indium oxide photonic crystal does not decrease. For the samples treated for 72 h, a stronger change in the reflectance peak position is observed. As will be discussed below, this is most likely due to the thinning of the inverse opal framework by diffusion of an indium species into gas phase. For later applications this has to be evaluated more carefully in the context of the targeted working conditions. Especially the oxygen concentration in the surrounding atmosphere will have a strong impact on the diffusion behavior.

Summarizing the results from the optical characterization it can be concluded that indium oxide inverse opals are a thermally stable transducers for high-temperature applications in the range of 550 °C for a limited timespan (72 h) since their optical properties are preserved. For lower temperature as e.g., 500 °C it is assumed that even hundreds of hours can be achieved according to Arrhenius law, since the processes which lead to the degradation of the material are thermally activated.

To further investigate the origin of the observed shift of the reflection bands, a detailed structural analysis utilizing PXRD and SEM was carried out. The XRD results (Fig. 5) show the typical reflection pattern for cubic crystalline indium oxide phase (JCPDS 71-2194). As the heat treatment temperatures increase from 300 to 550 °C, the crystallite size calculated by the Scherrer equation increases from about 11.5 to 20 nm (Fig. 6). Similar increase of crystallite size after heat treatment was also reported for In_2O_3 film deposited

7. High Temperature Stable Indium Oxide Photonic Crystals: Transducer Material for Optical and Resistive Gas Sensing

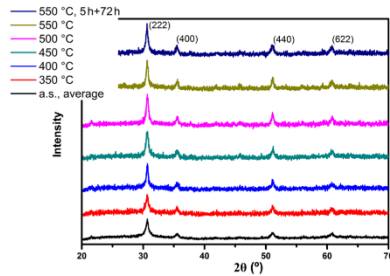


Figure 5. PXRD data: average of the as-synthesized samples and after heat treatments at different temperatures.

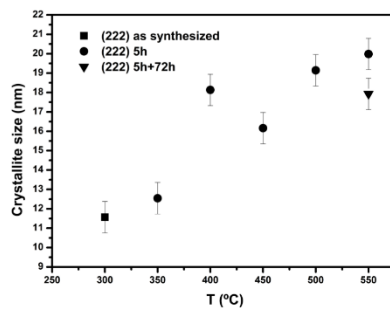


Figure 6. Crystallite sizes derived from the (222) peaks using the Scherrer equation for samples before and after heat treatment. Error bars: standard deviation of the mean value of the crystallite size of 12 different “as-synthesized” samples.

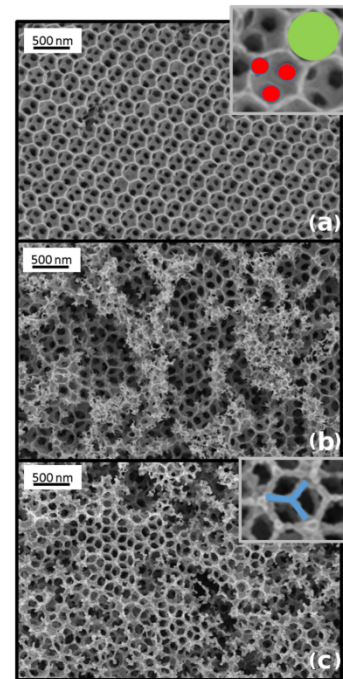


Figure 7. SEM images of the inverse opal structures: as synthesized (a), annealed at 450 °C (b) and at 550 °C for 5 + 72 h (c). Insets show zoomed out region of (a) and (c) with spherical pore marked in green, windows connecting pores in red and rods forming after 550 °C treatment in blue.

by the electron beam evaporation method (Senthilkumar and Vickraman, 2010).

As the position of the stop band is strongly affected by the periodicity of the inverse opal structure, SEM analysis was carried out. Figure 7 shows the evolution of the structure after different temperature treatments. Contrary to the expected change in periodicity, which was not observed, the periodicity remains stable at about 240 nm (distance between the centers of two neighboring pores), but there are strong variations in the pore shape to be observed. The as-synthesized samples show a typical nanocast inverse opal structure with spherical pores interconnected by circular windows (Fig. 7a, spherical pore marked in green, windows in red). For the 450 °C treated sample the window size is increased (Fig. 7b) and after 550 °C the windows are widened in such a way that the inverse opal framework is formed by a rod-type structure (Fig. 7c).

Compared to the as-synthesized sample, which shows a smooth surface in the SEM, the indium oxide annealed at

550 °C shows thickness variations along the rods. The narrow necking on the rods' surface might be correlated to the thermal grooves typically formed along grain boundaries on the surface of thin polycrystalline materials after annealing (Gottstein, 2004). Mainly driven by the energy reduction of the system via eliminating grain boundaries, the crystallite size (grain size) increases as the heat treatment temperature increases which is shown above in the XRD results. Meanwhile, the margin of the window of the as-synthesized inverse opal structure changes its shape to the rod-type structure driven by the reduction of surface energy. The thermal grooves on the surface of rods form when the average grain size reaches the size of the smallest sample dimension, which is the diameter of these rods here in nanometer range. These grooves lead to a retarding force on the grain boundary migration reducing the grain growth rate, which is beneficial for the thermal stability we are aiming at. These grooves are, in principle, even able to stop grain growth when the grain size

7. High Temperature Stable Indium Oxide Photonic Crystals: Transducer Material for Optical and Resistive Gas Sensing

184

S. Amrehn et al.: High-temperature stable indium oxide photonic crystals

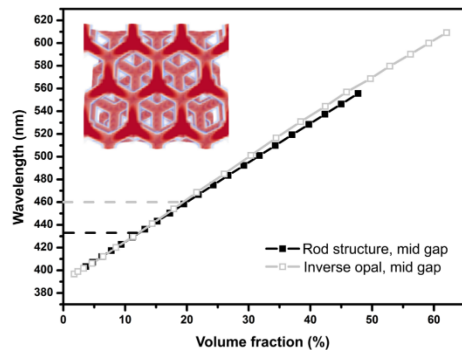


Figure 8. Simulated mid-gap wavelengths for indium oxide in the inverse opal structure and the after annealing rod-type structure (structural model as inset) at different volume fractions of solid phase, the dashed lines show the measured reflectance maxima.

is about twice the sample thickness in the case of a thin sheet sample (Gottstein, 2004). This effect may explain the cease of grain growth after prolonged heat treatment (72 h) at high temperature (550 °C) (Fig. 6). However, to further prove this, prolonged treatments have to be carried out.

We consider Ostwald ripening and surface diffusion to be the dominating mechanisms which might lead to the formation of the new rod-type structure. Ostwald ripening is driven by indium oxide vapor pressure difference at the highly curved window margins (high pressure) and at the less curved surface of rods (low pressure). The indium oxide evaporates from the margin and condenses on the rods. Surface diffusion (mass transfer diffusion) can also occur since the surfaces of as-synthesized inverse opal wall structures most probably contain many surface defects, and therefore allow the formation of mobile adparticles to transfer material.

To test if these structural changes due to heat treatment might be responsible for the observed blueshift of the reflectance maxima, simulations of the photonic band structures of the as-synthesized sphere-type as well as of the rod-type structure have been carried out utilizing MPB (Johnson and Joannopoulos, 2001). Results (Fig. 8) show a band gap of the mid-gap wavelength of 460 nm (the same as the average wavelength of the reflection maxima of the as-synthesized samples) would be opened for the inverse opal structure when the volume fraction of indium oxide is assumed to be 19 %. Given the shrinkage of materials during the casting process, this smaller volume fraction is considered to be a reasonable and close-to-reality volume fraction of the solid phase in the as-synthesized inverse opal structure, instead of 26 % for the ideal case of face-centered cubic close packing. For the very same volume fraction, the simulation re-

sults show that the band gap blueshifts by 2 nm (from 460 to 458 nm) from sphere-type to rod-type structure. This theoretical blueshift qualitatively agrees well with the experimentally observed shift in the same direction, but the amount of the measured shift is larger (21 nm). However, the simulation results show that loss in indium oxide mass also will have a strong impact on the position of the reflectance maximum. A reduction of the solid volume fraction by about 7 %, probably due to evaporation of the indium oxide, can lead to the observed shift to 433 nm.

Summarizing the results of the SEM, XRD characterizations and the photonic band structure simulations it can be concluded that the structural change from sphere-type to rod-type in combination with a 7 % mass loss can explain the observed changes in optical properties. However, this theoretical estimation is only accurate under the assumption that the refractive index of indium oxide remains constant. At the current stage, it is difficult to measure the refractive index change of the inverse opal films as a porous material after the heat treatment. In the literature, it was reported that the refractive index of In_2O_3 film deposited by electron beam evaporation increases as the temperature increases, which may be attributed to the improved crystallinity, and the changes of the packing density and porosity of the film after annealing (Senthilkumar and Vickraman, 2010). Since this synthesis method is completely different from the one used in the present study, it is difficult to estimate whether the similar trend of refractive index change occurs here. In case of increased refractive index after annealing, the expected mass loss which can lead to the observed blueshift should be larger than 7 %.

