

**Kupferoxid-Modellsysteme zur
Untersuchung von
perkulations-basierter H₂S-Detektion**
Copper oxide model systems for optimization of
percolation based H₂S sensors



Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades:
„Doctor rerum naturalium“
(Dr. rer. Nat.)

eingereicht am Fachbereich
Biologie und Chemie
der

Justus-Liebig-Universität Gießen von
Christoph Matthias Seitz
geboren den 31.08.1988 in Eschwege

Gießen den 27. Juli 2018

*„Der Spaß fängt erst dann an, wenn man die
Regeln kennt. Im Universum aber sind wir
momentan noch dabei, die Spielanleitung zu lesen.“*

Richard Feynman

Ich erkläre:

Ich habe die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Ich stimme einer evtl. Überprüfung meiner Dissertation durch eine Antiplagiat-Software zu. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

27.07.2018,

Datum,

Unterschrift

1. Gutachter: Prof. Dr. Bernd M. Smarsly
2. Gutachter: Dr. Roland Marschall

Danksagung

Am Ende steht nur mein Name auf der Arbeit, obwohl diese Arbeit nicht entstanden wäre, wenn ich nicht die Hilfe und Unterstützung von so vielen Personen gehabt hätte. Diesen möchte ich gleich zu Beginn meinen Dank aussprechen.

Zuerst möchte ich Prof. Dr. Bernd M. Smarsly danken, dass er mich seit nun acht Jahren tatkräftig in meinem wissenschaftlichen Werdegang unterstützt und mir ermöglichte, meine Promotion und viele spannende Projekte in seiner Arbeitsgruppe durchzuführen.

Dr. Roland Marschall gilt mein Dank für seine tatkräftige Unterstützung, stets hilfreichen Ratschläge und die Begutachtung dieser Arbeit.

Prof. Dr. Peter Klar möchte ich danken, dass wir, hauptsächlich Studenten in meinem Auftrag, in seiner Arbeitsgruppe Synthesen und Analysen durchführen durften. Dabei gilt mein Dank auch den jeweiligen Ansprechpartnern Dr. Angelika Polity und Dr. Thorsten Henning.

„Meine“ Studenten Sebastian Werner, Enriko Lankau, Christian Kandzia und Marius Müller unterstützen mich in all meinen Ideen und Experimenten, weshalb auch ihnen ein besonderer Dank gilt.

Dr. Jörg Hennemann und Dr. Stefanie Russ brachten mir die Gassensorik an Kupferoxiden sowie die Aspekte der Perkolations-Theorie näher. Mit Dr. Thorsten Wagner und Andrej Paul von der Universität Paderborn sowie Carsten Supply von der Sewerin GmbH in Gütersloh, arbeitete ich am Projekt der CuO-Sensoren. Vielen Dank für die freundlichen und konstruktiven Treffen und Telefonate.

Für die internationalen Zusammenarbeit an spannenden und lehrreichen Projekten möchte ich Dr. Igor Djerdj von der Universität Osijek, Kroatien und Prof. Dr. Silvia Gross von der Universität Padua, Italien danken.

Ebenfalls möchte ich mich herzlich bei den Personen bedanken, die mich durch Datenaquise und -auswertung in diesem Projekt unterstützt haben:

- Sebastian Werner für die Nanofasersonthese und gute Zusammenarbeit in der Gas-Sensorik
- Pascal Cop, für die gute Cop-eration bei den ToF-SIMS-Messungen
- Dr. Thomas Leichtweiß, Dr. Joachim Sann und Felix Walter bei den XPS-Messungen
- Ralph Henning bei den Hall-Messungen
- der feinmechanischen Werkstatt, die alle Aufbauten real werden ließen

Den indirekten Beitrag der Kaffee-Runden und Feierabend-Besprechungen darf man auf keinen Fall vergessen, was dafür sorgte, dass man auch mal etwas länger an der Uni blieb. Danke an Pascal, Cop, Roland, Sebastian, Tobi, Rüdiger, Kristin, Turke & Blößer, Giuli, Ralph, Rafael, Julia und Maren.

Des Weiteren möchte ich der Arbeitsgruppe und dem gesamten Institut für die freundliche und hilfsbereite Arbeitsatmosphäre danken.

Meinen Korrekturlesern danke ich für Durchsicht dieser Arbeit. Ich hoffe, es war nicht zu anstrengend.

Zum Schluss möchte ich noch meinen ganz besonderen Dank an meine Familie richten: Danke, dass Ihr mich in Allem unterstützt und ich mich immer auf Euch verlassen kann.

Angie, vielen Dank, dass Du immer zu mir hältst und mir auch bei Schreibblockaden immer Mut zugeredet hast und natürlich ... für Alles.

Abkürzungsverzeichnis

Variablen	Einheit	
A_c	mol	Dosis
A_H	$\text{m}^3 \text{C}^{-1}$	Hall-Konstante
α	cm^{-1}	optischer Absorptionskoeffizient
b	m	Breite
B	T	magnetisches Feld
c	mol L^{-3}	Konzentration
D	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Diffusionskonstante
d	m	Dicke
e	C	Elementarladung
E	V	elektrisches Feld
E_{CB}	eV	Energie des Leitungsbandes (<i>engl.: conduction band</i>)
E_{VB}	eV	Energie des Valenzbandes (<i>engl.: valence band</i>)
E_G	eV	optische Bandlücke eines Halbleiters
E_B	eV	Bindungsenergie von Elektronen in der XPS-Messung
E_{kin}	eV	kinetische Energie der Elektronen in der XPS-Messung
$\epsilon(\omega)$		dielektrische Funktion eines Halbleiters
$f_{\text{syn.}}(\text{H}_2\text{S})$	sccm $10^{-6} \text{m}^3 \text{min}^{-1}$	/ Flussrate von H_2S in der Sputter-Synthese
F_E	N	elektrische Kraft
F_L	N	Lorentz-Kraft
G	S	elektrischer Leitwert
I	A	elektrischer Strom
λ	nm	Wellenlänge des Lichtes
m_n^*	kg	effektive Masse einer Elementarladung im Festkörper
μ_x	s kg^{-1}	Ladungsträgerbeweglichkeit der Spezies x
μ_{Perc}		kritischer Exponent im Perkolationsmodell
n	cm^{-3}	Ladungsträgerkonzentration
\tilde{n}		komplexer Brechungsindex
ω	s^{-2}	Schwingungsfrequenz eines Photons
Ω	s^{-2}	Schwingungsfrequenz eines Phonons
p	bar	Druck

Φ	eV	Austrittsarbeit
R		Reflexion
R_x	Ω	Widerstand von x
t	s	Zeit
T	$^{\circ}\text{C}$	Temperatur
τ	s	Relaxationszeit
Σ	-	Streuquerschnitt
σ	Ωcm	elektrische Leitfähigkeit
U	V	Spannung
U_H	V	Heizspannung bei der Gassensorik-Messung
U_{Hall}	V	Hall-Spannung
v	m s^{-1}	Geschwindigkeit
x	m	Distanz
Z	Ω	Impedanz
Δ_{lin}		quadratische Abweichung von einer Ausgleichsgeraden

Methoden

AFM	Raster-Kraft-Mikroskopie (<i>engl.: atomic force microscopy</i>)
EDX	energiedispersive Röntgenanalyse(<i>engl.: energy dispersive X-ray analysis</i>)
bcc	volumen zentrierte Kugelpackung (<i>engl.: body centered cubic</i>)
fcc	kubisch dichteste Kugelpackung (<i>engl.: face centered cubic</i>)
PVD	thermische Vakuum-Deposition (<i>engl.: physical vapor deposition</i>)
REM	R asterelektronen m ikroskop
SAED	Elektronenbeugung (<i>engl.: selected area electron diffraction</i>)
SE	Sekundärelektronen
SERS	oberflächenverstärkte Raman-Streuung (<i>engl.: surface-enhanced-raman-scattering</i>)
TERS	spitzenverstärkte Raman-Streuung(<i>engl.: tip-enhanced-raman-scattering</i>)
TEM	T ransmissions- E lektronen m ikroskopie
UV/vis	UV- und sichtbares(<i>engl.: visible</i>) Licht

XPS	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (<i>engl.</i> : X -ray p hotoelectron s pectroscopy)
XRD	Röntgenbeugung (<i>engl.</i> : X -ray D iffraction)

Proben

<i>Lit</i>	l ithographisch strukturierte CuO-Proben
<i>NF</i>	CuO- N anofasern hergestellt durch Elektrosponnen
<i>SP</i>	durch RF- S puttern hergestellte Proben
<i>Ox</i>	durch O xidation von Cu hergestellte CuO-Proben
<i>var</i>	Proben mit v ariabel synthetisierten Schwefel- Gehalt
<i>exp</i>	unter Messbedingungen e xponierte Proben

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
1.1	Motivation	3
1.2	Zielsetzung	4
2	Grundlagen	5
2.1	Materialien	5
2.1.1	Kupferoxide	5
2.1.2	Kupfersulfide	7
2.1.3	Nanofasern als Sensormaterialien	9
2.2	Methoden zur Detektion von H ₂ S	10
2.3	Halbleiter-Grenzflächen	13
2.3.1	Leitfähigkeit in Halbleitern	15
2.3.2	Gassensorik an Halbleitern	16
2.3.3	Dosimetrie	17
2.4	Perkolations-Theorie	19
2.4.1	Perkolations-Theorie realer Sensoren	22
2.4.2	Perkolations-Verhalten bei CuO-Sensoren	23
2.4.3	Perkolations-basierte Detektion von H ₂ S	25
2.5	Analysemethoden	27
2.5.1	Hall-Effekt-Messungen	27
2.5.2	Raman-Moden von Kupferoxiden und -sulfiden	28
2.5.3	Optische Eigenschaften	31
2.5.4	ToF-SIMS	35
2.5.5	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)	36
2.5.6	Sputter-Effekte	39
3	Experimentalteil	41
3.1	Synthese	41
3.1.1	Chemikalien	41
3.1.2	Herstellung von CuO-Dünnschichten durch thermische Oxidation	41

3.1.3	Lithographische Strukturen	42
3.1.4	Sputter-Deposition von CuO_xS_y -Dünnschichten	42
3.1.5	Nanofasern durch Elektrosponnen	43
3.2	Charakterisierung	44
3.2.1	Instrumente	44
3.2.2	Datenaquise	48
3.3	Gassensorik	49
3.3.1	Gasmisch-Einheit	49
3.3.2	Dünnschicht-Expositions-Messung	49
3.3.3	Aufbau zur <i>in-situ</i> -Messung von Dünnschichtproben	50
3.3.4	Nanofaser-Messungen	50
3.4	Neue Gasmess-Apparatur	51
3.5	<i>In-Situ</i> -Aufbauten	52
3.5.1	Reflektometrie	52
3.5.2	Ellipsometrie	53
4	Dünnschichten	55
4.1	Sputter-deponierte Dünnschichten	56
4.1.1	REM	56
4.1.2	ToF-SIMS	59
4.1.3	XPS	64
4.1.4	XRD	71
4.1.5	Raman-Spektroskopie	73
4.1.6	Strukturbildung nach H_2S -Exposition	76
4.1.7	Optische Absorptionspektroskopie	79
4.1.8	Gas-Sensorik	81
4.1.9	<i>U-I</i> -Kennlinien	86
4.1.10	Impedanz-Spektroskopie	87
4.1.11	Zusammenfassung: Sputter-deponierte Dünnschichten	89
4.2	Dünnschichten durch thermische Oxidation	91
4.2.1	REM	91
4.2.2	Gasmessungen	92
4.2.3	ToF-SIMS	94
4.2.4	XRD	95
4.2.5	XPS	97
4.2.6	Impedanz-Spektroskopie	100
4.2.7	Hall-Effekt-Messungen	101
4.2.8	Raman-Spektroskopie	103
4.2.9	EDX-Messungen	105
4.2.10	AFM-Messungen	107

4.2.11	<i>U-I</i> -Kennlinien	109
4.2.12	Einfluss der Gaszusammensetzung	110
4.2.13	Temperaturabhängigkeit der Reaktion	112
4.2.14	<i>In-situ</i> -Reflektometrie	113
4.2.15	<i>In-situ</i> -Ellipsometrie	116
4.2.16	Zusammenfassung: Dünnschichten durch thermische Oxidation	117
4.3	Vergleichbarkeit von PVD- und sputter-deponierten Dünnschichten	119
5	Nanostrukturen	123
5.1	Lithographisch strukturierte Filme	123
5.1.1	REM und EDX-Messungen an den umgesetzten Strukturen	124
5.1.2	Einfluss des Aspektverhältnisses	126
5.1.3	ToF-SIMS	129
5.2	Nanofasern	131
5.2.1	REM	131
5.2.2	Röntgenbeugung an Sensoren	133
5.2.3	TEM-Messungen an exponierten Nanofasern	134
5.2.4	Gas-Messungen	135
5.2.5	EDX-Analyse	139
5.2.6	Spannungsabhängiger Widerstand	139
5.3	Zusammenfassung: Nanostrukturen	142
6	Fazit und Ausblick	145
7	Anhang	163
7.1	Publikationsliste	163
7.2	Neuer Messaufbau	164
7.3	Neue MFC-Controller	166
7.4	Arduino-Temperaturlogger	169
7.5	Zusätzliche Abbildungen	169

Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Detektion von Schwefelwasserstoff (H_2S) mittels Kupferoxid (CuO)-Strukturen. Die große Selektivität von CuO zur Detektion von H_2S zeigte in verschiedenen Arbeiten, dass es unter Exposition einer gewissen Dosis H_2S einen Leitwertsprung von mehr als vier Größenordnungen vollführt, weil in einer spezifischen Reaktion halbleitendes CuO zu metallisch leitendem Kupfersulfid (CuS) reagiert. Dieser Sprung wird mit einem Perkulations-Modell beschrieben und als digitales Signal genutzt. Die Zeit bis zum Erreichen dieses Sprungs gibt Information über die durchschnittlich vorliegende Konzentration.

Im Fokus dieser Arbeit steht die Aufklärung der Phasen, welche bei diesem Leitwertsprung beteiligt sind, sowie die Synthese von Modellsystemen. Diese wurden in Form von 100 nm dicken Dünnschichten durch Resonanzfrequenz-Magnetron-Sputtern auf Saphir abgeschieden. Durch die Verwendung von H_2S in der Synthesekammer ist es möglich, Schwefel in die Dünnschichten einzubauen. Die Zusammensetzung der Schichten wurde mit Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (*engl.: X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS), Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (*time of flight secondary ion mass spectrometry*, ToF-SIMS) und Röntgen-Beugung (*engl.: X-ray diffraction*, XRD) untersucht. Diese Proben werden mit Dünnschichten verglichen, welche unter realen Messbedingungen H_2S ausgesetzt wurden. Es zeigt sich, dass die Zusammensetzung von synthetisierten und exponierten Dünnschichten übereinstimmen.