4 Conclusions

Indium oxide inverse opals show stable optical properties up to the temperature of 550 °C in air for 72 h. The observed structural changes due to heat treatment, such as grain growth and pore shape modifications, occur in the length scale which is 1 order of magnitude smaller than the periodicity of the photonic crystals. The visible light as a sensing signal is not sensitive to these minor structural changes as long as the periodicity and refractive index of the photonic crystals remain stable at high temperature. This inherent optical “inertness” of photonic crystals to structural changes at certain level makes them interesting candidates for a new class of optical gas sensing transducers at high temperatures. Furthermore, it is practically very convenient that the structural color of photonic crystals can be utilized as an indicator for the structural integrity since it can be readout by the naked eye. Not only is the possibility of remote sensing using optical readout attractive for high-temperature application but also for conventional resistive sensing the open inverse opal structure might be of interest since it allows the design of

7. High Temperature Stable Indium Oxide Photonic Crystals: Transducer Material for Optical and Resistive Gas Sensing

S. Amrehn et al.: High-temperature stable indium oxide photonic crystals

185

sensors with characteristics independent of structure limitations.

Acknowledgements. We thank the Federal Ministry of Education and Research (BMBF, 13N12969) for financial support.

Edited by: J. Zosel

Reviewed by: two anonymous referees

References

- Amrehn, S., Wu, X., Schumacher, C., and Wagner, T.: Photonic crystal-based fluid sensors: Toward practical application, *Phys. Status Solidi A*, 212, 1266–1272, doi:10.1002/pssa.201431875, 2015.
- Cheng, C. C. and Scherer, A.: Fabrication of photonic band-gap crystals, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 13, 2696–2700, doi:10.1116/1.588051, 1995.
- Deubel, M., von Freymann, G., Wegener, M., Pereira, S., Busch, K., and Soukoulis, C. M.: Direct laser writing of three-dimensional photonic-crystal templates for telecommunications, *Nat. Mater.*, 3, 444–447, doi:10.1038/nmat1155, 2004.
- Egen, M. and Zentel, R.: Surfactant-Free Emulsion Polymerization of Various Methacrylates: Towards Monodisperse Colloids for Polymer Opals, *Macromol. Chem. Phys.*, 205, 1479–1488, doi:10.1002/macp.200400087, 2004.
- Gottstein, G.: *Physical Foundations of Materials Science*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, ISBN 978-3-662-09291-0, 2004.
- Ivanovskaya, M., Gurlo, A., and Bogdanov, P.: Mechanism of O₃ and NO₂ detection and selectivity of In₂O₃ sensors, *Proceedings of the 8th International Meeting on Chemical Sensors IMCS-8 – Part 2*, 77, 264–267, doi:10.1016/S0925-4005(01)00708-0, 2001.
- Joannopoulos, J. D., Villeneuve, P. R., and Fan, S.: Photonic crystals: putting a new twist on light, *Nature*, 386, 143–149, doi:10.1038/386143a0, 1997.
- Johnson, S. and Joannopoulos, J.: Block-iterative frequency-domain methods for Maxwell's equations in a planewave basis, *Opt. Express*, 8, 173–190, doi:10.1364/OE.8.000173, 2001.
- Kim, J. S., Granström, M., Friend, R. H., Johansson, N., Salaneck, W. R., Daik, R., Feast, W. J., and Cacialli, F.: Indium–tin oxide treatments for single- and double-layer polymeric light-emitting diodes: The relation between the anode physical, chemical, and morphological properties and the device performance, *J. Appl. Phys.*, 84, 6859–6870, doi:10.1063/1.368981, 1998.
- Lewis, B. G. and Paine, D. C.: Applications and Processing of Transparent Conducting Oxides, *MRS Bulletin*, 25, 22–27, doi:10.1557/mrs2000.147, 2000.
- Martin, L. P., Pham, A.-Q., and Glass, R. S.: Electrochemical hydrogen sensor for safety monitoring, *Solid State Ionics*, 175, 527–530, doi:10.1016/j.ssi.2004.04.042, 2004.
- Miklyaev, Y. V., Meisel, D. C., Blanco, A., von Freymann, G., Busch, K., Koch, W., Enkrich, C., Deubel, M., and Wegener, M.: Three-dimensional face-centered-cubic photonic crystal templates by laser holography: fabrication, optical characterization, and band-structure calculations, *Appl. Phys. Lett.*, 82, 1284–1286, doi:10.1063/1.1557328, 2003.
- Nair, R. V. and Vijaya, R.: Photonic crystal sensors: An overview, *Prog. Quant. Electron.*, 34, 89–134, doi:10.1016/j.pquantelec.2010.01.001, 2010.
- Scott, R. W. J., Yang, S. M., Chabanis, G., Coombs, N., Williams, D. E., and Ozin, G. A.: Tin Dioxide Opals and Inverted Opals: Near-Ideal Microstructures for Gas Sensors, *Adv. Mater.*, 13, 1468–1472, doi:10.1002/1521-4095(200110)13:19<1468::AID-ADMA1468>3.0.CO;2-O, 2001.
- Senthilkumar, V. and Vickraman, P.: Annealing temperature dependent on structural, optical and electrical properties of indium oxide thin films deposited by electron beam evaporation method, *Curr. Appl. Phys.*, 10, 880–885, doi:10.1016/j.cap.2009.10.014, 2010.
- Stein, A., Li, F., and Denny, N. R.: Morphological Control in Colloidal Crystal Templating of Inverse Opals, Hierarchical Structures, and Shaped Particles, *Chem. Mater.*, 20, 649–666, doi:10.1021/cm702107n, 2008.
- Takada, T., Suzuki, K., and Nakane, M.: Highly sensitive ozone sensor, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 13, 404–407, doi:10.1016/0925-4005(93)85412-4, 1993.
- Wagner, T., Hennemann, J., Kohl, C.-D., and Tiemann, M.: Photocatalytic ozone sensor based on mesoporous indium oxide: Influence of the relative humidity on the sensing performance, *Proc. 7th International Workshop on Semiconductor Gas Sensors*, 520, 918–921, doi:10.1016/j.tsf.2011.04.181, 2011.
- Wagner, T., Kohl, C.-D., Malagù, C., Donato, N., Latino, M., Neri, G., and Tiemann, M.: UV light-enhanced NO₂ sensing by mesoporous In₂O₃: Interpretation of results by a new sensing model, *Selected Papers from the 14th International Meeting on Chemical Sensors*, 187, 488–494, doi:10.1016/j.snb.2013.02.025, 2013.
- Xie, Z., Xu, H., Rong, F., Sun, L., Zhang, S., and Gu, Z.-Z.: Hydrogen activity tuning of Pt-doped WO₃ photonic crystal, *Thin Solid Films*, 520, 4063–4067, doi:10.1016/j.tsf.2012.01.027, 2012.
- Yamaura, H., Jinkawa, T., Tamaki, J., Moriya, K., Miura, N., and Yamazoe, N.: Indium oxide-based gas sensor for selective detection of CO, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 36, 325–332, doi:10.1016/S0925-4005(97)80090-1, 1996.
- Zheng, W., Lu, X., Wang, W., Li, Z., Zhang, H., Wang, Y., Wang, Z., and Wang, C.: A highly sensitive and fast-responding sensor based on electrospun In₂O₃ nanofibers, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 142, 61–65, doi:10.1016/j.snb.2009.07.031, 2009.

7. High Temperature Stable Indium Oxide Photonic Crystals: Transducer Material for Optical and Resistive Gas Sensing

8. Tungsten Oxide Photonic Crystals as Optical Transducer for Gas Sensing

Sabrina Amrehn, Xia Wu, Thorsten Wagner, ACS Sens. (2017)

doi: 10.1021/acssensors.7b00845

Abgedruckt mit der Genehmigung von ACS Sens. 2017, Copyright 2017, American Chemical Society.

8. Tungsten Oxide Photonic Crystals as Optical Transducer for Gas Sensing

Tungsten Oxide Photonic Crystals as Optical Transducer for Gas Sensing

Sabrina Amrehn, Xia Wu, and Thorsten Wagner*

Paderborn University, Warburger Straße 100, 33098 Paderborn, Germany

Supporting Information

ABSTRACT: Some metal oxide semiconductors, such as tungsten trioxide or tin dioxide, are well-known as resistive transducers for gas sensing and offer high sensitivities down to the part per billion level. Electrical signal read-out, however, limits the information obtained on the electronic properties of metal oxides to a certain frequency range and its application because of the required electrical contacts. Therefore, a novel approach for building an optical transducer for gas reactions utilizing metal oxide photonic crystals is presented here. By the rational design of the structure and composition it is possible to synthesize a functional material which allows one to obtain insight into its electronic properties in the optical frequency range with simple experimental measures. The concept is demonstrated by tungsten trioxide inverse opal structure as optical transducer material for hydrogen sensing. The sensing behavior is analyzed in a temperature range from room temperature to 500 °C and in a wide hydrogen concentration range (3000 ppm to 10%). The sensing mechanism is mainly the refractive index change resulting from hydrogen intercalation in tungsten trioxide, but the back reaction has also impact on the optical properties of this system. Detailed chemical reaction studies provide suggestions for specific sensing conditions.

KEYWORDS: photonic crystals, optical sensors, tungsten oxide, inverse opals, hydrogen sensing

Metal oxide (MOX) semiconductors are often used as electric transducers for resistive gas sensing. Because of the inherently low selectivity of the resistance to certain chemical reactions, different (spectroscopic) techniques are applied to obtain additional information on the electronic properties. However, electrical read-out sets the limit of the obtainable information to a certain frequency range. In addition, the electrical contacts and wiring required by this type of sensor often limit its applicable environmental conditions. Opposed to that, remote sensing using MOX based optical transducers allows for new techniques to improve the selectivity and is more suitable for applications in harsh environments such as high temperature conditions or atmospheres containing explosive substances.