In einer weiteren Reihe wurden CuO -Dünnschichten durch thermische Oxidation von Cu hergestellt. Diese Dünnschichten verhalten sich ähnlich zu den sputter-deponierten Dünnschichten, weisen aber ein Wachstum separater CuS -Partikel auf der Oberfläche auf, obwohl der Leitwert der Dünnschicht schon den des CuS erreicht. Aufgrund dieser Beobachtungen wurde das Modell der Umsetzung einer CuO -Dünnschicht, wie es Henne-*mann et al.* [1] dargestellt haben, verfeinert. Diese Arbeit zeigt, dass die CuS -Partikel Ladungsträger in das CuO injizieren, und dass die Wahl des Kontaktmaterials entscheidend für die Sensorfunktion ist.

Im zweiten Teil steht die Untersuchung des Struktureinflusses auf die Sensoreigenschaften im Mittelpunkt. Dafür wurden lithographisch strukturierte Dünnschichten und elektrogesponnene Nanofasern hergestellt und unter realen Bedingungen exponiert. Für alle Strukturen kann das gleiche Perkulations-Modell angenommen werden. Mit den Nanofasern war es erstmals möglich einen H_2S -Sensor aus reinen CuO -Nanofasern für 560 Zyklen zu verwenden. Des Weiteren wird gezeigt, dass nur die Porosität des CuO für die Funktion des Sensors erforderlich ist.

Abstract

This work is focused on the detection of hydrogen sulfide (H_2S) by copper oxide (CuO) structures. The exposition of CuO to a certain dose of H_2S results in a change of conductance over four orders of magnitude due to the specific reaction of semiconducting CuO with H_2S to metallically conductive CuS . This reaction can be used as highly selective sensor mechanism which exhibits a digital on/off signal. Measuring the time until the conductance jump occurs enables the determination of an average concentration.

This thesis concentrates on determining phases contributing to the conductance jump as well as the synthesis of model systems. Therefore, 100 nm thin films were deposited on sapphire by resonant magnetron sputtering. Adding H_2S to the sputter gas enables the incorporation of sulfide into the film. The composition of these films was examined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), time of flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS) and X-ray diffraction (XRD). Those synthesized samples showed to be comparable to samples which were exposed to H_2S under real conditions. In a third series CuO thin films were synthesized by thermal oxidation of Cu films, which exhibiting similar behavior to H_2S . CuS particles are obtained on the surface. Even after the conductance reaches the value of CuS they remain separated. Due to that findings, the model for the conversion of CuO thin films under H_2S proposed by Hennemann *et al.* [1] is refined. This work shows that CuS particles inject charge carriers into the CuO film. Furthermore, the choice of contact material reveals to be crucial for a reliable operation of the sensor.

Additionally, this work examines the influence of structure on H_2S sensing properties. For that, lithographically structured thin CuO films and electro spun CuO nanofibers were synthesized and exposed under real measurement conditions. The behavior of all structures is described by the two-dimensional percolation effect. With these findings, a pure CuO nanofiber based sensor was prepared which exhibited percolation based behavior for over 560 cycles indicating that just porosity is crucial to build a reliable and long term stable H_2S sensor.

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Motivation

Schwefelwasserstoff (H_2S) ist allseits bekannt, da es entsteht, wenn organische Materie verrottet, und wird mit dem Geruch nach faulen Eiern assoziiert. Der unangenehme Geruch ist jedoch nur ein geringes Problem, gravierender sind die Auswirkungen auf Menschen und Maschinen in größerer Konzentration. Für Menschen wirkt H_2S in größeren Konzentrationen toxisch. So werden bereits ab 100 ppm die Geruchsrezeptoren betäubt, wodurch die Gefahr entsteht, dass größere Konzentrationen nicht wahrgenommen werden. Diese führen ab 500 ppm zur Ohnmacht und über 2000 ppm zum Atemstillstand innerhalb weniger Atemzüge.[2, 3] Des Weiteren ist die Detektion von geringen Dosen wichtig, weil sie zum einen auf einen Verwesungsprozess hindeuten und damit zur Kontrolle von frischen Lebensmitteln genutzt werden können. Aber auch bei Inkontinenz im Alter liegt ein mögliches Anwendungsgebiet, weil die betroffenen Personen den Geruch oft nicht wahrnehmen. Daher könnte ein tragbares Gerät als persönlicher Alarm dienen und der Person unangenehme Situationen ersparen.

In Maschinen wirkt H_2S besonders korrosiv, weil es zum einen mit vielen Metallen reagiert und zum anderen in Verbrennungsprozessen zu Schwefeloxiden oxidiert wird, welche dann in Kombination mit Wasser ätzende Schwefelsäure bilden. Als Standard-Test zur H_2S -Detektion wird die Färbung von Bleiacetat genutzt, in der Reaktion mit H_2S bildet dieses weiße Material das schwarz-bräunliche Bleisulfid. Für konstante Messung von H_2S mittels elektronischen Dosimetern wird häufig eine elektrochemische Zelle genutzt, die einen Flüssig- oder Polymer-Elektrolyten besitzt, in dem H_2S als Ion wandern kann und somit den gemessenen Strom erhöht.[4] Ein Nachteil diese Zelle ist, dass sie bei geringen Temperaturen (nahe Raumtemperatur)

funktioniert und sichergestellt werden muss, dass der Elektrolyt nicht austrocknet. Zudem sind solche Zellen in der Herstellung anspruchsvoll und kostenintensiv.[5, 6]

2012 stellten Hennemann *et al.* [7] die leitwert-basierte Detektion von H_2S mit CuO -Nanofasern vor und zeigten 2013[8] an Dünnschichten, dass dieser Reaktion eine perkolations-basierte Leitwertänderung zugrunde liegt. Das Prinzip dieses Sensors ist erheblich einfacher als elektrochemische Zellen, weil der Sensor wie ein Ein/Aus-Schalter seinen Leitwert schaltet, sobald er einer definierten Dosis H_2S ausgesetzt wurde.

In weiteren Untersuchungen zeigte Hennemann *et al.* [1, 9], dass sich ein 2D-Perkolations-Verhalten an Dünnschichten beobachten ließ. Auch die Zusammensetzung der Cu_xO -Dünnschicht spielte eine geringe Rolle. Der Verlauf des Leitwerts wurde mittels Perkolations-Modellen simuliert, in denen zwei Leitwerte (der von CuO und der von CuS) angenommen wurde.

Die Phasen, die zum Perkolations-Effekt beitragen, sowie der S-Anteil in den Proben waren zu dem Zeitpunkt noch nicht bekannt. An dieser Stelle setzt diese Arbeit an.

1.2 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit war es, CuO -Modell-Dünnschichten herzustellen und zu vermessen. Dabei soll untersucht werden, wie der Leitwert sich mit dem S-Gehalt ändert und die einzelnen Phasen mit dem Perkolations-Verhalten zusammenhängen.

Da sich bereits Nanofasern als vielversprechende Option herausgestellt haben, sollen im zweiten Teil dieser Arbeit Nanostrukturen hergestellt und mit den Dünnschichten verglichen werden, um die Sensoren aufgrund dieser Daten für den Messeinsatz zu optimieren und erstmals Langzeitmessungen zu ermöglichen.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Materialien

2.1.1 Kupferoxide

Kupfer gehört aufgrund seiner herausragenden Eigenschaften, wie z.B. Legierungen zu bilden, und seiner Häufigkeit zu den ersten verwendeten Rohstoffen, die von der Menschheit verwendet wurden. Zuerst wurde es in gediegener Form abgebaut und später auch aus den Erzen wie Cuprit, Tenorit oder Covellin gewonnen.

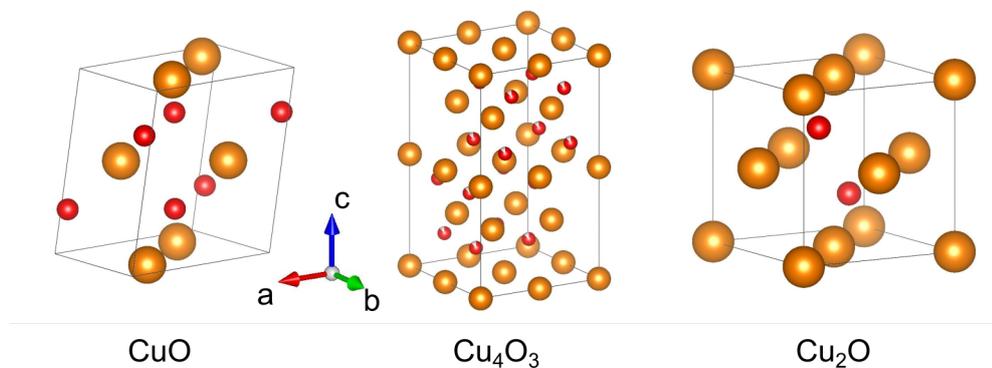


Abbildung 2.1: Einheitszellen der häufigsten drei Kupferoxide: Tenorit (CuO), Paramelaconit(Cu₄O₃) und Kuprit (Cu₂O).

Die bei Kupferoxiden am häufigsten vorkommenden Phasen sind Tenorit (CuO), Paramelaconit (Cu₄O₃) und Cuprit (Cu₂O), wobei thermodynamisch die Cuprit-Phase bevorzugt und die Paramelaconit-Phase nur synthetisch gebildet wird.[10] In Abbildung 2.2 a) ist das Phasendiagramm

der zwei natürlich vorkommenden Phasen in Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass bei relativ moderaten Temperaturen von *ca.* 250 °C unter atmosphärischen Sauerstoffpartialdrücken der Übergang zum Tenorit stattfindet. Diese Phase bleibt dann bis *ca.* 1000 °C stabil und wandelt sich danach erst zu Cuprit um.[10] Um elementares Kupfer zu erhalten, sind extrem niedrige Sauerstoffpartialdrücke nötig.

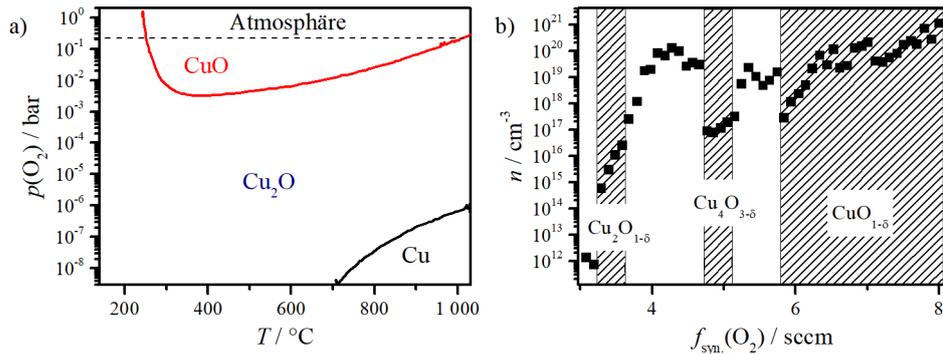


Abbildung 2.2: Phasendiagramm von Kupferoxid (a) und Ladungsträgerkonzentration der Kupferoxide in Abhängigkeit der Sauerstoff-Flussrate während der Synthese ($f_{\text{syn.}}(\text{O}_2)$) (b). (Nach [11, 10])

Meyer *et al.* [10] zeigten in ihrer Arbeit 2012, dass sich durch Sputter-Deposition alle drei Hauptphasen des Kupferoxides darstellen lassen. Hierbei ist hervorzuheben, dass die Paramelaconit-Phase bis jetzt hauptsächlich durch Sputter-Deposition hergestellt wurde.[12] Dabei konnte gezeigt werden, dass die Ladungsträgerzahl mit zunehmendem Sauerstoffanteil ebenfalls steigt, wobei durch die Bildung der neuen kristallographischen Phasen jeweils ein Abfall der Ladungsträgerdichte hervorgerufen wird. Bei der CuO-Phase hat Ladungsträgerdichte einen Wert zwischen 10^{19} bis 10^{21} cm^{-3} . Die geringe Leitfähigkeit der Cu_xO -Phasen ist hier hauptsächlich auf die geringe Ladungsträgerbeweglichkeit von zurückzuführen[10], welche hauptsächlich von Streuung der Phononen an Verunreinigungen hervorgerufen wird.

Kupferoxide werden für unterschiedlichste Anwendungen genutzt, welche von Gassensorik bis hin zu der Anwendung in Dioden (CuO , Cu_2O) oder Solarzellen (Cu_2O) reichen.[13, 14, 15] Aufgrund des p-typischen Verhaltens stellen diese Oxide eine interessante Gruppe zur Erstellung von p-n-Übergängen dar. Besonders Cu_2O wird intensiv für die Herstellung von kostengünstigen Solarzellen untersucht. Dafür wurden unterschiedlichste Synthesemethoden bemüht. Neben der thermischen Umsetzung von Cu unter geringen Sauerstoffpartialdruck sind hydrothermale Synthesen (Yin *et*

al. [16]) und elektrochemische Abscheidungen (Nian *et al.* [17]) bekannt. Im Gegensatz zu Sputter-Prozessen stellen diese Methoden eine erhebliche Energieersparnis dar. Zudem wurde bei diesen Synthesen auch teilweise eine Änderung der Eigenschaften beobachtet. Zum Beispiel zeigten Nian *et al.*, dass durch elektrochemisch abgeschiedene Dünnschichten n-typisches Verhalten in Cu_2O erzielt werden, was die lang gesuchte Darstellung eines p-n-Übergangs zwischen zwei Schichten des gleichen Materials (*engl.*: p-n-homojunction) ermöglichen würde.[18] Allerdings konnten Scanlon *et al.* [19] durch theoretische Rechnungen zeigen, dass in reinem Cu_2O kein n-typisches Verhalten auftreten sollte. Sie erklären das n-typische Verhalten mit der Möglichkeit, dass bei elektrochemischen Abscheidungen geringfügige Verunreinigungen eingebaut werden könnten, allerdings wäre auch ein kontrollierte Synthese dieser „verunreinigten“ Schichten wünschenswert.

2.1.2 Kupfersulfide

Mit Schwefel bildet Kupfer viele unterschiedliche Phasen aus. Diese unterscheiden sich durch geringfügige Änderungen des Kupfer-zu-Schwefel-Verhältnisses. Als häufige Vertreter sind das Covellin (CuS) und das β -Chalkosin ($\text{Cu}_{1,98-2}\text{S}$) zu nennen und dazwischen treten noch einige weitere Verbindungen wie z.B. Djurleit ($\text{Cu}_{1,94-1,97}\text{S}$), Digenit ($\text{Cu}_{1,76-1,90}\text{S}$) und Anilit ($\text{Cu}_{1,75}\text{S}$) auf.

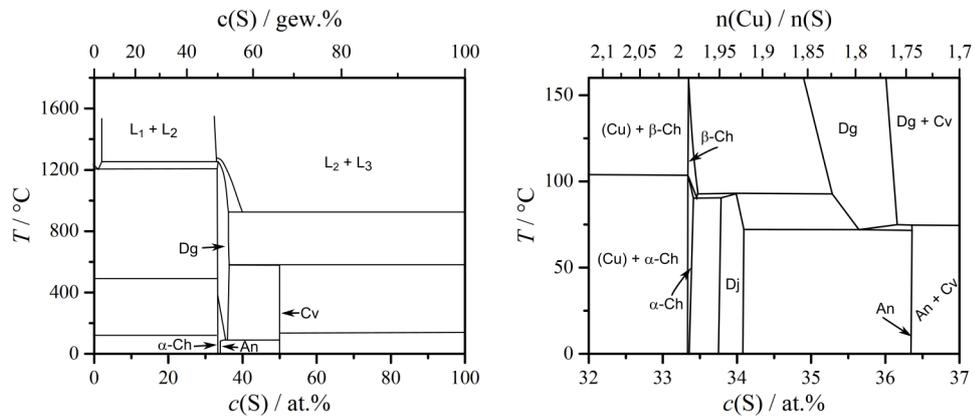


Abbildung 2.3: Phasendiagramm von Cu_xS -Verbindungen (links: $0 < c(\text{S}) < 100\%$, rechts: $2,12 > x > 1,70$) in Abhängigkeit vom Schwefelanteil in der Mischung. (nach [20]) An: Anilit, Ch: Chalkosin, Dj: Djurleit, Cv: Covellin und Dg: Digenit.

Anwendung finden Kupfersulfide hauptsächlich als Pigmente, weil sie aufgrund ihrer geringen Bandlücke ($<2,4$ eV) dunkelrot bis schwarz erscheinen. Zudem werden sie Anstrich-Farben beigemischt, um fäulnishemmende Wirkung zu erzielen. Diese ist hauptsächlich auf die toxische Wirkung von Cu^{2+} -Ionen auf Wasserorganismen zurückzuführen.[21] Covellin weist eine sehr hohe elektrische Leitfähigkeit auf, und die besondere Kristallstruktur des Covellin ermöglichte es erstmals, in einem natürlich vorkommenden Mineral supraleitende Eigenschaften nachzuweisen.[22] Covellin besitzt aber auch bei Raumtemperatur sehr gute elektrische Eigenschaften, weil es sich dabei um einen degenerierten Halbleiter handelt, welcher nahezu metallische Leitfähigkeit aufweist.[23] Viele dieser Eigenschaften werden auf die Besonderheit des Covellins zurückgeführt. In dieser hexagonalen Struktur (CuS , P63/mmc) liegen nicht, wie zu erwarten, als Cu^{2+} -Spezies vor, sondern durch die Ausbildung von kovalenten Bindungen zwischen Schwefelatomen ist die eigentliche Summenformel $\text{Cu}_3^+(\text{S}^{2-})\text{S}_2^-$. [24]

Da allen Vertretern der CuS_x -Verbindungen eine p-leitende Eigenschaft zugeschrieben wird, bewirkt die Kombination mit einer geringen Bandlücke, dass diese Verbindungen für photoelektrochemische und photokatalytische Anwendungen, aber auch als Absorbermaterial von Solarzellen untersucht werden.[25, 26, 27, 28, 29] Hierbei werden durch Nanostrukturierung die Absorptionseigenschaften der CuS_x -Verbindungen noch weiter verbessert.[30, 31] Im Hinblick auf diese Arbeit ist zudem hervorzuheben, dass Kupfersulfide auch unter Luftatmosphäre und Raumtemperatur bereits einer Autooxidation ausgesetzt sind.[32] Hmurcik *et al.* [33] zeigten, dass auch ein Stromfluss durch das Material, dessen Eigenschaften verändert.

2.1.3 Nanofasern als Sensormaterialien

Wie bereits von Hennemann *et al.* [1, 34] beobachtet wurde, sind Dünnschichten aus CuO nicht für die Mehrfachverwendung als Sensoren nutzbar, weil sie aufgrund von Volumenänderung mechanischer Verformung und Verspannung ausgesetzt sind. Dies führt dann letztendlich zu Rissen in der Dünnschicht, wodurch der elektrische Strom nicht durch die aktive Schicht fließen kann. Da Nanomaterialien für viele dieser Probleme Abhilfe schaffen können, sollen einige Eigenschaften in diesem Abschnitt beleuchtet werden.

Nanostrukturen wurden in den 1980'er Jahren aufgrund ihrer vielseitigen Eigenschaften für verschiedene Anwendungen interessant. Für Schutzkleidungen und Filteranwendungen wurden Polymer-basierte Nanofasern entwickelt, da sie wegen ihrer Größe ein sehr feinmaschiges Netzwerk ausbilden.[35] Oxidische und metallische Fasern, hergestellt durch Elektrospinnen, ermöglichen die verhältnismäßig einfache Herstellung von Strukturen, bei denen die Größe in mindestens einer Dimension auf einige Nanometer reduziert werden kann. Somit können auf dieser Größenordnung sowohl Quanten-Größen-Effekte als auch hohe Oberfläche genutzt werden. Diese Eigenschaften machen die Nanofasern besonders interessant für oberflächenchemische Anwendungen, wie Katalyse, Photokatalyse oder Elektrochemie.[36, 37]

Wie bereits in Abschnitt 2.4.1 gezeigt sind auch die elektrischen Eigenschaften von Sensoren basierend auf nanometergroßen Partikeln interessant, weil die oberflächeinduzierte Ladungsträgeränderung sich über den gesamten Partikel erstreckt und sich somit gravierend auf dessen Leitungseigenschaften auswirkt. Zudem weisen diese Fasermatten durch ihre Porosität eine hohe Zugänglichkeit für Gase (oder Ionen in Lösungen) auf. Da die Nanofasern sehr anisotrop sind, können sie zudem gut als elektrische Leiter genutzt werden, was sich besonders in elektrochemischen oder photokatalytischen Anwendungen ausnutzen lässt. Relativ viele Arbeiten beschäftigen sich deshalb mit Solarzellen oder photoelektrochemischen Zellen, in denen Nanofasern sowohl als Aktivmaterial als auch als elektrischer Ableiter genutzt werden.[38, 39] Aber auch die Sensitivität von Metalloxiden auf Gasen wird durch die Nanofaserstruktur deutlich verbessert. So zeigte Cho *et al.* [40], dass im Fall von amorphen InGaZnO₄-Nanofasern eine 3,7-fache NO_x-induzierte Widerstandsänderung im Vergleich zu Dünnschichten zeigten. CuO-Fasern wurden sowohl für die Detektion von NO_x, H₂O₂ [34] und auch H₂S[7, 41] verwendet.

Hauptgrund für die Einführung von Nanofasern ist die Reduktion von Verspannungen, welche durch mechanische Verformung des Materials

entstehen.[39] In einer kürzlich erschienenen Arbeit zeigten Cop *et al.* [42], dass durch Einbringen einer Porosität in eine TiO_2 -Dünnschicht die Inter-schichtverspannung bei Durchlaufen eines Temperaturprogramms deutlich herabgesetzt werden konnte. Zwar wurde in diesem Fall die Verspannung durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Materials (TiO_2) und des Substrates (Si) hervorgerufen, aber die Anwendbarkeit der Verspannungsreduktion konnte auch für Cer-Zirkonoxid gezeigt werden. Es ist zu beachten, dass es sich um mesoporöse Dünnschichten handelte, bei denen die Poren im Bereich von *ca.* 10 bis 40 nm lagen, womit auch die Verknüpfungspunkte zwischen den Partikeln in einem Abstand dieser Größenordnung vorliegen. Wenn dahingegen Nanofasern genutzt werden, liegen die Verknüpfungspunkte deutlich weiter auseinander und durch die geringen Durchmesser sind auch oxidische Nanofasern in einem gewissen Bereich flexibel. Ostermann *et al.* konnte zeigen, dass das sonst relativ spröde Antimon-dotierte Zinnoxid ($\text{Sb}:\text{SnO}_2$, *engl.: antimony doped tin oxide*, **ATO**) in Form von Nanofasern in ein Polymer eingebettet eine flexible, elektrisch leitfähige Folie ergab, welche optisch transparent war.[43]

2.2 Methoden zur Detektion von H_2S

Es sind mittlerweile einige Konzepte zur Detektion von H_2S bekannt, der Review-Artikel von Panday *et al.* aus dem Jahr 2012[44] bietet hier einen guten Überblick über die Methoden. Hierbei stellen Halbleitersensoren den messtechnisch einfachsten Aufbau dar, wobei jedoch das zugrunde liegende Messkonzept komplexer ist und im folgenden Abschnitt genauer erklärt wird. Der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Gasatmosphäre kommt die zentrale Rolle zu, da durch die Anlagerung und Verdrängung von Gasen sich die Ladungsträgerkonzentration und die Bandlagen des Halbleiters ändern und somit den Widerstand direkt beeinflussen. Der Vorteil dieser Methode ist die Vielfalt der als Sensor verwendbaren Metalloxide und auch die Größe des Detektionsbereichs von einigen ppb (*engl.: parts per billion*, 10^{-6})[7] bis in den Prozentbereich. Jedoch ist ein häufiger Nachteil dieser Sensoren, dass sie nicht selektiv auf ein spezielles Gas, sondern eine Vielzahl von Gasen reagieren, weil die Gase ähnlich auf die Ladungsträgerdichte im Halbleiter und an dessen Oberfläche wirken. Entgegenwirken kann man dem, wie bereits erwähnt, mit solchen Oxiden, die die Selektivität erhöhen, oder auch durch geschickte Variation der Temperatur. Die Arbeitsgruppe um A. Schütz[45] setzt dazu kommerzielle SnO_2 -basierte Sensoren verschiedenen Gasatmosphären aus und variiert dabei die Temperatur im 100 ms Takt. Durch mathematische Analyse der zeitlichen Widerstandsänderung

können verschiedene charakteristische Signale der „*principal-components*“-Analyse mit entsprechenden Konzentrationen verschiedener Gase korreliert werden.[46, 47] Verschiedene Arbeiten nutzten auch die Vergrößerung der Oberfläche, um die Sensitivität zu erhöhen.[48, 49, 50, 51]

In der Gasüberwachung wird dahingegen hauptsächlich auf Sensoren basierend auf elektrochemischen Zellen vertraut. Hier wird eine Stromantwort teilweise von variabler Spannung (Zyklovoltammetrie) aufgezeichnet und kann dann mit der Konzentration von H_2S korreliert werden. Zum einen können hier polymer- aber auch Wasser-basierte Elektrolyten eingesetzt werden. Aktiviert werden diese Elektrolyten mit S^{2-} -Pufferlösungen oder Komplexbildnern.[52, 4] Besonders ist hier hervorzuheben, dass diese elektrochemischen Sensoren bereits in Langzeitmessungen ihre Selektivität und Sensitivität unter Beweis gestellt haben. Ein Nachteil besteht in der aufwändigen und relativ teuren Herstellung, zudem sind auch meist Pt-Elektroden notwendig. [4] Natrium-Superionenleiter taten sich in diesem Feld als Festelektrolyten besonders hervor, weil sie keine große Reaktion gegenüber Wasser zeigten. [52, 53]

Ein interessanter Brückenschlag zwischen Halbleitern und elektrochemischen Zellen sind leitfähige Polymere, welche selbst halbleitende Eigenschaften besitzen und nicht nur als Gast-Matrix dienen. Trotzdem können diese Polymere (meist Polyanilin) mit Salzen ($CuCl_3$) oder Oxiden (SnO_2) versetzt werden, um die Selektivität zu erhöhen. Bei diesen Sensoren werden ebenfalls die Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Atmosphäre bestimmt. Teilweise werden diese Systeme bereits mit dem Perkolations-Effekt beschrieben, welcher später beschrieben wird. Diese Sensoren besitzen Vorteile wie kostengünstige Produktion und hohe Reproduzierbarkeit, allerdings sind die meisten anfällig für Änderungen in der relativen Luftfeuchte.[44]

Optische Sensoren basieren entweder auf der direkten Messung von H_2S durch IR(Infrarot)- oder UV/vis(ultraviolette und (engl.: **visible**) sichtbare Licht-)-Absorptionsspektroskopie oder auf indirektem Weg, in dem das H_2S den eigentlichen optischen Analyten verändert. Meist ist dieser Analyt ebenfalls mit einem sensibilisierenden Material versetzt, wodurch das gemessene Signal verstärkt werden soll.[44]

Ein allein stehendes Konzept sind optoakustische Sensoren. Diese machen sich die IR-Absorption von H_2S zunutze, welche das Gas erhitzt und ausdehnt. Wird die Beleuchtung über einen Laser gepulst, kann durch die thermische Ausdehnung ein akustisches Signal gemessen werden. Da es relativ aufwändig ist, eine LED mit so präziser Wellenlänge herzustellen, wird der Lichtstrahl meist durch zwei Kammern geleitet. In die erste Kammer wird

das zu analysierende Gas eingeleitet und in der zweiten Kammer befindet sich das Referenzgas, welches mit dem akustischen Sensor verbunden ist. So funktioniert der Sensor invers, solange kein H_2S vorhanden ist, wird in der ersten Kammer kein Licht der Wellenlänge absorbiert und in der zweiten Kammer das maximale Signal gemessen. Nimmt die H_2S -Konzentration in Kammer 1 zu, nimmt das akustische Signal in Kammer 2 ab, weil weniger Licht transmittiert wird. So kann H_2S ab einer Konzentration von 500 ppb bestimmt werden.[54]

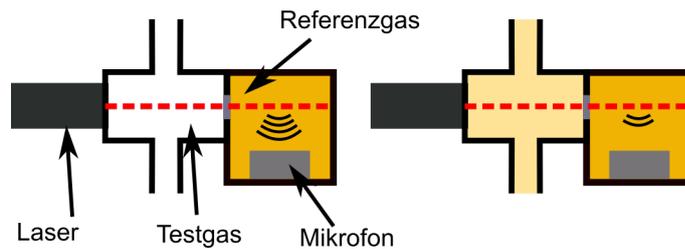


Abbildung 2.4: Schematische Zeichnung eines photoakustischen Gassensors.

Eine weitere Methode sind gravimetrische oder thermische Sensoren, welche eine hoch poröse Oberfläche besitzen, die H_2S spezifisch adsorbiert. Mit Hilfe von Wärmekapazitätsmessungen (thermisch) oder durch gravimetrische Messungen kann dabei die Menge des adsorbierten H_2S bestimmt und so auf die Konzentration zurückgerechnet werden. Hier ist die Sensitivität maßgeblich von dem aktiven Material und der Messelektronik abhängig.