We present a novel approach based on photonic crystals (PhCs) to obtain insight into the electronic property change of MOX in the optical frequency range with simple experimental measures. By the rational design of the structure and composition of semiconducting MOX, we are able to synthesize a functional material which can be utilized as an optical gas transducer. The concept is demonstrated by an example of a selective hydrogen (H_2) sensing MOX with optical read-out (Figure 1).

We focus on the relationship between the detailed chemical reactions and the optical responses of this system at different H_2 concentrations and operating temperatures to advance our

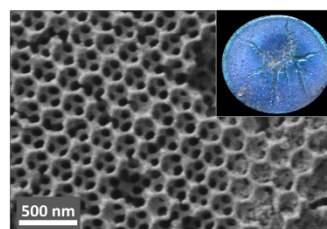
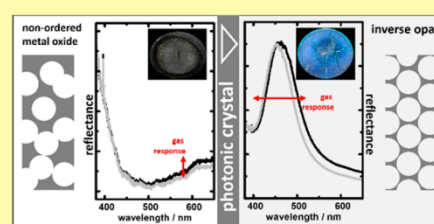


Figure 1. Scanning electron microscopy (SEM) image of the top surface of the WO_3 inverse opal coated with Pt and a photograph of the sample (inset).

understandings of the sensing mechanisms of MOX based optical transducers for gas sensing.

Transducer Concept. Physical properties, e.g., conductivity and permittivity, of semiconducting MOXs are influenced by their chemical reactions with the surroundings. This effect is utilized to build chemical transducers for a whole variety of different gases.¹ Complexity of techniques to gather informa-

Received: November 14, 2017

Accepted: December 19, 2017

Published: December 19, 2017

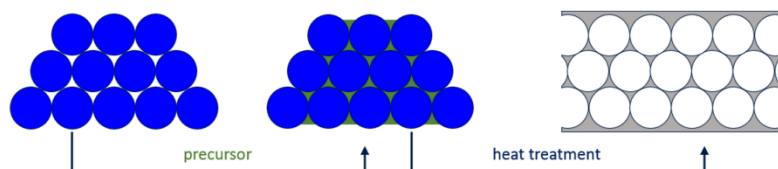


Figure 2. Casting procedure to synthesize a MOX inverse opal: an artificial opal (left) is infiltrated with a metal salt solution (middle); afterward, the metal salt is thermally converted to the MOX and the opal matrix is combusted (right).

tion on the electronic properties of materials ranges from simple direct-current (DC) conductance measurements² to impedance³ and optical spectroscopy.⁴ Thereby a frequency range from 0 Hz to 1 PHz is covered. The choice of method depends on the demands on selectivity and sensitivity for a given application; each method has its pros and cons:

(i) DC conductance measurements allow simple and cost efficient setups and are therefore utilized in many mobile applications. However, without further measures such as temperature cycled operation combined with sophisticated data evaluation,⁵ selectivity is poor.

(ii) Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) grants access to the dielectric properties (related to ionic and dipolar interactions) of the material and electrochemical processes during gas reactions.⁶ Since different reaction mechanisms dominate at certain frequencies (resonances), separation of reaction with target gas from unwanted influences is possible. Even though nowadays reasonably priced integrated circuits with certain restricted frequency range compared to lab equipment are available,⁷ EIS is not used for chemical gas sensing due to its high sensitivity to many disturbances from electrical contacts and noise.

(iii) Optical spectroscopy in the visible and UV regime (UV/vis) gives insight into the electronic properties of the semiconductor and can also be correlated to the chemical reactions with the gas phase.⁸ Detailed analyses of the transmission spectra can reveal changes in electronic properties of the material such as surface and bulk defect states⁹ or intercalated ions.¹⁰ However, measurements of the refractive index (n) and the extinction coefficient (k) with high accuracy are only possible by utilizing complex lab spectrometers.

Our approach addresses the problem in the UV/vis frequency range (see iii.). We utilize PhCs to read out the gas induced refractive index changes of materials, in the presented example the change caused by H_2 reacting with tungsten oxide (WO_3) inverse opals (see Figure 1), by simple reflection measurements.

The information on the changes of n and k is contained in the changes of the position and shape of the distinct peaks of the PhCs' reflection spectra which can be extracted by utilizing the Fano resonance model^{11–13} (for details, see *Structural and Optical Characterization*).

Structure Design (Photonic Crystals). To transduce the electronic properties of a semiconducting material into its optical properties beyond classical read-out such as reflectance or transmittance, we design a composite material consisting of this semiconducting material and a second phase (air) periodically arranged in space. This structured composite is a so-called PhC if its periodicity is in the same magnitude of the wavelengths of the electromagnetic waves one is interested in. As an optical analogy to semiconductors, photonic crystals form

photonic band gaps similar to electronic band gaps for semiconductors. The incident light with the frequency ranges in these gaps cannot propagate through the photonic crystals, and thus is reflected. This selective reflection of light results in a color impression (structural color, see the photograph in Figure 1), if the gaps locate in the visible range. This photonic band gap property measured as the reflection peak is the optical read-out used in our approach. A comprehensive overview and theoretical description of the properties of photonic crystals can be found, e.g., in the book of Joannopoulos et al.¹⁴ or in some other recent literature.^{15,16} We chose inverse opals as the specific PhC in this study because they combine good accessibility to the surface with relatively simple manufacturing protocols. The utilized nanocasting approach allows for the synthesis of different metal oxides,^{16,17} silica,¹⁸ and polymers.¹⁹

The photonic band structure, and thus the structural color, is determined by many parameters such as the symmetry and geometry of the structure,²⁰ the refractive indices of the constituting phases in the PhC,^{21,22} the volume fraction of these phases,¹⁷ and the periodicity of the PhC.¹⁷

Providing a proper composition design, some of the aforementioned parameters such as the refractive index of the constituting phases can be manipulated by chemical interaction. This results in a change of the photonic band structure and therefore in a color change^{23–25} which can be utilized to sense the chemical reaction by means of (simple) optical measurements.

Composition Design. To demonstrate the transducer concept as described above, we chose the combination of WO_3 inverse opal structure as the representative for photonic crystals (Figure 1) and H_2 as the test gas.²³ WO_3 as sensing material is well-known for its electrochromic properties,¹⁰ which are due to intercalations of small ions like protons or lithium. For enhancing the decomposition rate of the H_2 even at low temperatures, in addition, platinum (Pt) catalyst is deposited on the inverse opals. We carried out a detailed chemical reaction study on the H_2 sensing process of the WO_3 taking place at different temperature ranges to understand especially the characteristics of the sensor signal.

EXPERIMENTAL SECTION

The synthesis of the WO_3 inverse opals comprises four steps (scheme see Figure 2): (i) synthesis of poly(methyl methacrylate) (PMMA) particles, (ii) preparation of PMMA artificial opals as structure matrix by drop deposition method, (iii) infiltration and conversion of tungsten oxide precursor, and (iv) deposition of Pt catalyst.

(i) PMMA particles were synthesized by surfactant-free emulsions polymerization.²⁶ For that purpose 400 mL deionized H_2O was heated up to reflux under N_2 atmosphere and destabilized methyl methacrylate (21.30 mL, 0.5 mol/L, 99%, Merck) and ethylene glycol dimethacrylate as cross-linking agent (0.57 mL, 97.5%, Merck) were added. Potassium persulfate (27 mg dissolved in 1 mL water, Bayer)

acted as initiator. The mixture was stirred for 2 h under reflux. After cooling, the dispersion was filtrated to remove large aggregates.

(ii) Artificial opals were prepared by a drop deposition method. In the first step cleaned (using acetone and ethanol) glass substrates were heated to 60 °C on a hot plate. Then, a 40 μ L drop of the PMMA dispersion was deposited on the substrate and dried at 60 °C in ambient air.

(iii) To synthesize tungsten oxide inverse opals, artificial PMMA opals were infiltrated with ammonium meta-tungstate hydrate solution (99.99%, Sigma-Aldrich). For that purpose 0.2 g ammonium meta-tungstate hydrate was solved in 0.080 mL H₂O. After dilution of 0.020 mL of this solution in 0.080 mL ethanol and 0.020 mL H₂O subsequently a droplet of 0.002 mL was deposited on the PMMA opal. The composite was dried for 3 h at 60 °C and then thermally converted in an ashing furnace (400 °C, 0.5 °C/min, 5 h).

(iv) For standard sensing measurements 50 mass percent (of the tungsten oxide) Pt catalyst was deposited on the WO₃ structure by impregnation with 0.002 mL hexachloroplatinic acid solution (50 mg in 0.100 mL H₂O) and subsequent thermal conversion (300 °C, 0.5 °C/min, 2 h). To investigate the influence of the Pt loading on the sensing signal the concentration of the hexachloroplatinic acid solution was varied between 25 and 75 mass percent (25 mg and 75 mg in 0.100 mL H₂O, respectively).

The macroporous nonordered reference film was synthesized by a similar protocol. To avoid the self-organized packing of the PMMA spheres, 2 μ L of the ammonium meta-tungstate solution were added to 40 μ L PMMA dispersion. Afterward this mixture was deposited on a glass slide and processed as mentioned above.