Eine veraltete und nur qualitative Methode soll der Vollständigkeit halber auch erwähnt werden. Der gebräuchlichste und zuerst beschriebene Nachweis von H_2S erfolgte mit einem feuchten, mit Bleiacetat getränktem Filterpapier, welches mit H_2S zu Bleisulfid reagiert und einen schwarz-bräunlichen Farbumschlag erzeugt. Da es sich um einen rein optischen Eindruck handelt, können mit dieser Methode nur qualitative Mengen von H_2S in Konzentrationen ab 10 ppm (**p**arts **p**er **m**illion) bestimmt werden. Die menschliche Nase kann bereits eine Konzentration von einigen 10 ppb wahrnehmen. In neueren Arbeiten wird statt des toxischen Bleiacetats zum Beispiel Bismut-Nitrat eingesetzt. Damit können sogar Konzentrationen ab 30 ppb mit dem bloßen Auge detektiert werden.[55]

2.3 Halbleiter-Grenzflächen

Die Arbeitsweise der meisten Halbleiter-basierten Gassensoren beruht auf der Interaktion von Halbleitern mit ihrer Umgebung. Daher sollen in diesem Abschnitt die Wechselwirkungen hauptsächlich mit Gasen und mit Feststoffen, wie Metallen, diskutiert werden.

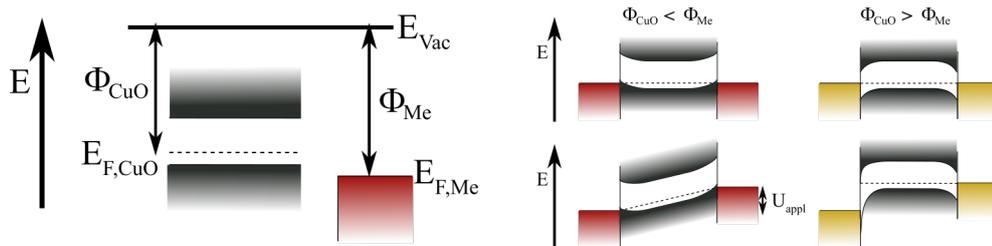


Abbildung 2.5: Bandschemata von Halbleiter-Metall Kontakten. Links die Zuordnung der charakteristischen Werte und rechts die Bandverbiegungen in Abhängigkeit von der Differenz der Austrittsarbeiten von CuO (Φ_{CuO}) und Metall (Φ_{Me}) ohne (oben) und mit (unten) angelegter Messspannung.

In Abbildung 2.5 links sind die charakteristischen Größen von Halbleitern und Metallen dargestellt. Da es sich bei den meisten Cu-Verbindungen um p-typische Halbleiter handelt, wurden diese auch für die Veranschaulichung angenommen. p-typ-Halbleiter besitzen Akzeptor-Zustände im Bereich von einigen zehn bis wenigen hundert milli-e-Volt über der Valenzbandkante, welche teilweise besetzt sind. Daher stellen diese Zustände das chemische Potential μ des Halbleiters dar, welches meist auch mit dem Fermi-Niveau E_F (gilt nur für 0 K) gleichgesetzt wird. Es stellt die durchschnittliche, maximale Energie der Elektronen dar. Die Vakuumenergie des Elektrons E_{vac} besitzt einen diskreten Abstand vom Fermi-Niveau, welcher als Austrittsarbeit (Φ) bezeichnet wird. Diese Energie ist minimal nötig, um ein Elektron aus dem Halbleiter heraus in das Vakuumniveau zu überführen. Metalle besitzen ebenfalls eine Austrittsarbeit, und wenn sie mit Halbleitern in Kontakt kommen, entscheidet die Austrittsarbeit, wie sie miteinander interagieren. [56, 57]

In Abbildung 2.5 rechts sind die beiden möglichen Fälle für einen p-typ-Halbleiter dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass die Valenz- und Leitungsbandkanten an der Grenzfläche konstant bleiben. Das chemische Potential hat das Bestreben sich anzugleichen, was durch Elektronenübertrag von dem Stoff mit der geringeren Austrittsarbeit in den mit der höheren Austrittsarbeit erfolgt. Ist die Austrittsarbeit vom Halbleiter (CuO) Φ_{CuO} geringer als

die des Metalls, gleichen sich die Fermi-Niveaus an, indem der Halbleiter seines absenkt und das Metall seines anhebt. Da die Bänder an der Grenzfläche konstant bleiben, verbiegen sich Leitungs- und Valenzband nach unten und es kommt zu einer Anreicherung oder Verarmung von Löchern an den Phasengrenzen zum Metall. Deren Energie reicht bis an das Fermi-Niveau des Metalls und ermöglicht den einfachen Übertrag von Ladungen in beide Richtungen. In Abbildung 2.6 links ist eine Vergrößerung der Verbiegung und die daraus resultierende U - I -Kennlinie dargestellt. Die Kennlinie ist linear zur angelegten Spannung, in diesem Fall wird von Ohm'schen Kontakten gesprochen, weil sich der Kontakt wie ein Widerstand verhält.[56, 57]

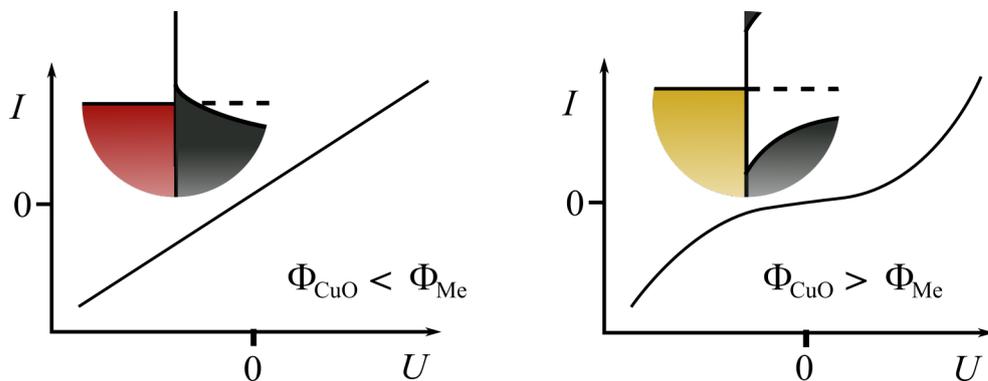


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der U - I -Kennlinien von der Differenz der Austrittsarbeiten, die aus den Metall-Halbleiter-Bandverbiegungen resultieren.

Ist die Austrittsarbeit des Halbleiters Φ_{CuO} größer als die des Metalls (siehe Abbildung 2.5 rechts), erfolgt bei Angleich der Fermi-Niveaus eine Bandverbiegung in die andere Richtung und an den Grenzflächen bildet sich eine Verarmungsschicht von Löchern aus. Es ist zu erkennen, dass durch die Verarmung an Löchern der Übergang von diesen in den Halbleiter eine Barriere darstellt (siehe Abbildung 2.5). Damit Löcher diese Barriere überwinden können, ist eine gewisse Energie nötig, wodurch effektiv der Übertrag und damit der Leitwert gehemmt wird.[58]

Nicht nur Metalle verursachen diese Bandverbiegung, sondern auch die Exposition an Luft bewirkt, dass an der Halbleiteroberfläche Sauerstoff entsprechend des Partialdrucks adsorbiert oder desorbiert. Dies füllt oder entleert Oberflächenzustände, die das Fermi-Niveau und die Zahl der freien Ladungsträger beeinflussen und damit eine Bandverbiegung hervorrufen.[58] Dieser Effekt hat zentrale Anwendung in der Gassensorik an Halbleitern und wird deshalb im folgenden Kapitel gesondert betrachtet.

2.3.1 Leitfähigkeit in Halbleitern

Volumenleitfähigkeit σ in Festkörpern ist definiert als:

$$\sigma = n_e \cdot q \cdot \mu_e + n_p \cdot q \cdot \mu_p + \sigma_{Ion} \quad (2.1)$$

Hierbei sind n_e bzw. n_p die Konzentration der Elektronen bzw. der Elektronenlöcher, q die Elementarladung, μ_i jeweils die Beweglichkeiten beider Ladungsträger und σ_{Ion} die Ionenleitfähigkeit des Materials. Die Ionenleitfähigkeit wird meist vernachlässigt, da sie häufig nur bei erhöhten Temperaturen ins Gewicht fällt. Bei Materialien wie CuS ist die Mobilität der Ionen jedoch teilweise so hoch, dass sie hier erwähnt wird. Die Beweglichkeit kann hierbei durch folgenden Term ausgedrückt werden:

$$\mu_n = \frac{1}{m_n^*} \frac{\langle \tau(k) v^2(k) \rangle}{\langle v^2(k) \rangle} e \quad (2.2)$$

Hierbei ist $v(k)$ die Geschwindigkeit des geladenen Teilchens im elektrischen Feld im Punkt k des reziproken Raumes und τ die entsprechende Relaxationszeit. m_n^* stellt die jeweilige effektive Masse des Ladungsträgers dar.

$$\frac{1}{\tau} = \langle v \rangle \Sigma \quad (2.3)$$

Die Relaxationzeit ist nach 2.3 antiproportional zu dem Streuquerschnitt (Σ) ab, wodurch dies auch die Abhängigkeit von Fehlstellen ausdrückt. Intrinsisch weisen Halbleiter eine Leitfähigkeit auf, weil bei Temperaturen > 0 K Elektronen durch die Fermi-Verteilung thermisch in das Leitungsband angeregt werden und dort zur Leitfähigkeit beitragen.



Dieser Beitrag ist jedoch in realen Halbleitern sehr gering und wird von der durch Defekte hervorgerufene Leitfähigkeit überlagert. Meistens bilden sich solche Defekte aus, indem sich auf Grund von Verunreinigungen oder Defekte Sauerstoff-Leerstellen (V_O) bilden, welche dann ein Elektron an das Gitter abgeben oder Elektronenlöcher aufnehmen können. Diese Reaktionen sind im Folgenden in der Kröger-Vink-Notation dargestellt.[56, 59, 57]



Diese Defekt-Niveaus liegen jeweils energetisch nah am Leitungsband, im Falle von Elektronen-Donatoren oder nah am Valenzband, im Falle von Elektronenakzeptoren. So wird die Energie, die benötigt wird, um ein Elektron ins Leitungsband anzuregen, auf wenige 100 meV herabgesetzt. Gleichzeitig stellen jedoch diese Defekte auch Streuzentren für den Ladungsträgertransport dar.

2.3.2 Gassensorik an Halbleitern

Die Bandverbiegungen, die an Halbleiteroberflächen stattfinden, sind essentiell für die Funktion der meisten Gassensor-Anwendungen.[58, 33]

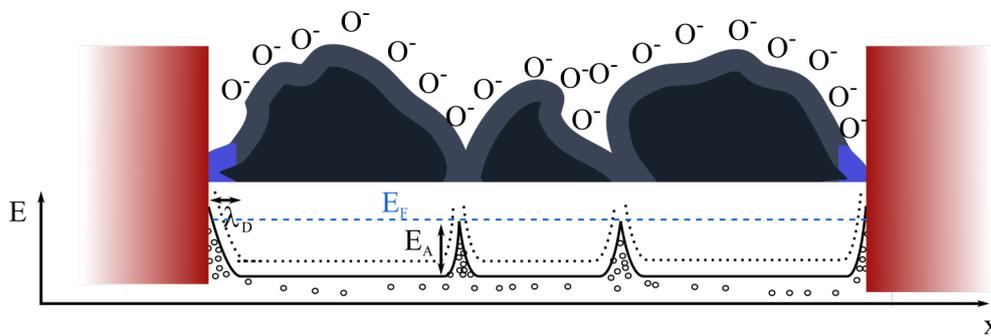
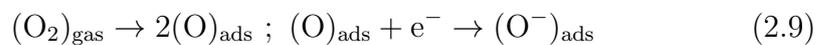
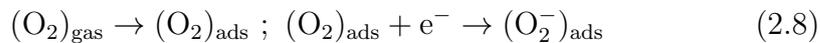


Abbildung 2.7: Bandverbiegung des Valenz-Bandes von p-typischen Halbleiterkontakten, beeinflusst durch die umgebende Atmosphäre. (Nach [58])

Wie in Abbildung 2.7 zu erkennen ist, sind an beiden Seiten der Struktur Metallkontakte. Allerdings sind auch zwischen den Körnern Bandverbiegungen zu sehen. Das beruht auf dem bereits erwähnten Effekt, dass die Oberflächenzustände durch Sauerstoff partiell abgefangen werden. Dadurch bildet sich an der Oberfläche eine Akkumulationszone von Löchern aus (hier hellgrau dargestellt). [60, 61]



Dies ist gegensätzlich zu n-typ-Halbleitern, an deren Oberfläche durch das Angebot von Sauerstoff eine Verarmungszone von Elektronen, den Hauptladungsträgern, ausgebildet wird. Dies erklärt zudem auch die stark unterschiedliche Beeinflussung der Gassensoren in Abhängigkeit vom Leitungstyp des Halbleiters. Bei n-typischen Halbleitern ist durch die Verarmungszone an der Oberfläche die Leitfähigkeit erheblich beeinträchtigt, wobei

bei p-typ-Halbleitern die Akkumulationszone der Löcher an der Oberfläche meist den leitfähigsten Teil des Korns darstellt. So wird nur die Dicke der leitfähigen Schicht variiert, während bei n-typ-Halbleitern die blockierende Barriere für den Ladungstransport maßgeblich verändert wird. In p-typ-Halbleitern erfolgt zudem ein Großteil des Ladungstransportes über die Oberflächenschicht, aber auch die Volumenleitfähigkeit spielt eine entscheidende Rolle. Zudem stellen die Kontakte zum Metall einen zentralen Einfluss dar.[58, 53, 61]

Das Angebot von anderen Gasen wird hauptsächlich auf die Fähigkeit zum Verdrängen von Sauerstoff reduziert. Dies erklärt auch, dass Wasser bei diesen Sensoren einen maßgeblichen Einfluss besitzt. Zum anderen wird ersichtlich, dass Sensoren durch dieses einfache Prinzip unspezifisch auf Gase reagieren.[58, 62] Die Intensität der Widerstandsänderung hängt von der Reaktivität des Halbleiters mit einem gewünschten Gas ab.

Um Sensoren sensitiver zu machen, werden auch Kombinationen von Halbleitern genutzt. Besonders die Bildung von p-n-Übergängen erzeugt häufig ein starkes Messsignal.[63, 64] Zudem wird durch die Nanostrukturierung von Halbleitern ermöglicht, Partikel in der Größenordnung der Verarmungs- oder Akkumulationszone herzustellen. Daraus resultiert, dass sich einzelne Partikel rein oberflächensensitiv verhalten und entweder isolierend oder leitfähig in dem Netzwerk aus Partikeln auftreten.[53] Hier wird dann auch ein Modell der Perkulations-Theorie verwendet (siehe Abschnitt 2.4).

2.3.3 Dosimetrie

Zentral zur Unterscheidung von Gasdosimetern zu anderen Halbleiter-Gassensoren ist das akkumulierende Verhalten des Sensors. Während sich bei üblichen Halbleiter-Sensoren immer ein Gleichgewicht mit dem angebotenen Gas einstellt und so die aktuelle Konzentration gemessen wird, erfolgt bei dosimetrischen Messungen eine kontinuierliche Umsetzung bzw. Änderung des Messwertes. Die Konzentration wird dann über die Ableitung der Messkurve bestimmt (siehe Abbildung 2.8 b). Dies bietet den Vorteil, dass geringe Konzentrationen detektiert werden können, auch wenn sie für nicht-akkumulierende Sensoren nicht messbar sind. Da die meisten Sicherheitsrichtlinien eine Konzentration ($c(t)$) pro Zeit, also eine Dosis (A_c) definieren, stellen Dosimeter sicher, dass der Fehler, der bei so geringen Konzentrationen auftritt, minimiert wird.[65, 66, 62]

$$A_c = \int_{t_0}^t c(t) dt \quad (2.10)$$

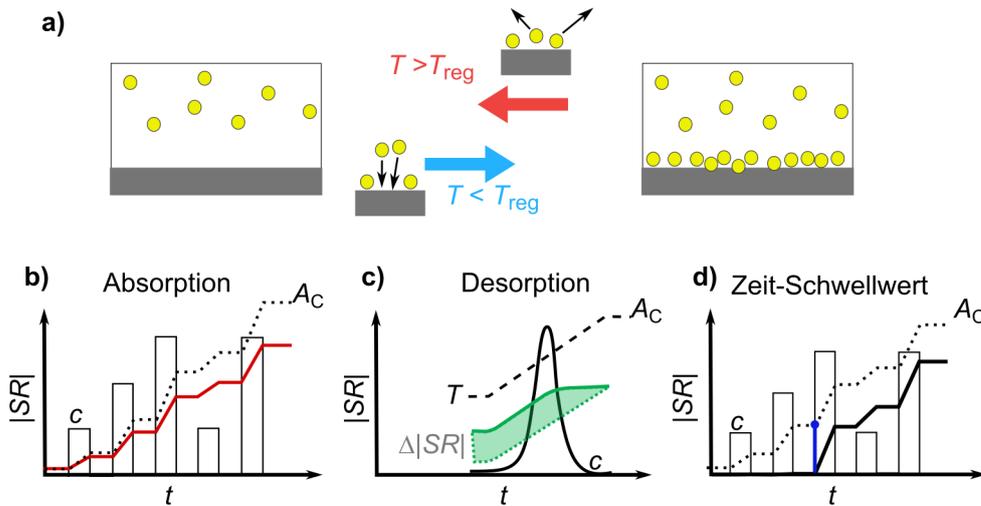


Abbildung 2.8: a) Schema der Arbeitsweise eines Gasdosimeters. b-d) Zeitliches Leitwertverhalten (SR) für unterschiedliche Dosimetertypen korreliert mit der Konzentration c . b) Absorptions- c) Desorptions- und d) Zeit-Schwellwert-Dosimeterprinzip. (Nach [62])

Ein weiterer wichtiger Unterschied besteht darin, dass Dosimeter zwar eine sehr genaue Messung des Analyten ermöglichen, aber es durch die kontinuierliche Aufnahme der Messsubstanz nötig ist, dass ein Zwischenschritt eingeführt wird, bei dem das Dosimeter wieder zurückgesetzt wird. In dieser (meist kurzen) Zeit ist keine Messung möglich, allerdings kann auch die Regeneration als eigenständige Messung verwendet werden (Abbildung 2.8 c). Sensitivität und Selektivität können bei Gasdosimetern über die Temperatur angepasst werden. Die Konzentration im Gas wird bei dieser Methode häufig im Durchfluss gemessen, was den Vorteil birgt, dass der Einfluss langsamer Diffusion der Messsubstanz zur aktiven Schicht durch die Gasströmung verringert wird. Die Dosis wird dann, wie folgt, modifiziert:

$$A_V = \int_{t_0}^t c(t) \dot{V} dt \quad (2.11)$$

Hierbei stellt \dot{V} den Volumenfluss am Sensor dar.[62]

Des Weiteren ist es möglich, Dosimeter zu nutzen, die nicht die kontinuierliche Änderung des Messwertes, sondern das Erreichen eines Schwellwertes anzeigen (Abbildung 2.8 d). Dies kann zum einen elektronisch geschehen, indem ein Sollwert festgelegt wird. Oder es geschieht chemisch, wie es in perkolations-basierten Sensoren der Fall ist. In diesen Sensoren ist kaum eine Änderung des Messsignals zu beobachten, bis dann die kritische Do-

sis erreicht wird. Da es in dieser Arbeit zentral um perkulations-basierte Sensoren geht, sind sie im Folgenden genauer dargestellt.

2.4 Perkulations-Theorie

Die Perkulations-Theorie leitet sich von den lateinischen Wort *percolare* ab, was so viel wie *Durchdringen* bedeutet. Physikalisch beschreibt sie das Durchdringen eines Mediums mit einer anderen Phase. Es existieren zwei Untermodelle der Perkulations-Theorie. Zum einen werden mit ihr chaotische Strömungen durch eine poröse Matrix beschrieben, und zum anderen wird ein allgemeines Vernetzungsverhalten von Untereinheiten beschrieben. In dieser Arbeit wird immer von der zweiten Definition ausgegangen und daher diese nur im Detail dargestellt.

Zuerst wurde das mathematische Modell der Perkulation auf die Vernetzung von Polymeren angewendet [67], wobei die Gitterplätze, die Monomerbausteine, einer sich mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit mit anderen Monomeren oder Oligomeren verbinden und damit die Moleküle immer weiter anwachsen. Es existieren aber auch Arbeiten zum Vernetzen elektrisch leitfähiger Pfade. In diesem Kapitel sollen die Grundlagen der Perkulation an einem simplen Modell veranschaulicht werden, dann werden die Unterschiede der Modelle und der zugrundeliegenden Gitter erläutert.

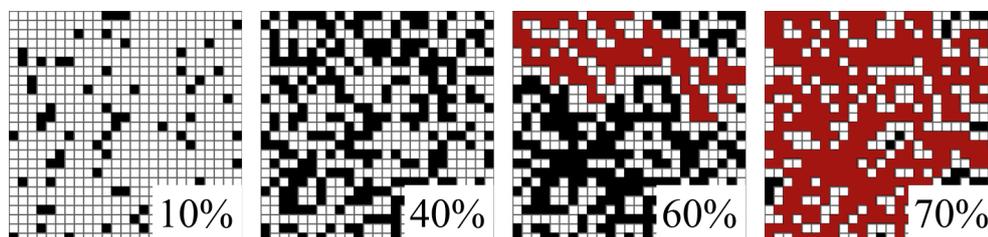


Abbildung 2.9: Quadratisches Platzperkulations-Gitter bei verschiedenen Besetzungswahrscheinlichkeiten, mit weiß: unbesetzt, schwarz: besetzt und rot: Teil des unendlichen Clusters.

Um die Perkulations-Theorie zu verstehen, wird ein simples quadratisches, zweidimensionales Gitter angenommen (siehe Abbildung 2.9). Dies wird als Platz (engl.: *site*)-Perkulation bezeichnet. Jedes Rechteck innerhalb des Rasters stellt einen Platz dar, welcher zufällig als besetzt oder unbesetzt deklariert wird. Zusammenhängende, besetzte Plätze werden als Cluster bezeichnet und dessen Größen stellen die systemrelevanten Größen, wie z.B. Molekülgröße (Polymerisierung von Polymeren) oder Pfadlänge (Perkulations-

abhängige Leitwertensoren), dar. Die Perkolations-Theorie versucht, mathematische Abhängigkeit der Cluster-Größe von dem relativen Besetzungsgrad p zu finden. Die durchschnittliche Clustergröße (ξ) und die Wahrscheinlichkeit eines Platzes zum unendlichen Cluster zu gehören (P_∞) für das abgebildete Gitter wird in Abbildung 2.10 in Abhängigkeit von der Besetzungswahrscheinlichkeit (p) dargestellt.

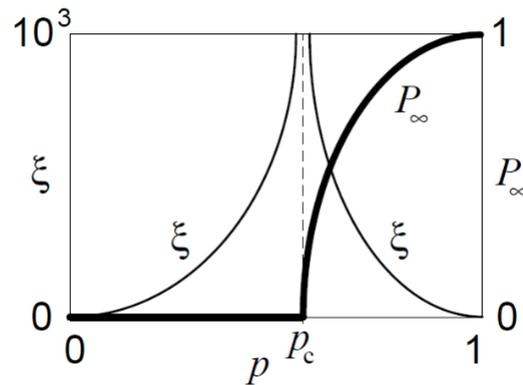


Abbildung 2.10: Schematischer Verlauf der durchschnittlichen Clustergröße (ξ) die Wahrscheinlichkeit eines Platzes zum unendlichen Cluster zu gehören (P_∞) in Abhängigkeit von der Besetzungswahrscheinlichkeit p nach [67].

Bei einer bestimmten Besetzungswahrscheinlichkeit ist ein Maximum zu erkennen, welches die erstmalige Bildung eines unendlichen Clusters anzeigt, weswegen diese auch der kritischen Konzentration genannt wird. Dieser unendliche Cluster überspannt das gesamte gewählte Gitter, unabhängig von der Größe des Gitters. Sind diese Gitter entsprechend groß gewählt, ist dieser Punkt, die sogenannte kritische Konzentration (p_c), für jedes Perkolations-Modell (Vernetzung und Dimension) charakteristisch. Oberhalb der kritischen Konzentration ($p > p_c$) nimmt die Clustergröße wieder ab, weil vermehrt Cluster mit dem unendlichen Cluster verbunden werden und die verbleibenden Cluster so im Schnitt immer kleiner werden.

Werden den Besetzungen physikalische Werte, wie die elektrische Leitfähigkeit, gleichgesetzt, kann aus diesem Clusterwachstum auf ein Leitwertverhalten der Schicht geschlossen werden. Die elektrische Leitfähigkeit (σ) kann beispielsweise als Funktion der Konzentrationen p definiert werden, wenn p größer als der kritischen Konzentration p_c ist:

$$\sigma = (p - p_c)^\mu \quad (2.12)$$

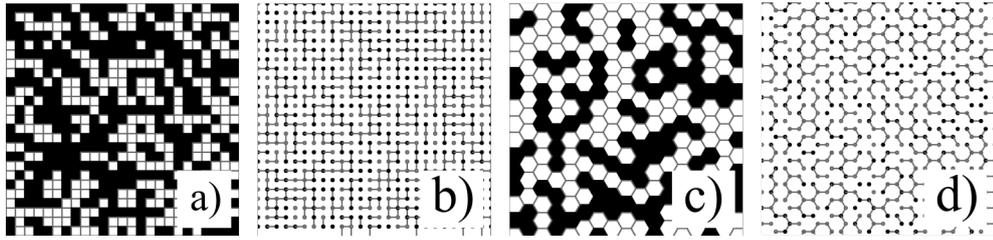


Abbildung 2.11: Unterschiedliche (2D-)Gitter zur Modellierung der Perkulations-Theorie: a) quadratische und c) hexagonale Platzperkulation, b) quadratische und d) hexagonale Bindungsperkulation.

Hierbei ist σ die Leitfähigkeit und μ stellt den kritischen Exponenten dar, welcher charakteristisch für die jeweilige Raumdimension aber unabhängig von der gewählten Gitterstruktur (siehe Abbildung 2.11) und der Art des Gitters ist. Zur Übersicht sind in Tabelle 2.4 einige wichtige Modelle mit kritischem Exponenten und kritischen Konzentrationen angegeben.

Die systematische Berechnung solch komplexer Modelle erlaubt keine Reduktion auf eine mathematische Gleichung. Die oben genannten Parameter werden mit Hilfe von „*Random-walk*“-Simulationen ermittelt. In diesen Simulationen wird ein „*walker*“ (*engl.* für Läufer) auf einen beliebigen, besetzten Punkt im Gitter gesetzt und für eine große Zahl von Iterationen eine zufällige Richtung bestimmt. In diese Richtung versucht sich der „*walker*“ dann zu bewegen, dabei hängt der Erfolg der Bewegung nur von der Besetzung der beteiligten Punkte ab. In einfachen Modellen existieren nur die Zustände „besetzt“ und „unbesetzt“, wodurch sich nur Wahrscheinlichkeiten von 0 und 1 ergeben. In komplexeren, anwendungsbezogenen Systemen werden stark unterschiedliche Sprungwahrscheinlichkeiten angenommen, um deutlich unterschiedliche Leitwerte zu simulieren. Nachdem eine große Zahl dieser Sprünge durchgeführt wurde, wird die Distanz zur Startposition des „*Walkers*“ bestimmt und daraus ein Diffusionskoeffizient (D) mit Hilfe der Brown’schen Bewegung bestimmt (Gleichung 2.13).

$$D = \frac{\langle x^2 \rangle}{2t} \quad (2.13)$$

Da diese Simulationen für eine beliebige Konzentration mit mehreren zufälligen Gittern durchgeführt werden müssen, steigt die Berechnungszeit schnell mit der Gittergröße an. Es muss zwischen einem ausreichend großen Gitter und Berechnungszeit abgewogen werden. Eine nützliche Einschränkung ist, dass alle Simulationen verworfen werden, sobald deren „*Walker*“ die Grenze des Gitters erreicht.