For the gas measurements the glass substrate with the PhC was heated up with a ceramic micro heater. A custom-built high temperature optical fiber probe with an integrated gas supply, an USB spectrometer (USB2000+, Ocean Optics), and a krypton light source (ecoVis, Ocean Optics) were used to measure the reflectance spectra. The fiber probe was adjusted at a 90° angle in a distance of 1–2 mm over the photonic crystal (for schematic, see Figure 4). The test gas was flushed with 400 mL/min over the sample. As carrier gas dry N₂ was used and mixed with H₂ in different concentrations by custom-built gas mixing equipment. The data analysis comprises at least two steps. First the raw spectra were normalized utilizing a silicon wafer with a known reflectance as reference. In the second step the Fano resonance fit (1) allowed the determination of the peak parameters as described in Table 1.¹¹

$$F(\lambda) = A_0 + \frac{F_{\max}}{1 + q^2} \cdot \frac{[q + 2(\lambda - \lambda_0)/\Gamma]^2}{1 + [2(\lambda - \lambda_0)/\Gamma]^2} \quad (1)$$

Table 1. Parameters Resulting from the Fano-Fit

parameter	symbol
maximum intensity	$F_{\max}$
asymmetry	q
peak position	λ_0
peak width	Γ
(reflectance offset)	(A_0)

For the mass spectroscopy measurements a Cirrus mks spectrometer (not calibrated) was used as analyzer. Samples were placed in a tube furnace and gas atmosphere was controlled by the gas mixing equipment mentioned above. The gas exhaust of the furnace was directly connected to the spectrometer. The sample temperature was monitored utilizing a K-type temperature probe. Measurements were carried out in 1% H₂ and 0.62% O₂ in dry N₂. The O₂ concentration was chosen as low as possible to reflect the experimental conditions of the sensing experiment but different from 0% to allow the regeneration of the active layer in the complete temperature range. Lower concentration resulting in the blocking of the reaction by the lack of O₂ can be observed in the result of another mass spectroscopy experiment run (see Figure S2 and Table S1).

The PXRD pattern was measured with a D8 Advance (Bruker), in the measurement range from 20° to 70° 2 θ with a step size of 0.02° and an integration time of 3 s. The X-rays are generated by a Cu K α with a wavelength of 0.154 nm. For Scherrer evaluation a form factor of 0.94 was applied. The peak width was determined utilizing Lorentzian function. The SEM image of the as prepared sample (without additional metal coating) was taken with a ZeissNeon 40.

For identification of the relevant parameters the reflection spectra of the H₂WO₃ inverse opal structures for the different amounts of intercalated hydrogen (the value of x) are simulated by using the commercial software CST MICROWAVE STUDIO.²⁷ The frequency domain solver is used. The incident light propagates along the [111] direction of the model of the inverse opal structure. There are 9 unit cells stacked along this direction (Z direction in the model), and “unit cell” boundary condition of the software is applied to the X and Y directions. The relative permittivities, both the real and imaginary parts, of the H₂WO₃ for different values of x are derived from the literature values of the complex refractive indices of H₂WO₃ determined by ellipsometry.²⁸ To construct the inverse opal model, air spheres close packed in face-centered cubic lattice inside a background of H₂WO₃ are first used to generate a model with no overlapping spheres. The diameter of the air spheres is chosen to be 228 nm to guarantee that the center to center distance of the closest neighboring spheres in the model is very close to the measured one (227 nm), but also to allow generation of the mesh necessary to be simulated. In the second step, to model the observed overlap of these air spheres and generate the windows connecting these spheres, the diameter of these spheres is enlarged by a factor of 1/ f ($f = 0.95$) while keeping the center positions of these spheres unchanged (i.e., the lattice constant of the unit cell unchanged). This factor is an estimated value which results into a model with the ratio between the size of the connecting windows and the diameter of the spheres comparable to that in the real structures. Determined by this factor, the volume fraction of the solid phase in the model is about 16%. This volume fraction is a reasonable estimation for the solid phase if one considers the significant shrinkage of the precursors to this phase during synthesis.

RESULTS AND DISCUSSION

For this study we prepared Pt doped WO₃ inverse opals on glass substrates utilizing a two-step nanocasting method as described in the Experimental Section. For reference purposes nonordered macroporous WO₃ layers are utilized. The synthesis protocol was similar to the synthesis of the inverse opal; only the condition during the deposition of the structural template of polymer spheres was chosen such that no close packed arrangement of spheres could form.

Structural and Optical Characterization. The structural characterization confirms the inverse opal structure (Figure 1) and a mixture of polycrystalline WO₃ phases (Figure 3).

Evaluation of the peak widths by utilizing the Scherrer method reveals rather large crystallites for the hexagonal and water containing WO₃ phase (44 nm for peak at 28.0036° and 42 nm at 36.8558°) and smaller crystallites for the monoclinic phase (10 nm at 41.6965°).

The inverse opals reflect light with blue color (for photograph, see inset in Figure 1). To quantify the reflectance spectra of the PhCs, we used the Fano resonance model^{11–13} (see eq 1; parameters in Table 1) to fit the measured peaks with typically asymmetric shapes (e.g., the spectrum in Figure 4).

The measured peak positions (defined by the fitting parameter λ_0) agree well with the range of the peak centroids of the simulated reflectance spectra of the WO₃ inverse opal structures (Figure 8). Details about the simulation results and

C

DOI: 10.1021/acssensors.7b00845
ACS Sens. XXXX, XXX, XXX–XXX

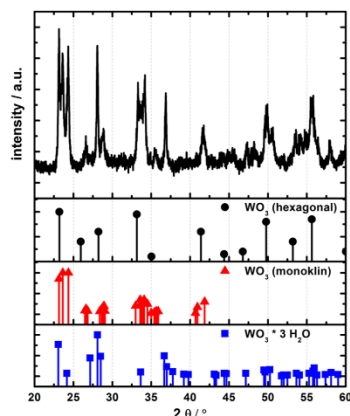


Figure 3. Powder X-ray diffractogram of the WO_3 measured from the powder scratched and accumulated from many as-synthesized films. The characteristic peaks of the three different crystalline structures from the database are shown beneath the diffractogram.

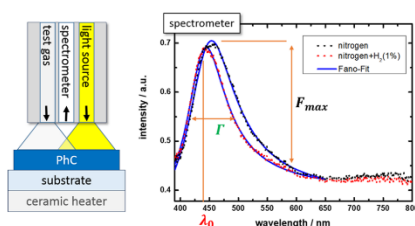


Figure 4. Scheme of the reflection measurement setup with custom built fiber probe (left) for optical H_2 sensing measurements and the typically measured reflectance spectra fitted with Fano resonance model (right; for explanations of the parameters, see Table 1).

methods are given in the [Sensing Mechanism and Modeling](#) section and the [Experimental Section](#), respectively.

Transducer Tests— H_2 Sensing. In general, the H_2 sensing measurements reveal a reversible reflection peak shift to shorter wavelengths and a decrease in reflectance with increasing H_2 concentrations in the test gas (e.g., [Figure 4](#), [Figure 5](#), and [Figure S1](#) and [video](#) in SI).

In the following, the H_2 concentration dependency of the peak shift—as a measure for the gas response of the material—and the influence of different operating temperatures are investigated in more detail.

The WO_3 inverse opal shows an immediate response at all tested temperatures over the H_2 concentration ranging from 0.3% to 10% (e.g., $t_{90} = 0.7$ s for 5% H_2 at 200 °C, [Figure 5](#), top). To determine the mechanisms involved in the sensing processes, the peak shifts in the function of the H_2 concentrations at different operating temperatures are plotted in double-logarithmic scale ([Figure 6](#)).

In the temperature range from 150 to 300 °C, the data points for each temperature lie on a straight line in this log–log plot.

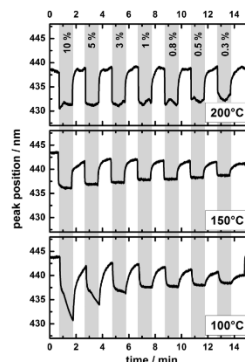


Figure 5. Time evolution and H_2 concentration dependency of the reflectance peak position shift during the H_2 sensing measurements at 100, 150, and 200 °C. The gray boxes indicate the time window for H_2 exposure.

Therefore, the characteristics of the sensing response (i.e., the correlations between the peak shifts and the H_2 concentrations) in this temperature range can be described by a monomial of the type $\lambda = a \cdot c_{\text{H}_2}^k$ where the slope corresponds to the exponent k , with λ , c_{H_2} , and a being the peak position, H_2 concentration, and constant, respectively. A similar characteristic is observed for the chemoresistive sensors based on MOXs. The common interpretation of this characteristic assumes a surface dominated reaction mechanism with the monomial identified as the so-called Freundlich isotherm,²⁹ which describes gaseous adsorption by an empirical parameter k .

For higher operating temperatures ([Figure 6](#), right), the shape of the characteristic changes. We exclude microstructure changes, such as the sintering effect, as the reason for this shape change, since the optical effect is reversible and the different concentrations were not measured in ascending or descending order. This shape change rather indicates that an additional process requiring a higher thermal activation energy starts to dominate the response, which is in good agreement with the reaction studies discussed in the next section.