Tabelle 2.1: Übersicht verschiedener Perkulations-Modelle mit entsprechenden kritischen Konzentrationen und Exponenten.[67, 68]

Gitter-Typ	Dimension (d)	kritischer Exponent (μ)	kritische Konzentration (p_c)
Platzperkolation:			
quadratisch	2	1,30	0,5927
hexagonal	2	1,30	0,6962
dreieckig	2	1,30	0,50
kubisch	3	1,99	0,3116
bcc	3	1,99	0,246
fcc	3	1,99	0,198
Bindungsperkolation:			
quadratisch	2	1,30	0,5000
hexagonal	2	1,30	0,65271
dreieckig	2	1,30	0,347
kubisch	3	1,99	0,249
bcc	3	1,99	0,180
fcc	3	1,99	0,119

2.4.1 Perkulations-Theorie realer Sensoren

Sauerwald und Russ[69] beschreiben in ihrem Artikel einige Feinheiten, die bei der Anwendung der Perkulations-Theorie auf reale Systeme auftreten. Erstens stellt sich bei realen Systemen immer die Frage, welche Dimension für das System angenommen wird und ob das Gitter wirklich als unendlich angenommen werden kann. Dünnschichten, die aufgrund von Oberflächenreaktionen als Sensoren genutzt werden, erscheinen zuerst als ein rein 2-dimensionales System. Es ist aber zu beachten, dass diese Systeme eine weitere Komponente in der dritten Dimension, wie eine Porosität oder eine Raumladungszone, besitzen. Die Raumladungszone stellt besonders bei partikulären Schichten ein besonderes Problem dar. Dräger *et al.* [70] stellen das Problem von Ladungsübertrag zwischen zwei Körnern dar: Wie in den meisten Halbleitersensoren, bildet sich an der Partikelgrenze eine Raumladungszone aus, die den Ladungsträgerübertrag verringert. Diese wird durch den Querschnitt der versinterten Fläche stark beeinflusst. Zudem ist davon auszugehen, dass diese Querschnitte nicht homogen in der ganzen Probe sind. Selbst bei angenommener Homogenität der Querschnittsflächen zeigten die Simulationen von [70], dass sich zwei kritische Konzentrationen ergeben. Eine kritische Beladung der Oberfläche resultiert in einem Verschwin-

den der Leitfähigkeiten, wenn die Besetzungswahrscheinlichkeit geringfügig über der kritischen Konzentration p_c liegt. Dies erschwert die korrekte Bestimmung der kritischen Konzentration, was gravierende Auswirkungen auf den kritischen Exponenten hat, wie Hennemann *et al.* [71] zeigten.

Unterschreiten die Kristallitgrößen die Länge (λ) der Raumladungszone, wechselt das System in einen binären Zustand, in dem diese Körner nicht mehr zum Ladungsübertrag beitragen. Es kommt zu einer Überlagerung von Bindungs- und Platz-Perkolation. In nicht-idealen Systemen sind die einzelnen Kristallite jedoch nicht von einheitlicher Größe, wodurch sich die Größenvariation der Kristallite ebenfalls auf das Leitwertverhalten auswirkt. In einer weiteren Arbeit konnte Russ zeigen [72], dass die Kombination von p-typ und n-typ-leitenden Körnern einer genaueren Betrachtung bedarf, weil diese eigene p-n-Übergänge ausbilden können und damit den Charakter einer gleichrichtenden Diode entwickeln.

Zum Schluss soll noch ein letzter Aspekt der Perkulations-Theorie betrachtet werden. Eine der Grundannahmen zur Anwendung der Perkulations-Theorie auf zeitabhängige Sensoren ist, dass der Besetzungsgrad des theoretischen Gitters direkt proportional zu dem Verlauf der Oberflächenreaktion ist. Dies kann für Zeiten in unmittelbarer Nähe zur kritischen Konzentration angenommen werden, allerdings verfälscht es das Ergebnis zunehmen, weil Sättigungseffekte und Reaktionskinetik nicht betrachtet werden. Zudem ist der Einfluss der Festkörperdiffusion nicht eindeutig geklärt. [73]

2.4.2 Perkulations-Verhalten bei CuO-Sensoren

Um die Effekte zu unterscheiden und die in dieser Arbeit verwendete Nomenklatur vorzustellen, soll in diesem Abschnitt exemplarisch das ideale Verhalten eines Kupferoxid-Sensors besprochen werden, dessen Detektionsprinzip auf dem Perkulations-Effekt beruht. Die Interpretation der Bereiche ist angelehnt an die Dissertation von Jörg Hennemann. [12]

In Abbildung 2.12 ist der Leitwertverlauf gegen die Zeit aufgetragen, sowie in rot die H_2S -Konzentration in der Atmosphäre. In Phase *I* ist der Sensor noch einer H_2S -freien Atmosphäre ausgesetzt und wird auf Messtemperatur geheizt. Es ist eine geringfügige Änderung des Leitwerts zu beobachten. Hier treten mehrere Effekte parallel auf. Zu Anfang sinkt der Leitwert langsam ab. Dies ist auf das geänderte Gleichgewicht von Sauerstoff in der Atmosphäre und Sauerstoff in dem Oxid zurückzuführen.

In Phase *II* wird der Atmosphäre H_2S zugesetzt, wodurch ein spontaner Abfall des Leitwerts zu beobachten ist. Die Änderung des Sauerstoff-Partialdrucks, verursacht durch das Hinzufügen eines reduktiven Gasen (H_2S), führt zu einer Veränderung der Sauerstoff-Oberflächenbeladung auf

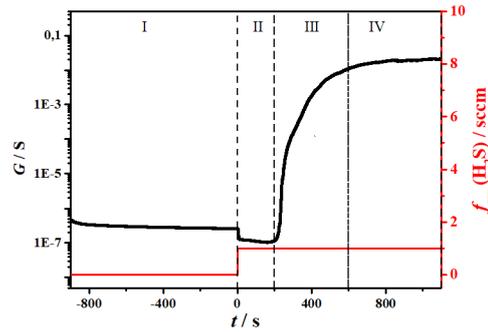


Abbildung 2.12: Messwertverlauf eines H_2S -Sensors unter Gasexposition, beginnend ab $t = 0$ min. Einklingverhalten(I), oberflächenreaktionsinduzierte (II), perkolationsinduzierte (III) und diffusionskontrollierte (IV) Leitwertänderung (Modellvorstellung nach [12]).

dem Halbleiter. Dabei werden die Potentialbarrieren, welche zwischen einzelnen Kristalliten existieren, verringert. Der folgende allmähliche Abfall des Leitwerts kann durch den weiteren Ausbau von O^{2-} -Ionen aus dem Kristallgitter erklärt werden. Parallel findet die Reaktion von H_2S mit CuO statt, aber es hat sich noch kein leitfähiger Pfad aus CuS gebildet.

Erst in Phase *III* ist der für den Perkolations-Effekt charakteristische steile Anstieg des Leitwerts zu sehen. Sobald dieser beginnt, hat sich der erste unendliche Cluster nahezu gebildet und die leitfähigen Pfade werden nur durch kleine, geringfügig leitfähige Lücken unterbrochen. Die einzelnen Pfade verbinden sich zu einem unendlichen Cluster und erhöhen weiter den Leitwert. Als charakteristischer Wert zur Bestimmung der H_2S -Konzentration soll in dieser Arbeit der Begriff der „Perkolations-Zeit“ benutzt werden. Diese ist als die Zeit definiert, die zwischen H_2S -Exposition und Bildung des unendlichen Clusters verstreicht. Um den Zeitpunkt der Bildung eindeutig zu ermitteln, wird der Zeitpunkt benutzt, in dem der logarithmische Leitwert den Mittelwert zwischen Minimum und Maximum erreicht.

Der Effekt der Migration von S-Ionen von der Oberfläche in das Volumenmaterial tritt in Phase *III* auf, hat dort jedoch einen geringfügigen Effekt. Erst in Phase *IV*, wenn sich der unendliche Cluster gebildet und ausgedehnt hat, dominiert die S^- -Diffusion die Erhöhung des Leitwerts. Durch die Diffusion in das Volumenmaterial wird der effektive Querschnitt des stark leitfähigen Materials erhöht. Da sich die Effekte der Phasen *III* und *IV* überlagern, ist auch der Übergang der Phasen ineinander fließend.

Wie bereits erwähnt, ist die kritische Schwelle der Perkolation nicht eindeutig anhand der Sensordaten festzumachen, allerdings zeigten Hennemann *et*

al. in ihrem Artikel[9], dass ein sinnvoller kritischer Exponent durch Subtraktion des Leitwerts σ_c des Perkolations-Sprungs erhalten werden kann. Das Problem der Festlegung des Zeitpunktes, an dem die kritische Konzentration erreicht ist, löste er, indem er diesen Zeitpunkt als jenen festlegte, an dem der Leitwert das erste Mal einen Wert von 10^{-4} S erreichte.

2.4.3 Perkolations-basierte Detektion von H₂S

Da die Detektion von H₂S eine grundlegende Aufgabenstellung ist und Kupferoxid sich dafür ausgezeichnet eignet, existieren bereits einige Arbeiten zu diesem Thema. Die ersten Einflüsse wurden von Sharma *et al.* [74] beschrieben, hierbei stand die Bildung von Cu₂S aus H₂S und elementarem Cu im Vordergrund. 1992 zeigten Tamaki *et al.* [75], dass eine Kombination von SnO₂ und CuO eine hohe Selektivität gegenüber H₂S aufweist. Sie begründen es mit der von Sharma[74] beobachteten größeren Bildungsenthalpie von CuS gegenüber CuO. In den folgenden Jahren zeigten Yamazoe *et al.* [63], dass in diesen Sensoren den p-n-Übergängen der Halbleiter eine tragende Rolle zukam.

Virji *et al.* nutzten 2005 den Perkolations-Effekt zur Detektion von H₂S indem sie, wie bei mehrfach verwendbaren Stromsicherungen, ein Polymer herstellten, in das sie leitfähige Nanopartikel einbrachten. Da das Polymer selektiv H₂S aufnimmt, bildete sich so ein elektrisch leitender Pfad aus, weil die Leitfähigkeit des Polymers anstieg. Über den Widerstand konnte die H₂S-Konzentration bestimmt werden.[76, 44]

2012 wurde von Hennemann *et al.* [7] eine Arbeit veröffentlicht, in der elektrogewebene CuO-Nanofasern für die dosimetrische Detektion von H₂S genutzt wurde. Dass dieses Sensorkonzept durch Perkolations-Modelle beschrieben werden kann, wurde erstmals von Sauerwald *et al.* [8] 2013 vorgestellt. Gleichzeitig wurden Dünnschichten aus CuO genutzt, um durch Umwandlung in CuS elektrisch leitfähige Pfade herzustellen. Diese Beobachtungen wurden dann in Zusammenarbeit mit Dr. Stefanie Russ [77, 72, 9] modelliert und beschrieben. Kneer *et al.* beobachteten den Effekt der perkolations-induzierten H₂S-Detektion bei gedruckten CuO-Nanopartikelschichten.[78, 79] Hennemann *et al.* [1, 9] untersuchten dann im Folgenden, wie sich die Zusammensetzung der Schicht auf die Messeigenschaften auswirkt. Dabei fanden sie heraus, dass sich die perkolations-basierten Sprünge mit einem 2-dimensionalen Perkolations-Modell beschreiben lassen (siehe Abschnitt 2.4). Die „kritischen Exponenten“ stimmten überein und zudem wurde bei der Analyse der Daten gezeigt, dass für große Zeiten nach erfolgtem „Perkolations-Sprung“ der zuerst perkolations-limitierte Leitwertanstieg nun durch Festkörperdiffusion limitiert wurde.[9]

In der zweiten Arbeit zeigten Hennemann *et al.* [1], dass die Stöchiometrie des Cu_xO -Films einen großen Einfluss auf das Perkolations-Verhalten der Dünnschichten hatte. Des Weiteren wurde in dieser Arbeit ein Modell für die Reaktion der CuO -Schicht mit H_2S (siehe Abbildung 2.13) aufgestellt, welches den Perkolations-Sprung damit erklärt, dass sich immer mehr CuS -Partikel bilden, welche sich dann bei Eintritt des Perkolations-Sprungs zu einem großen Cluster verbinden.

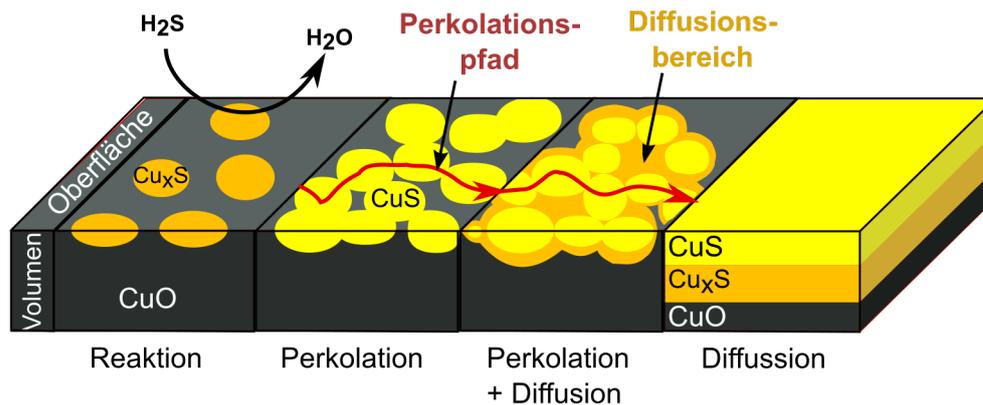


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der perkolations-basierten Phasen der Umsetzung von CuO in CuS nach Hennemann *et al.* [1].

In seiner Doktorarbeit [12] wies Jörg Hennemann zudem auf das Problem der Volumenausdehnung hin, welches auftritt, wenn sich CuO in CuS umwandelt. Dadurch verloren die Dünnschichten ihre Funktionalität nach einmaligem Benutzen. Als Lösungsansatz wurden Nanofasern verwendet, welche die Zyklenzahl auf *ca.* 50 erhöhte. Als weiteres Konzept wurden ebenfalls noch Komposit-Nanofasern vorgeschlagen, welche den mechanischen Verspannungen entgegenwirken und damit die Faserstruktur aufrechterhalten sollten. An diesem Punkt setzt diese Arbeit an.