In addition to the gas concentration related shift, we observed a strong influence of the operating temperature on the initial peak position λ_0 in pure nitrogen (N_2) ([Figure S3](#)). The combined effect of the thermal expansion and the thermochromic change of WO_3 is an anticipated materials science explanation to this observation. However, the thermal expansion of WO_3 (upper limit of the thermal expansion coefficient $\alpha = 12.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ³⁰) will increase the lattice constant of the inverse opals by less than 1 nm for a temperature increase of $\Delta T = 350$ K which will only lead to a shift of $\Delta \lambda_0 \approx 2$ nm to longer wavelengths. This relatively small red-shift does not match the observed pronounced red-shift of about 20 nm from 150 to 500 °C. Furthermore, the refractive index of WO_3 decreases with increasing temperature³¹ which would cause a blue-shift of the peak position to the already small thermal expansion related red-shift compared to the observed red-shift. Therefore, the origin of this behavior is still an open question. We assume this effect is correlated with the variation of the chemisorbed oxygen coverage on the surface of

D

DOI: 10.1021/acssensors.7b00845
ACS Sens. XXXX, XXX, XXX–XXX

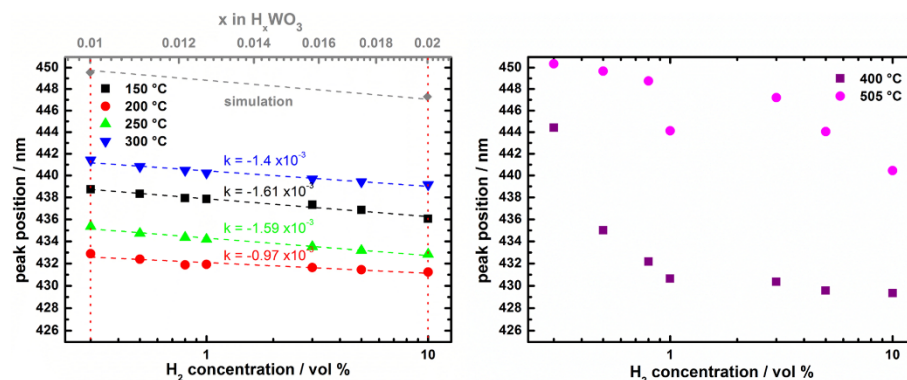


Figure 6. Log-log plot of the sensors characteristics for different H₂ concentrations in N₂ at 150 to 300 °C (left) and at 400 and 505 °C (right); left: k values result from the monomial fit (dotted lines, see text). Upper gray scale and data points result from the optical simulation based on literature refractive index values and represent a rough estimate of the hydrogen content in the WO₃ lattice. The full data set from the simulation is shown in Figure 8. Right: nonlinear curve shape indicates that the data cannot be fitted by a monomial. (Note: The difference between log and linear scaling on the vertical axis is very small since we zoomed in to the region of interest.)

and the number of oxygen vacancies inside WO₃ at different temperatures, which are well-known effects in semiconducting gas sensors. However, further experiments regarding the optical properties of WO₃ in different atmospheres at elevated temperatures are necessary to clarify this question. Here we are not focused on the initial peak position, but rather interested in the gas induced peak shift at each constant operating temperature.

Sensing Mechanism and Modeling. To better understand the complex gas sensing process, we discuss the possible reactions at different stages of the process in two subsections describing (i) the reaction of H₂ with WO₃ and (ii) the back reaction during the H₂ exposure and after the H₂ supply is stopped, respectively. The scheme in Figure 7 shows a generic sensor response signal, and gives an overview of the terminology used.

Reaction. A known reaction between H₂ and WO₃ is the formation of tungsten bronze (H_{*x*}WO₃).³²

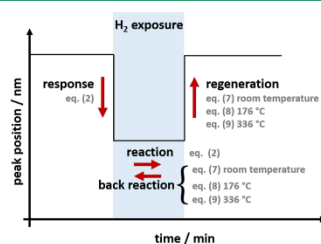
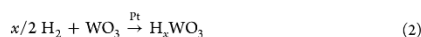


Figure 7. Scheme of a generic sensor response; terminology and numbers of the reaction equations in parentheses describing the mechanism are given.

The optical properties of the H_{*x*}WO₃ correlate with the hydrogen content. This is linked to a change of oxidation state of tungsten in the oxide lattice (from +6 to +5 and +4).³³ An increase in hydrogen content (x) results in a decrease in the refractive index n and an increase in the extinction coefficient k of H_{*x*}WO₃ in the visible range.²⁸ To qualitatively and quantitatively verify the possible formation of the H_{*x*}WO₃, we used the dispersion curves of the optical constants of H_{*x*}WO₃ with different x ²⁸ to simulate the reflection spectra of these inverse opal structures which are used compare with the measured spectra. The results show that an increase of the amount of intercalated hydrogen (the value of x) leads to a shift of the reflection peaks to shorter wavelength and their reflectance decreases (Figure 8).

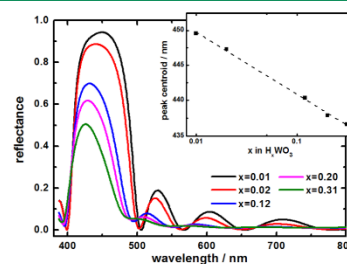


Figure 8. Simulated reflectance spectra of an H_{*x*}WO₃ inverse opal and the peak centroid correlated with the hydrogen share (inset).

This behavior corresponds well with the observed changes of the reflectance spectra of WO₃ inverse opals when exposed to H₂ (Figure 4, right). For quantitative comparison the simulated peak shift is plotted in the function of the amount of intercalated hydrogen to generate a theoretical characteristic of the sensing response comparable to the experimental results

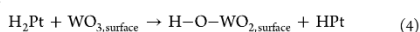
(see inset in Figure 8). To roughly estimate the amount of intercalated hydrogen by a simple graphical analysis, the theoretical characteristic (see Figure 6, dashed line and scale in gray) is then scaled in such a way that its slope matches the experimentally determined values. By this method, the lowest and highest H_2 concentration in the gas phase can be approximately correlated to a hydrogen content in the lattice of $x = 0.01$ and $x = 0.02$, respectively (see Figure 6, red dotted lines). Similar results are also reported for the case of gasochromic WO_3 films without PhC structure.³⁴

The good agreement between the simulated and measured spectra indicates that the formation of H_xWO_3 is indeed able to cause the observed optical response during H_2 sensing by using WO_3 inverse opals. However, the analysis so far omits the reaction kinetics, which will be discussed later. The formation of H_xWO_3 includes four steps:³⁵

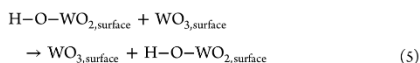
Dissociative chemisorption



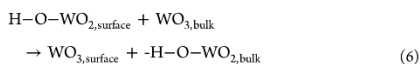
Spillover



Surface diffusion



Bulk diffusion



To test the influence of the Pt catalyst on the H_2 response, the Pt concentration was varied from 50% to 150% relative to the concentration of the samples presented here. Interestingly, this variation did not affect the shape of the characteristic or the sensitivity (data not shown); therefore, the dissociative chemisorption of H_2 at the Pt surface (eq 3) is not supposed to be the rate-determining step.

Calculations based on periodic density functional theory of the H_2 spillover and the formation of H_xWO_3 ³⁵ show that the spillover (eq 4) and the bulk diffusion (eq 6) have relatively low energy barriers, 0.17 eV for the spillover and 0.51–0.11 eV for bulk diffusion, and therefore are not the limiting steps as well. This corresponds with the fact that the intercalation in the presence of Pt catalyst is a fast process with reaction times below 1 s (Figure 5 and ref 10).

However, the same calculations reveal relatively high energy barriers for terminal hydrogen migration to the neighboring terminal oxygen atoms (0.99 eV) and to other terminal oxygen atoms (2.91 eV). This high energy barrier at surface implies that the sensor response and thereby the shape of the characteristics is mostly determined by the surface diffusion of the hydrogen atoms, which agrees well with analysis of our results (Figure 6, left). The limited amount of surface sites and the high energy barrier then result in the shape of the sensor characteristics for temperatures up to 300 °C similar to adsorption dominated chemical sensors.

For higher temperatures, however, a deviation from this surface dominated behavior can be observed (Figure 6, right). One reason might be the production of water above 336 °C (see next section), which catalyzes the surface diffusion³⁵

resulting in a stronger sensor response. The energy increase of the breaking of O–H bond is in this case compensated by an intermediate O–H bond formed with water.³⁵

Back Reaction. The H_2 sensing behavior of the WO_3 inverse opals during and after gas exposure does not only depend on the hydrogen intercalation mechanism proposed before, but is also influenced by the back reactions taking place simultaneously. Therefore, a better understanding of these back reactions is needed to best describe the observed sensing behavior in the different temperature ranges. Here, we conduct a reaction study by means of mass spectroscopy (Figure 9) in combination with the reactions proposed in the literature,³⁶ which enables us to identify three different back reaction mechanisms as follows:

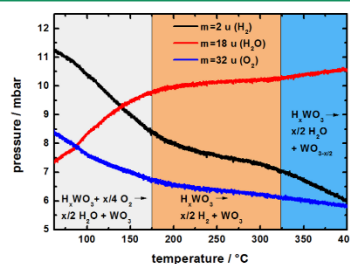
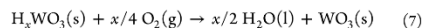
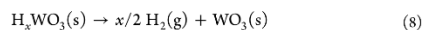


Figure 9. Results of mass spectroscopy reaction study of a WO_3 photonic crystal film in N_2 with 1% H_2 and 0.62% O_2 . Proposed reaction equations for the different temperature ranges (marked by different background colors) are given in the graph.