2.5 Analysemethoden

2.5.1 Hall-Effekt-Messungen

Hall-Effekt-Messungen stellen eine schnelle und effektive Methode dar, Halbleiter zu charakterisieren. Hierbei ist es möglich, die Ladungsträgerdichte, die Beweglichkeit und den Ladungsträgertyp zu bestimmen. Ausgenutzt wird der Hall-Effekt, welche sich aus der Lorentz-Kraft (F_L) ergibt. Sie tritt auf, wenn sich Ladungsträger (Q) in einem magnetischen Feld (B) mit einer gewissen Geschwindigkeit (v) bewegen. Diese werden entsprechend der Formel 2.14 abgelenkt.

$$F_L = Qv \times B \quad (2.14)$$

Fließt ein konstanter Strom, so werden entsprechend viele Ladungsträger abgelenkt, bis durch diese Ablenkung ein elektrisches Feld (E) aufgebaut wurde, dessen Kraft die Lorentz-Kraft kompensiert.

$$F_E = QE \quad (2.15)$$

Setzt man die Formeln 2.14 und 2.15 gleich und ersetzt die Ladung (Q) mit der Elementarladung (e) erhält man:

$$eE_H = -ev \times B \quad (2.16)$$

Durch weiteres Einsetzen von $U_H = dE_H$ und $I = dbenv$ erhält man:

$$U_H = -\frac{1}{en} \frac{IB}{d} = -A_H \frac{IB}{d} \quad (2.17)$$

Hierbei stehen n für die Ladungsträgerkonzentration, I für den Gesamtstrom, d für die Schichtdicke, b für die Schichtbreite und A_H für den Hall-Koeffizient (siehe Abbildung 2.14 a). Wie aus Formel 2.17 zu erkennen ist, ermöglicht diese Messung, die Ladungsträgerdichte (n) getrennt zu bestimmen.[80]

Leo J. van der Pauw wies nach [82, 81], dass bei der nach ihm benannten Messmethode einer Dünnschicht der Widerstand bestimmt werden kann, wenn sie an vier beliebigen Punkten am Rand kontaktiert (siehe Abbildung 2.14 b), zwischen den Punkten A und B eine Spannung angelegt und an den Punkten C und D der Strom gemessen wird. Dies ergibt den Wert:

$$R_{AB,CD} = \frac{U_{CD}}{I_{AB}} \quad (2.18)$$

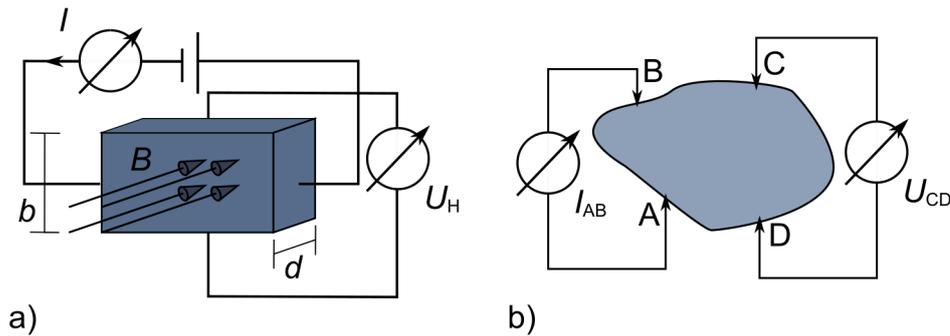


Abbildung 2.14: a) Messung des Hall-Koeffizienten durch Anlegen eines Stroms (I) und eines magnetischen Feldes (B) und Messen der Dicke (d), Breite (b) und der Hallspannung (U_H). (reproduziert nach [80]) b) Bestimmung des Schichtwiderstands nach van der Pauw. (Reproduziert nach [81])

Danach werden die Kontakte permutiert und der Widerstand $R_{DA,BC}$ bestimmt. Der spezifische Widerstand berechnet sich dann nach:

$$\varrho = \frac{\pi d}{\ln(2)} \cdot \frac{R_{AB,CD} + R_{DA,BC}}{2} \cdot f \quad (2.19)$$

Wobei f für einen Korrekturfaktor steht, welcher von dem Verhältnis von $R_{AB,CD}$ zu $R_{DA,BC}$ bestimmt wird. Der Hall-Koeffizient (A_H) kann dann nach folgender Formel berechnet werden:

$$A_H = \frac{d}{B} \cdot \Delta R_{AC,BD} = \frac{1}{ne} \quad (2.20)$$

Hierbei steht $\Delta R_{AC,BD}$ für die Differenz des gemessenen Widerstand mit und ohne angelegtem magnetischem Feld. Da die Elementarladung (e) bekannt ist, kann so direkt die Ladungsträgerkonzentration errechnet werden. Zudem wird in dem „van der Pauw“-Aufbau immer der Widerstand mitgemessen. [81, 82]

2.5.2 Raman-Moden von Kupferoxiden und -sulfiden

Die Ramanspektroskopie ist eine Analysemethode zur Untersuchung von Molekülen und Festkörpern, wobei sie sehr sensitiv auf Verunreinigungen reagiert. Zur Analyse wird die inelastische Streuung von monochromatischem Licht an einer Probe untersucht. Durch Anregung des Moleküls wird die Energie des gestreuten Lichts minimal vermindert, was dann nach Durchlauf durch einen Monochromator detektiert werden kann und als

Stokes-Streuung bezeichnet wird. Als Anti-Stokes-Streuung wird der umgekehrte Prozess bezeichnet, wenn die Energie eines Photons minimal erhöht wird, indem es ein Phonon absorbiert. In Festkörpern sind diese angeregten Zustände Schwingungen des Kristallgitters, auch Phononen genannt. Ihre Energie ($\hbar\omega$) beträgt einige Millielektronenvolt, aber aus historischen Gründen wird die Verschiebung der Wellenlänge als Wellenzahl mit der Einheit cm^{-1} angegeben.[83, 84] Für den Energieübertrag gilt:

$$\hbar\omega_0 = \hbar\omega_S + \hbar\omega_{Ph} \quad (2.21)$$

Hierbei steht $\hbar\omega_0$ für die Energie des eingestrahnten Lichtes, $\hbar\omega_S$ für die Energie des gestreuten Lichtes und $\hbar\omega_{Ph}$ für die Energie des Phonons.

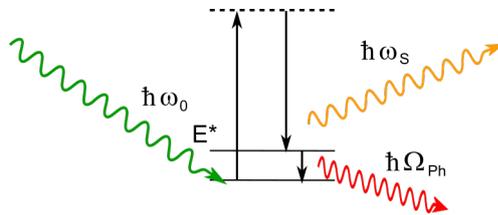


Abbildung 2.15: Anregungsschema der Stokes-Streuung. Einfallendes Photon mit der Energie $\hbar\omega_0$, angeregtem Energiezustand E^* , gestreutem Photon mit der Energie $\hbar\omega_S$ und den Phonon mit der Energie $\hbar\Omega_{Ph}$ nach [83].

Phononen in Kristallen sind sowohl sehr charakteristisch für die jeweilige Kristallstruktur als auch sehr sensitiv für Defekte in dieser Struktur, weil eine Veränderung der Periodizität des Kristallgitters die Schwingung beeinflusst. So kann die Raman-Streuung auch Informationen über Dotierstoffe oder Korngrenzen liefern. Eine Probenoberfläche von einigen $100 \mu\text{m}^2$ in Kombination mit der hohen Sensitivität erlauben auch, Verunreinigungen, wie Fremdphasen, in geringer Konzentration zu detektieren. Einzige Voraussetzung ist, dass die Verunreinigung Raman-aktive Übergänge besitzt. Dafür ist entscheidend, dass sich in der Struktur die Polarisierbarkeit ändern kann. Dies liegt oft bei symmetrischen Schwingungen um das Schwingungszentrum vor. Komplementär wird oft die IR-Absorption gemessen, da bei diesen Anregungsenergien für Phononenübergänge auftreten. Damit allerdings hier eine Absorption auftritt, muss ein Dipolmoment induziert werden. Dies geschieht meist bei asymmetrischen Schwingungen um das Schwingungszentrum.[83, 85]

Seit der Entdeckung der Raman-Streuung (1928 [84]) wird die Methode ständig weiterentwickelt, wobei zwei besondere Methoden zu nennen

sind. Es handelt sich um die oberflächenverstärkte (*engl.: surface-enhanced-raman-scattering, **SERS***) und die spitzenverstärkte (*engl.: tip-enhanced-raman-scattering, **TERS***) Raman-Streuung, welche auf einem ähnlichen Effekt beruhen. Die oberflächenverstärkte Ramanstreuung nutzt das Prinzip der Oberflächen-Plasmonenresonanz aus. Hierbei werden an der rauen Oberfläche von elektrischen Leitern, meist Metallen, die frei beweglichen Ladungsträger durch das elektrische Feld des Lichts aus ihrer Ruhelage verschoben. Es kommt zu einer Schwingung der Ladungsträgerwolke mit der Frequenz des anregenden Lichtes. Da diese Plasmonen aber auch mit den Phononen bzw. Schwingungen der Moleküle wechselwirken können, werden die resultierenden Raman-Strahlen um Größenordnungen verstärkt emittiert. Um den Effekt noch weiter zu verstärken, werden in letzter Zeit auch Metall-Nanopartikel verwendet.[86, 87]

Tabelle 2.2: Raman-Moden häufig vorkommender CuO_xS_y -Verbindungen.[10, 88]

Cu_2O cm^{-1}		Cu_4O_3 cm^{-1}		CuO cm^{-1}		Cu_2S cm^{-1}		CuS cm^{-1}	
90	T_{2u}	175		290	A_g	263		267	A_{1g}
110	E_u	280	A_g	340	B_g	472	V_{S-S}	474	V_{S-S}
150	T_{1u}	320	B_g	620	B_g				
350	A_{2u}	530							
515	T_{1u}	610							
645	T_{2g}								

Die spitzenverstärkte Raman-Spektroskopie ist eine Weiterführung von **SERS**, da hier eine metallbeschichtete AFM-Spitze als Messsonde genutzt wird. In der Metallbeschichtung kommt es zur Plasmonenresonanz, die an der Spitze starke elektrische Felder erzeugt und fokussiert. Diese werden dann genutzt, um eine Probe abzurastern und damit bis zu atomare Auflösung zu erreichen. Allerdings sind diese Untersuchungen noch stark fehleranfällig.[87]

Da diese Arbeit Kupferoxide und -sulfide behandelt, sollen deren Eigenschaften im Folgenden diskutiert werden. Von Meyer *et al.* [10] existiert eine umfassende Arbeit zu der Synthese und Charakterisierung der drei oben genannten Kupferoxid-Verbindungen, welche ebenfalls die Raman-Moden zuordnet zusammengefasst wird.

In Tabelle 2.2 ist zu erkennen, dass die Kupferoxide deutlich ausgeprägte, zahlreiche Phononenmoden aufweisen. Die meisten treten jedoch nur

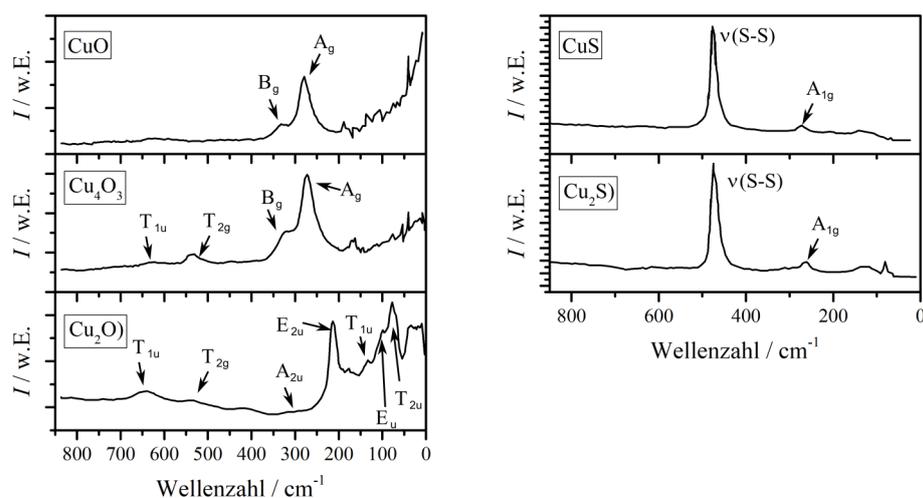


Abbildung 2.16: Raman-Spektren verschiedener CuO_xS_y -Proben mit der entsprechenden Zuordnung der Moden. (nach [10, 88])

schwach hervor, die Moden A_g und B_g sind als charakteristisch für CuO und Cu_4O_3 zu sehen. Für Cu_2O stellt sich die E_{2u} -Mode als kennzeichnend dar. Die Kupfersulfide hingegen besitzen nur jeweils zwei Moden. Hauptsächlich wird das Spektrum von Cu_2S und CuS von Streckschwingung der S-S-Bindung ($V(S-S)$) dominiert.[89] Andere Schwingungs-banden sind dagegen erheblich schwächer ausgeprägt, weil die Symmetrie in dieser Kristallstruktur geringer ist und unterschiedliche Schwefelspezies vorliegen.[24]

2.5.3 Optische Eigenschaften

Da durch optische Analysen weiterführende Informationen über die Dünnschichten erhalten werden können, soll hier die Korrelation zwischen optischen Eigenschaften mit Halbleiter beleuchtet werden.

Als erstes ist die optische Bandlücke zu nennen, welche relativ einfach bestimmt werden kann. Die Bandlücke bildet sich zwischen Leitungs- und Valenzband eines Halbleiters aus. Wird Licht eingestrahlt, welches ausreichend Energie besitzt, können Photonen absorbiert und ein Elektron vom Valenz- in das Leitungsband angeregt werden. Es entsteht ein Elektron-Loch-Paar. Diese Absorption von Photonen kann in Abhängigkeit ihrer Energie gemessen werden. Das erhaltene Absorptionsspektrum gibt einen ersten Hinweis auf die Bandlückenenergie, bei welcher die Absorption stark ansteigt. Um eine genauere Bestimmung der Bandlücke zu ermöglichen, entwickelte Tauc *et al.* [90] den nach ihm benannten Tauc-Plot. Es wird dabei $(\alpha h\nu)^{1/n}$ gegen

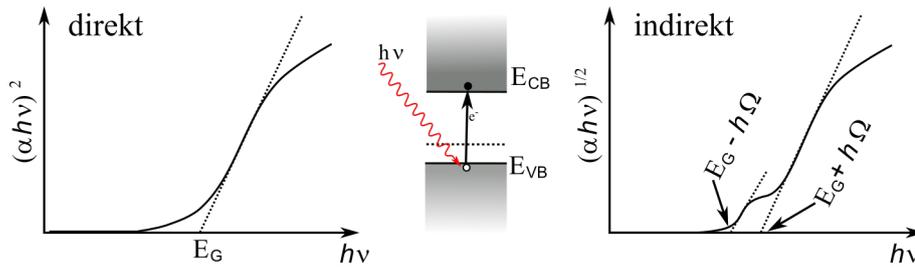


Abbildung 2.17: Tauc-Plots für direkte (links) und indirekte (rechts) Bandlücken und die schematische Elektronenanregung aus dem Valenzband (E_{VB}) in das Leitungsband (E_{CB}) bei Absorption eines Photons mit der Energie $h\nu$ (mitte).

die Photonenenergie $h\nu$ aufgetragen, wobei α für die Absorbanz und n für einen charakteristischen Exponenten steht. n ist für direkte Bandübergänge gleich $\frac{1}{2}$, für indirekte 2 und für direkt verbotene $\frac{3}{2}$. Bei Energien oberhalb der Bandlücke steigt die Kurve stark an und durch Anpassen einer Geraden an den linearen Bereich des Anstiegs kann aus deren Schnittpunkt mit der x-Achse die optische Bandlücke bestimmt werden. Bei indirekten Bandübergängen ist zudem darauf zu achten, dass bei Energien nahe der Bandlücke auch die Interaktion mit Phononen stattfindet, wodurch sich im Tauc-Plot eine Schulter ausbildet und die beiden linearen Abschnitte auf die Energien $(h\nu - h\Omega)$ und $(h\nu + h\Omega)$ hindeuten (siehe Abbildung 2.17). Hierbei steht $h\Omega$ für die Energie eines Phonons.