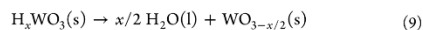
Oxidation



Decomposition



Disproportionation



In the temperature range from room temperature up to ca. 175 °C, a decrease of oxygen (O_2) concentration and an increase of water (H_2O) concentration are observed (Figure 9, gray box). The relative pressure changes (Δp) of the O_2 , H_2 , and H_2O concentrations (see Table 2) reflect the stoichiometry expected from the oxidation reaction (eq 7).

The ratios $\Delta p(H_2)/\Delta p(O_2)$, $\Delta p(H_2)/\Delta p(H_2O)$, and $\Delta p(O_2)/\Delta p(H_2O)$ are close to 2, 1, and 0.5, respectively. (Deviations are due to the precision of the experimental equipment.) The oxidation reaction can explain the behavior of the H_2 sensing measured in N_2 in this temperature regime (e.g., 100 and 150 °C in Figure 5): the peak position at low temperatures does not fully recover back to its initial value of the as-synthesized state. The lack of O_2 in the gas flow prohibits the full regeneration of WO_3 by the oxidation reaction at these relatively low temperatures. (There is only O_2 at residual level due to the open sensing setup.) The peak position only recovers to its initial value after the carrier gas stream is turned

Table 2. Data Analysis of the Reaction Mass Spectrometric Study^a

temperature range	$\Delta p(\text{O}_2)$ [mbar/K]	$\Delta p(\text{H}_2)$ [mbar/K]	$\Delta p(\text{H}_2\text{O})$ [mbar/K]	$\Delta p(\text{H}_2)/\Delta p(\text{O}_2)$	$-\Delta p(\text{H}_2)/\Delta p(\text{H}_2\text{O})$	$-\Delta p(\text{O}_2)/\Delta p(\text{H}_2\text{O})$
90–170 °C	−0.01245	−0.02759	0.02174	2.22	1.27	0.57
200–320 °C	−0.00319	−0.0064	0.00203	2.01	3.15	1.57
330–410 °C	−0.00401	−0.01413	0.00377	3.52	3.75	1.06

^a Δ -values (slopes) are determined by linear regression in the respective temperature range.

off, and the O_2 from the surrounding atmosphere can diffuse to the material (bottom plot in Figure 5).

At higher temperatures between 175 and 325 °C, the O_2 and H_2 concentrations decrease, but with a rate lower (e.g., for H_2 0.0064 mbar/K instead of 0.2759 mbar/K, see Table 2) than that below 175 °C, and the water concentration remains stable (Figure 9, orange box). These changes in the reaction rates suggest that an additional regeneration mechanism, the decomposition reaction (eq 8), takes place in this temperature range. The slower decrease of H_2 concentration in this range can be explained by the production of H_2 in the decomposition reaction. This observed temperature threshold at ca. 175 °C is in good agreement with the theoretically estimated activation temperature of 175 °C for the decomposition of H_xWO_3 based on the reaction enthalpy and the change of entropy during the reaction.³⁶

In contrast to the low temperature case, the peak position can recover back to its initial value even in a N_2 atmosphere (in between H_2 pulses) when the operation temperature is above 175 °C (e.g., top plot in Figure 5, 200 °C). This full regeneration of WO_3 is possible in this case because the decomposition reaction of H_xWO_3 is not limited by the O_2 concentration in the carrier gas.

Above ca. 325 °C (Figure 9, blue box), the H_2O concentration increases and the O_2 concentration decreases slowly. The decrease of the H_2 concentration is more pronounced than that of the last discussed temperature range where the decomposition reaction (eq 8) dominates the back reaction (see Table 2). Again, this temperature threshold at ca. 325 °C is in agreement with the theoretically predicted temperature for the activation of another reaction mechanism: the disproportionation (eq 9) at 336 °C.³⁶ In this reaction, the lattice oxygen in H_xWO_3 reacts with the intercalated hydrogen to form water, which leads to the observed increased H_2O content in the gas stream. No H_2 is produced in this reaction which explains its lower concentration in this temperature range.

The disproportionation of H_xWO_3 creates oxygen vacancies, and thus forms an additional WO_{3-x} phase in the inverse opals. This phase has a smaller refractive index compared to that of WO_3 (e.g., theoretically 2.15 for WO_3 and 2.0 for $\text{WO}_{2.75}$ at 550 nm³⁷). Therefore, this explains the increased sensor response at 400 °C compared to, e.g., the 300 °C measurements as shown in Figure 6. So the impact on the refractive index by disproportionation is supposed to be even stronger than for the pure intercalation discussed before. However, without additional O_2 in the carrier gas supply the effect is irreversible.

To conclude, the results from mass spectroscopy and the sensing measurements can be interpreted by the suggested back reaction mechanisms (eqs 7–9). The observed temperature thresholds to activate different reactions are very close to the theoretical estimates.³⁶ However, please note that at high temperatures a superposition of more than one back reaction mechanism will occur. Therefore, the observed concentration changes such as the continuous decrease of O_2 concentration

from the temperature range of below 175 °C to the range between 175 and 325 °C can be explained by the continued reaction (eq 7) in this temperature range.

The reaction studies we carried out here allow us to reveal the proper conditions for the application of the WO_3 inverse opal layers as H_2 sensors. The optimum H_2 sensing temperature in the absence of O_2 is between 180 and 330 °C. In this temperature range the WO_3 regenerates in the test gas stream by reaction (eq 8), and since no bulk oxygen is involved, the response and regeneration times are short (see Figure 5, top). If the test gas contains O_2 for regeneration, the operating temperatures can be extended at least up to 500 °C, which is the maximum tested here.

Reference Experiment—Significance of Structure Design. To highlight the influence of the PhC structuring on the signal generation, we compare the optical response of the WO_3 inverse opal films (sample) to H_2 to that of the WO_3 films with nonordered macropores with the same dimensions and chemical composition (reference). Since the same chemical composition is used and only the structuring is different between the sample and the reference, all reactions and back reactions we proposed before for the sample will take place for the reference as well. Consequently, the change of n and k of the WO_3 will also occur in the reference which theoretically leads to the change of its reflectance.

As shown by the results of the reference material (see Figure 10, right), its intensity decreases for about 7% (at 800 nm)

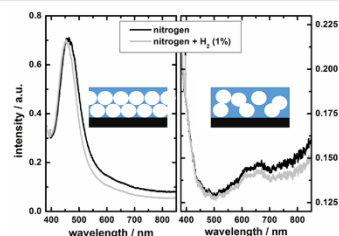


Figure 10. Reflection spectra of the WO_3 PhC structure (left) and typical reflection spectra change of the nonordered macroporous WO_3 (right) before (black) and during (gray) H_2 exposure at 250 °C. Right: the nonordered WO_3 show variations in the intensity over a broad wavelength range. Left: The PhC structure transduces this broadband change to a more pronounced variation in peak position and shape.

when exposed to 1% H_2 . At the same concentration, the reflectance peak position of a WO_3 PhC film shifts 6 nm from 459 to 453 nm.

Even though the percentage signal change of the PhC film is smaller, it exhibits a much higher signal-to-noise-ratio (SNR). For a fair comparison, it has to be mentioned that the SNR of the reflectance measurement can be improved by proper data evaluation as well. However, in principle this signal is prone to

be interfered by the intensity fluctuations of the incident light. As opposed to that, we have shown previously that even a simple setup utilizing two vertically stacked silicon photodiodes as detector allows one to determine the peak shift of a PhC film with high accuracy.³⁸

In addition, the observed response and regeneration times are shorter for the WO₃ PhC film compared to those of the nonordered WO₃ (Figure 11). This difference can be explained

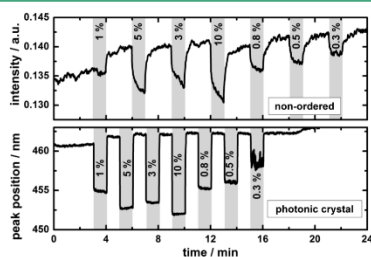


Figure 11. Comparison of the measurement signal of a WO₃ inverse opal (bottom) and a macroporous nonordered reference material (top) at 250 °C during the same H₂ exposures showing different regeneration times.

by the faster diffusion resulting from the more uniform wall thickness distribution and the lower content of thicker pore walls (i.e., higher surface to volume ratio) in the PhC sample (the wall stands for the materials between pores).

Application—Comparison with Different Sensor Types. Compared to the most common H₂ sensors commercially available, namely, the pellistors, the potentiometric electrochemical cells, or the resistance type MOX sensors,³⁹ the optical transducer offers some advantages. The most notable feature is the remote signal read-out. By an optical setup utilizing lenses the reflectance spectra can be measured over some distance. In combination with its high thermal stability and chemical robustness, this feature qualifies the PhC WO₃ for applications in harsh environments (e.g., high temperature, explosive atmosphere, corrosive gases), since no electrical contact is required. In addition, due to the intercalation based mechanism, the nanostructured WO₃ presented here is expected to be inherently selective to hydrogen, which is not true, e.g., for most resistance type semiconducting sensors. It could already be revealed that the signal change for 1% carbon monoxide (CO) is much smaller than for 3000 ppm hydrogen (0.8 nm peak shift compared to 7 nm at 200 °C, respectively). Humidity changes from 20% to 80% do not show measurable influence on the hydrogen signal at an operating temperature of 200 °C. Methane up to 1% does not change the peak position of the photonic crystal measurable at 200 °C. More features relevant for the different sensor types for comparison are shown in Table S2.

CONCLUSION

The optical transducer presented here for gases based on PhCs offers some preminent advantages compared to other chemical sensors such as semiconducting gas sensors. Most prominent is the remote signal read-out of the active layer, which allows its application in harsh environments; the limiting parameters, such as the thermal stability, are determined by the properties

of the sensing layer, but not of packaging technology. Because of the distinct reflection peaks of the PhCs, absolute measurements of the peak positions allow the determination of the gas response with high accuracy even with simple measurement setups. As opposed to that, typical gasochromic sensors rely on transmission or reflection measurements whose signal can be strongly interfered by the fluctuations of light intensity in the optical path. Furthermore, the PhC structure induced optical properties allows the self-test function of the structural stability of the sensing layer.

In addition to the remote signal read-out, new properties (e.g., intercalation target species) can be applied to increase selectivity, as is demonstrated here using Pt doped WO₃ inverse opals for H₂ sensing in the concentration range of 3000 ppm to 10% in N₂ atmosphere. By temperature resolved reaction studies in the range from room temperature to 500 °C as well as characterization of gas response under different operating conditions, we present a model of the sensing mechanism. The fast response ($t_{90} < 1$ s) and regeneration can be explained by the hydrogen intercalation (H₂/WO₃) and the three temperature dependent regeneration mechanisms causing changes in the n and k of the WO₃. The optical simulations as well as the literature results qualitatively and quantitatively support this assumption. For operation in O₂ free conditions the optimum working temperature is in between 180 and 330 °C. In this range no O₂ is required for the regeneration of the WO₃. Below this temperature range small amounts of O₂ are required for regeneration. Above 330 °C oxygen from the WO₃ crystal lattice takes part in the regeneration of the sensor and limits the operation time. Except for this limitation, H₂ sensing with this setup is possible from room temperature up to minimum of 500 °C (in this study limited by the utilized fiber probe and the glass-transition temperature of the glass substrate).

The approach we presented here is not limited to the WO₃/H₂ system. Further studies will apply this new optical transducer concept on other MOX typically used for chemical gas sensing to broaden the range of possible target gases. This concept of using PhCs as optical transducer to read out the electronic property change of MOX can also be generalized to other sensing fields (e.g., temperature).

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acssensors.7b00845.

Further H₂ measurements at different temperatures, mass spectroscopy results with a lower oxygen concentration, the temperature dependence of the tungsten oxide inverse opal peak position in N₂, comparison of different sensor types (PDF)

Video of color change during H₂ exposure (MPG)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: Thorsten.Wagner@uni-paderborn.de.

ORCID

Thorsten Wagner: 0000-0002-4014-0185

Notes

The authors declare no competing financial interest.

H

DOI: 10.1021/acssensors.7b00845
ACS Sens. XXXX, XXX, XXX–XXX

■ ACKNOWLEDGMENTS

We thank the Federal Ministry of Education and Research (BMBF, 13N12969) for financial support. Thanks to Grant Strachan for preparing several hundreds of tungsten oxide films for the PXRD measurement with a proper signal-to-noise-ratio.

■ REFERENCES

- (1) Sun, Y.-F.; Liu, S.-B.; Meng, F.-L.; Liu, J.-Y.; Jin, Z.; Kong, L.-T.; Liu, J.-H. Metal Oxide Nanostructures and Their Gas Sensing Properties: A Review. *Sensors* **2012**, *12*, 2610–2631.
- (2) Williams, D. E. Semiconducting oxides as gas-sensitive resistors. *Sens. Actuators, B* **1999**, *57*, 1–16.
- (3) Chiorino, A.; Ghiotti, G.; Prinetto, F.; Carotta, M. C.; Martinelli, G.; Merli, M. Characterization of SnO₂-based gas sensors. A spectroscopic and electrical study of thick films from commercial and laboratory-prepared samples. *Sens. Actuators, B* **1997**, *44*, 474–482.
- (4) Emiroglu, S.; Bärsan, N.; Weimar, U.; Hoffmann, V. In situ diffuse reflectance infrared spectroscopy study of CO adsorption on SnO₂. *Thin Solid Films* **2001**, *391*, 176–185.
- (5) Bastuck, M.; Puglisi, D.; Huotari, J.; Sauerwald, T.; Lappalainen, J.; Lloyd Spetz, A.; Andersson, M.; Schütze, A. Exploring the selectivity of WO₃ with iridium catalyst in an ethanol/naphthalene mixture using multivariate statistics. *Thin Solid Films* **2016**, *618*, 263–270.
- (6) Wagner, T.; Krotzky, S.; Weiß, A.; Sauerwald, T.; Kohl, C.-D.; Roggenbuck, J.; Tiemann, M. A High Temperature Capacitive Humidity Sensor Based on Mesoporous Silica. *Sensors* **2011**, *11* (3), 3135–3144.
- (7) Schüller, M.; Walter, J.; Sauerwald, T.; Schütze, A. In *Lecture Notes on Impedance Spectroscopy*, Kanoun, O., Ed.; Taylor & Francis: London, 2015; pp 111–122.
- (8) Leiter, F.; Alves, H.; Pfisterer, D.; Romanov, N. G.; Hofmann, D. M.; Meyer, B. K. Oxygen vacancies in ZnO. *Phys. B* **2003**, *340*, 201–204.
- (9) Maensiri, S.; Laokul, P.; Promarak, V. Synthesis and optical properties of nanocrystalline ZnO powders by a simple method using zinc acetate dihydrate and poly(vinyl pyrrolidone). *J. Cryst. Growth* **2006**, *289*, 102–106.
- (10) Hsu, C.-H.; Chang, C.-C.; Tseng, C.-M.; Chan, C.-C.; Chao, W.-H.; Wu, Y.-R.; Wen, M.-H.; Hsieh, Y.-T.; Wang, Y.-C.; Chen, C.-L.; Wang, M.-J.; Wu, M.-K. An ultra-fast response gasochromic device for hydrogen gas detection. *Sens. Actuators, B* **2013**, *186*, 193–198.
- (11) Fano, U. Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts. *Phys. Rev.* **1961**, *124*, 1866–1878.
- (12) Rybin, M.; Khanikaev, A.; Inoue, M.; Samusev, K.; Steel, M.; Yushin, G.; Limonov, M. Fano Resonance between Mie and Bragg Scattering in Photonic Crystals. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 023901.
- (13) Galli, M.; Portalupi, S. L.; Belotti, M.; Andreani, L. C.; O’Faolain, L.; Krauss, T. F. Light scattering and Fano resonances in high-Q photonic crystal nanocavities. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 071101.
- (14) Joannopoulos, J. D.; Johnson, S. G.; Winn, J. N.; Meade, R. D. *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light*, 2nd ed.; Princeton University Press: Princeton, 2008.
- (15) Marlow, F.; Muldarisnur; Sharifi, P.; Brinkmann, R.; Mendive, C. Opals: Status and Prospects. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 6212–6233.
- (16) Stein, A.; Li, F.; Denny, N. R. Morphological Control in Colloidal Crystal Templating of Inverse Opals, Hierarchical Structures, and Shaped Particles. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 649–666.
- (17) Amrehn, S.; Berghoff, D.; Nikitin, A.; Reichelt, M.; Wu, X.; Meier, T.; Wagner, T. Indium Oxide Inverse Opal Films synthesized by Structure Replication Method. *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*. **2016**, *19*, 55–63.
- (18) Hatton, B.; Mishchenko, L.; Davis, S.; Sandhage, K. H.; Aizenberg, J. Assembly of large-area, highly ordered, crack-free inverse opal films. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2010**, *107*, 10354–10359.
- (19) Míguez, H.; Meseguer, F.; López, C.; López-Tejeda, F.; Sánchez-Dehesa, J. Synthesis and Photonic Bandgap Characterization of Polymer Inverse Opals. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 393–396.
- (20) Amrehn, S.; Wu, X.; Wagner, T. High-temperature stable indium oxide photonic crystals: transducer material for optical and resistive gas sensing. *J. Sens. Syst.* **2016**, *5*, 179–185.
- (21) Amrehn, S.; Wu, X.; Schumacher, C.; Wagner, T. Photonic crystal-based fluid sensors: Toward practical application. *Phys. Status Solidi A* **2015**, *212*, 1266–1272.
- (22) Blanford, C. F.; Schrodin, R. C.; Al-Daous, M.; Stein, A. Tuning Solvent-Dependent Color Changes of Three-Dimensionally Ordered Macroporous (3DOM) Materials Through Compositional and Geometric Modifications. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 26–29.
- (23) Xie, Z.; Xu, H.; Rong, F.; Sun, L.; Zhang, S.; Gu, Z.-Z. Hydrogen activity tuning of Pt-doped WO₃ photonic crystal. *Thin Solid Films* **2012**, *520*, 4063–4067.
- (24) Alexeev, V. L.; Das, S.; Finegold, D. N.; Asher, S. A. Photonic Crystal Glucose-Sensing Material for Noninvasive Monitoring of Glucose in Tear Fluid. *Clin. Chem.* **2004**, *50*, 2353–2360.
- (25) Shin, J.; Braun, P. V.; Lee, W. Fast response photonic crystal pH sensor based on templated photo-polymerized hydrogel inverse opal. *Sens. Actuators, B* **2010**, *150*, 183–190.
- (26) Egen, M.; Zentel, R. Surfactant-Free Emulsion Polymerization of Various Methacrylates: Towards Monodisperse Colloids for Polymer Opals. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 1479–1488.
- (27) CST Microwave Studio, <https://www.cst.com>.
- (28) Yamada, Y.; Tajima, K.; Bao, S.; Okada, M.; Yoshimura, K.; Roos, A. Optical properties of tungsten oxide thin films with protons intercalated during sputtering. *J. Appl. Phys.* **2008**, *103*, 063508.
- (29) Freundlich, H. Of the adsorption of gases. Section II. Kinetics and energetics of gas adsorption. Introductory paper to section II. *Trans. Faraday Soc.* **1932**, *28*, 195–201.
- (30) Takamori, T. Thermal Expansion Characteristics of Polycrystalline Tungsten Oxides. *J. Am. Ceram. Soc.* **1964**, *47*, 534–535.
- (31) Miyake, K.; Kaneko, H.; Sano, M.; Suedomi, N. Physical and electrochromic properties of the amorphous and crystalline tungsten oxide thick films prepared under reducing atmosphere. *J. Appl. Phys.* **1984**, *55*, 2747–2753.
- (32) Wiseman, P. J.; Dickens, P. G. The crystal structure of cubic hydrogen tungsten bronze. *J. Solid State Chem.* **1973**, *6*, 374–377.
- (33) Castillero, P.; Rico-Gavira, V.; López-Santos, C.; Barranco, A.; Pérez-Dieste, V.; Escudero, C.; Espinós, J. P.; González-Elípe, A. R. Formation of Subsurface W5+ Species in Gasochromic Pt/WO₃ Thin Films Exposed to Hydrogen. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 15719–15727.
- (34) Green, M.; Hussain, Z. Optical properties of dilute hydrogen tungsten bronze thin films. *J. Appl. Phys.* **1991**, *69*, 7788–7796.
- (35) Xi, Y.; Zhang, Q.; Cheng, H. Mechanism of Hydrogen Spillover on WO₃(001) and Formation of HxWO₃ (x = 0.125, 0.25, 0.375, and 0.5). *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 494–501.
- (36) Dickens, P. G.; Moore, J. H.; Neild, D. J. Thermochemistry of hydrogen tungsten bronze phases HxWO₃. *J. Solid State Chem.* **1973**, *7*, 241–244.
- (37) Mehmood, F.; Pachter, R.; Murphy, N. R.; Johnson, W. E.; Ramana, C. V. Ramana Effect of oxygen vacancies on the electronic and optical properties of tungsten oxide from first principles calculations. *J. Appl. Phys.* **2016**, *120*, 233105.
- (38) Wuchrer, R.; Amrehn, S.; Liu, L.; Wagner, T.; Härtling, T. A compact readout platform for spectral-optical sensors. *J. Sens. Syst.* **2016**, *5*, 157–163.
- (39) Hübner, T.; Boon-Brett, L.; Black, G.; Banach, U. Hydrogen sensors – A review. *Sens. Actuators, B* **2011**, *157*, 329–352.

8. Tungsten Oxide Photonic Crystals as Optical Transducer for Gas Sensing

8. Tungsten Oxide Photonic Crystals as Optical Transducer for Gas Sensing

Supporting Information for

Tungsten Oxide Photonic Crystals as Optical Transducer for Gas Sensing

*Sabrina Amrehn, Xia Wu, Thorsten Wagner**

Paderborn University, Warburger Straße 100, 33098 Paderborn, Germany
E-mail: thorsten.wagner@uni-paderborn.de

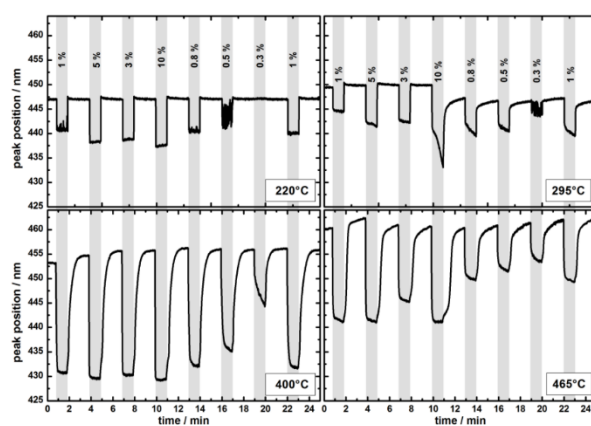


Figure S 1. H₂ concentration dependence of the reflectance peak position shift during the H₂ sensing using WO₃ inverse opals at different temperatures.

8. Tungsten Oxide Photonic Crystals as Optical Transducer for Gas Sensing

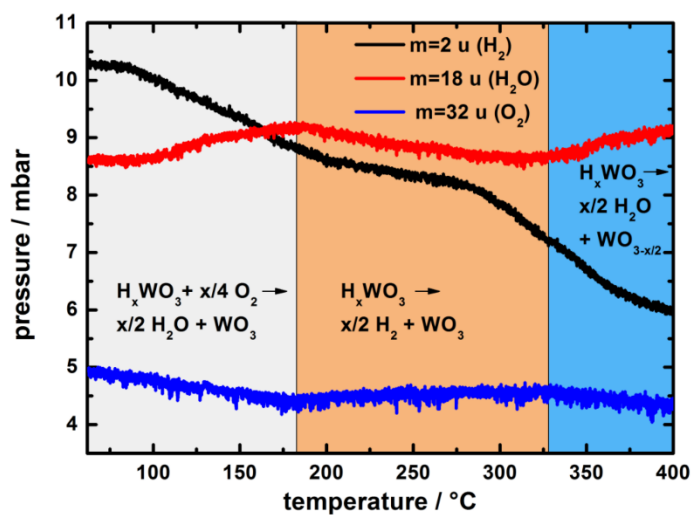


Figure S 2. Mass spectroscopy measurement of a WO_3 inverse opal film in N_2 with 1 % H_2 and ca. 0.45 % O_2 with a heating ramp of 8 °C/min.

8. Tungsten Oxide Photonic Crystals as Optical Transducer for Gas Sensing

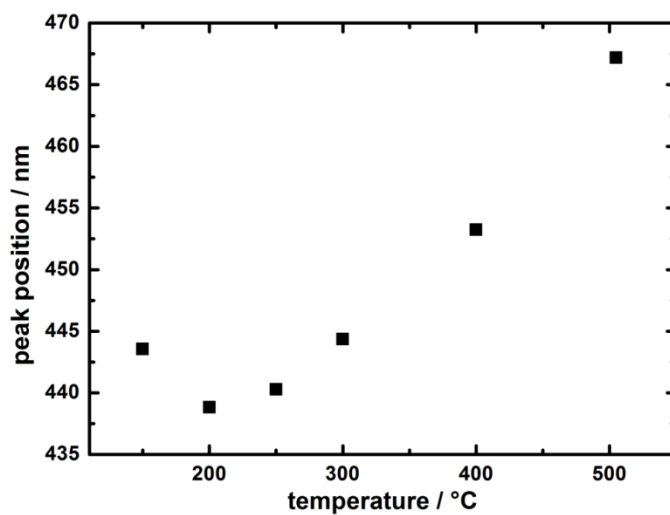


Figure S 3. Temperature dependence of the reflectance peak position of a WO₃ inverse opal film in N₂.

Table S 1. Data analysis of the reaction mass spectrometric study for low O₂ concentration: Δ -values (slopes) are determined by linear regression in the respective temperature range.

temperature range	$\Delta p(\text{O}_2)$ [mbar / K]	$\Delta p(\text{H}_2)$ [mbar / K]	$\Delta p(\text{H}_2\text{O})$ [mbar / K]	$\Delta p(\text{H}_2)/\Delta p(\text{O}_2)$	$-\Delta p(\text{H}_2)/\Delta p(\text{H}_2\text{O})$	$-\Delta p(\text{O}_2)/\Delta p(\text{H}_2\text{O})$
90 °C – 170 °C	-0.00455	-0.01446	0.00775	3.18	1.87	0.59
200 °C – 320 °C	-0.000802	-0.00526	0.00474	-6.56	-1.11	0.17
330 °C – 410 °C	-0.00227	-0.02277	0.00616	10.03	3.70	0.37

8. Tungsten Oxide Photonic Crystals as Optical Transducer for Gas Sensing

Table S 2. Comparison of different H₂ sensor types

	pellistor	potentiometric electrochemic cell	metal oxide sensors	photonic sensor
Concentration range	Up to 4 %	10 ppm – 100 %	10 ppm – 2 %	Minimum 3000 ppm – 10 %
Temperature range	-20-70 °C	Up to 1300 °C	180-650 °C	Room temperature up to minimum 505 °C
Other limitations	5-10 % O ₂ are required Cross sensitivity to other oxidizing gases	Measurement in N ₂ Logarithmic dependency Cross sensitivity	O ₂ is required Cross sensitivity	