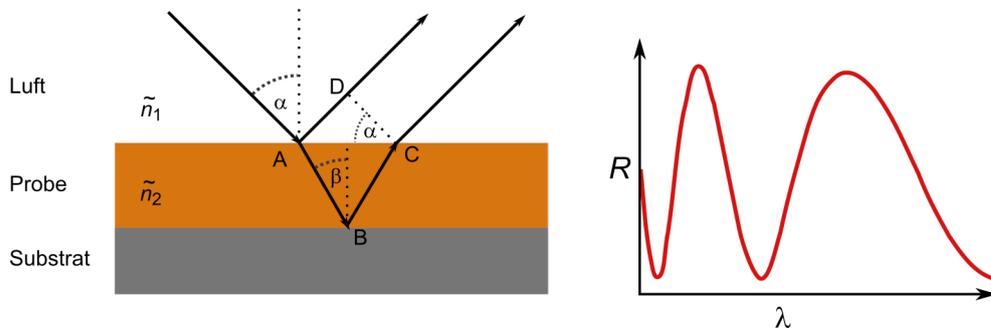


Abbildung 2.18: Schematische Darstellung der Mehrphasen-Interferenz (links) und daraus resultierendes Reflexionsspektrum (rechts).

Besonders zur Analyse von Dünnschichten eignet sich die Reflektometrie. Hierbei wird das Reflexionsspektrum der Dünnschichten gemessen, wodurch Informationen über Schichtdicke, Brechungsindex und Oberflächenrauigkeit bestimmt werden können. Im einfachsten Fall hängt die Reflexion R von

dem komplexen Brechungsindex \tilde{n} ab:

$$R = \left| \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} \right|^2 \quad (2.22)$$

Bei Mehrphasensystemen findet an jeder Grenzfläche Reflexion statt. Dadurch kommt es zur Interferenz zwischen den Lichtwellen, welche an unterschiedlichen Phasengrenzen gestreut werden. Sind die Wellen um $\frac{\lambda}{2}$ verschoben, interferieren die Wellen destruktiv. Im Reflexionsspektrum wird für diese Wellenlänge ein Minimum beobachtet. Für mehrere Dünnschichtlagen ist eine Überlagerung aller Interferenzen zu beobachten, welche dann durch entsprechende Auswertesoftware angepasst werden kann.

$$\frac{\lambda}{2} = \tilde{n}_2 \cdot (\overline{AB} + \overline{BC}) + \tilde{n}_1 \cdot \overline{AD} \quad (2.23)$$

\overline{AB} steht hier die Strecke zwischen den beteiligten Punkten A und B. Bei $\alpha = 0$ vereinfacht sich die Formel zu:

$$\frac{\lambda}{2} = n_2 \cdot 2 \cdot \overline{AB} \quad (2.24)$$

So ist das Minimum der Reflexion direkt proportional zur Schichtdicke. Somit können Reflexionsmessungen die Änderung der Schichtdicke verfolgen. Allerdings ist zu beachten, dass in dieser Formel der Brechungsindex \tilde{n} ebenfalls einfließt, was zur Folge hat, dass er entweder konstant gehalten oder parallel bestimmt werden muss.

$$\tilde{n}(\omega) = n + i\kappa = \sqrt{\epsilon(\omega)} \quad (2.25)$$

Nach 2.25 ist der Brechungsindex von der dielektrischen Funktion ($\epsilon(\omega)$) des Halbleiters abhängig, welche wiederum von der Leitfähigkeit σ des Materials, einem frequenzabhängigen ($\epsilon(\omega)$) und frequenzunabhängigen Teil (ϵ_0) der dielektrischen Funktion abhängig ist.

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon(\omega) + \frac{i\sigma}{\epsilon_0\omega} \quad (2.26)$$

Aus Kapitel 2.3.1 ist bekannt, dass die Leitfähigkeit (σ) sowohl von der Ladungsträgerkonzentration als auch der Ladungsträgermobilität abhängt, wodurch auch dies entscheidende Einflussfaktoren für die Reflexion sind. [91, 92, 93]

Eine Erweiterung der Reflektometrie, welche ein eigenes Gebiet eröffnet hat, ist die Ellipsometrie. Zusätzlich zu der Wellenlänge des Lichtes wird auch

dessen Polarisation gemessen, die die Reflexion an einer Grenzfläche beeinflusst. Dies ermöglicht bei monochromatischem Licht die Bestimmung von Schichtdicke und Brechungsindex bei Verwendung eines passenden Modells. Auch durch die Ellipsometrie kann die Rauigkeit einer Dünnschicht bestimmt werden, häufig liegt aber der Fokus auf der Schichtdicke. Im Ge-

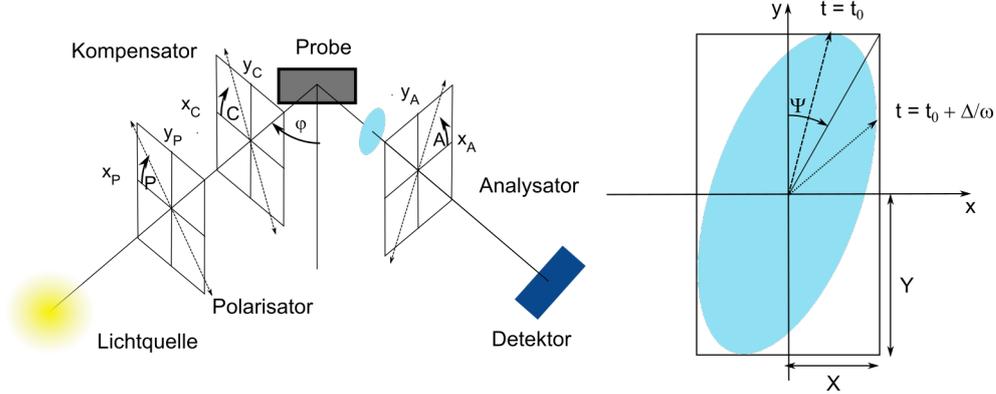


Abbildung 2.19: Links: Schematischer Aufbau der Ellipsometrie-Messung und rechts: Polarisations-Ellipse dargestellt durch Φ und Ψ mit der Ausbreitungsrichtung z (Achse zeigt auf den Leser). (nach [94])

gensatz zur Reflektometrie ist es nicht nötig, dass Referenzmessungen vorgenommen werden, weil es rein auf das Verhältnis zwischen paralleler (p) und senkrechter (s) Lichtintensität zur Reflexionsebene ankommt. Für eine Grenzfläche zwischen den Phasen 1 und 2 können die jeweiligen Reflektivitäten nach folgenden Formeln berechnet werden:

$$r_{pp} = \frac{\tilde{n}_1 \cos \varphi_0 - \tilde{n}_0 \cos \varphi_1}{\tilde{n}_1 \cos \varphi_0 + \tilde{n}_0 \cos \varphi_1} \quad (2.27)$$

$$r_{ss} = \frac{\tilde{n}_0 \cos \varphi_0 - \tilde{n}_1 \cos \varphi_1}{\tilde{n}_0 \cos \varphi_0 + \tilde{n}_1 \cos \varphi_1} \quad (2.28)$$

Hierbei ist \tilde{n}_i jeweils der komplexe Brechungsindex und φ_i der Beugungswinkel des Lichtstrahls im entsprechenden Medium i . Um die Veränderung zu messen, wird Licht im Polarisator zuerst polarisiert und dann im Kompensator (auch Verzögerungsplättchen genannt) in zirkular polarisiertes Licht umgewandelt. Im Kompensator besitzen unterschiedliche Polarisierungen des Lichtes verschiedene Ausbreitungsgeschwindigkeiten, wodurch eine Phasenverschiebung auftritt. Nach Reflexion an der Probe wird das Licht durch einen zweiten, variablen Polarisationsfilter geleitet, um so die Lichtintensität in der jeweiligen Polarisation zu ermitteln. Das Verhältnis orthogonaler

Lichtintensitäten ist in Abbildung 2.19 dargestellt und kann durch folgende Gleichung berechnet werden:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \cdot \exp i\Delta \quad (2.29)$$

Bei Mehrlagensystemen wird die Analyse deutlich komplexer. Hierbei wird die Polarisierungs-Ellipse durch den *Jones*-Vektor beschrieben und die Schichteigenschaften jeder Schicht in eine eigene Matrix überführt, wodurch die Multiplikation dieser Matrizen einen *Jones*-Vektor ergibt, welcher durch Anpassung der Schichtdicken, welche in den einzelnen Matrizen enthalten sind, optimiert werden kann. Eine genauere Betrachtung der Herleitung ist im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Es ist jedoch festzuhalten, dass viele Parameter in die Anpassung der Ellipsometrie-Daten eingehen, was im Umkehrschluss bedeutet, dass die Qualität der erhaltenen Werte maßgeblich von dem angewendeten Modell abhängt. Die Bandlücke (E_g) des Materials spielt ebenfalls eine bedeutende Rolle und ebenso die Grenzflächenrauigkeit. Ist keine perfekt ebene Grenze zwischen zwei Phasen vorhanden, muss diese „Übergangsphase“ als separate Dünnschicht im Modell berücksichtigt werden. [95, 94]

2.5.4 ToF-SIMS

Die Flugzeitmassenspektrometrie von Sekundärionen (*engl.: Time of flight-secondary ion mass spectroscopy, ToF-SIMS*) ist ein oberflächensensitives Analyseinstrument für Dünnschichten und Halbleiter-Bauelementen. Ionen werden mittels eines elektrischen Feldes beschleunigt und auf die Probe geschossen. Durch den Impulsübertrag auf die Probe werden unter anderem Fragmente aus dem Verbund herausgeschlagen. Die geladenen Teilchen können so durch ein weiteres elektrisches Feld in den Analysator geleitet werden. Dort erfahren die Ionen ein drittes elektrisches Feld. Dieses Feld beschleunigt die Ionen entsprechend ihrer Masse und Ladung. Durch Messung der Zeit, die die Ionen benötigen, um eine definierte Strecke zu passieren, kann auf das Masse-zu-Ladungsverhältnis geschlossen werden. [96, 97]

Da bereits wenige Ionen ausreichen, um im Detektor erkannt zu werden, ist die Nachweisgrenze, die durch ToF-SIMS erreicht werden kann, bei wenigen ppb (*engl.: parts per billion, 1/10⁹*). Darüber hinaus ist es durch die Fokussierung des anregenden Ionenstrahls möglich, die Messinformationen von lokal begrenzten Bereichen (Durchmesser von *ca.* 100 nm) zu erhalten, und durch Abrastern der Probe werden so Verteilungsbilder aller Ionensorten gemessen. Da Ionen aus der Oberfläche herausgeschlagen werden, ist

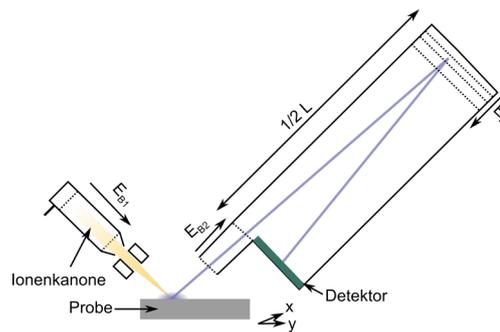


Abbildung 2.20: Schematischer Aufbau eines Flugzeitmassenspektrometers.

die Methode sehr oberflächensensitiv. Um die z-Komponente der Probe zu erreichen, wird die Probe mit Cäsium-Ionen beschossen, um eine ausreichend hohe Abtragleistung zu erreichen. Auf die Sputter-Effekte wird in einem folgenden Abschnitt noch eingegangen, siehe 2.5.6. [96, 97]

2.5.5 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Mit der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (*engl.*: **X**-ray **P**hotoelectron **S**pectroscopy, *XPS*) ist es möglich, die elementare Zusammensetzung einer Probe und die Oxidationszustände der enthaltenen Elemente zu bestimmen. Durch sukzessives Abtragen der Schicht ist es wie bei den ToF-SIMS-Messungen möglich diese Informationen in Abhängigkeit von der z-Koordinate der Probe zu verfolgen. Auch bei der XPS-Messung treten Sputter-Effekte auf, weshalb die Methode und die adäquate Auswertung genauer betrachtet werden sollen.

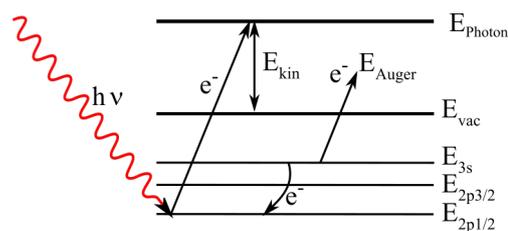


Abbildung 2.21: Schema des Energieübertrags eines Photons mit der Energie $h\nu$ auf ein Elektron e^- und das daraus herausgelöste Photo-Elektron (E_{kin}) oder Auger-Elektron (E_{Auger}). [83]

Wie der Name bereits andeutet, wird die Probe mit Röntgen-Quanten bestrahlt, welche dann von der Probe absorbiert werden und die darin ent-

haltenen Atome anregen. Die hohe Energie wird auf Elektronen aus niedrigeren Kernschalen übertragen und sorgt somit dafür, dass das Elektron das Atom verlässt (siehe Abbildung 2.21). Für den Übergang des Elektrons aus einer Schale in das Vakuumniveau wird eine diskrete Energie benötigt, welche für das jeweilige Element charakteristisch ist, aber durch Wechselwirkungen mit den Elektronen in der Umgebung geringfügig variiert wird. Durch Verwendung einer Röntgen-Strahlung mit bekannter Energie kann die Bindungsenergie des Elektrons in dem Element berechnet werden, weil die nach dem Austritt verbleibende Energie komplett in kinetische Energie umgewandelt wird. Zudem ist es möglich, durch vorherige Messung von bekannten Stoffzusammensetzungen Korrekturfaktoren zu erstellen, die es erlauben, die integrale Fläche der Signale mit dem Anteil des Elements im Stoff zu korrelieren. Dadurch die Konzentrationsangaben mit einem Fehler von *ca.* 0,1 % möglich. Die Bezeichnung der auftretenden Photoelektronen erfolgt entsprechend der Orbitale, aus denen die Elektronen herausgelöst wurden. Da die Elektronen während des Heraustretens aus der Probe auf elektrische Felder reagieren, welche die kinetische Energie der Elektronen verändern, ist es nötig, die gemessenen Elektronenenergien zu korrigieren. Dies wird meist anhand des C1s-Signals vorgenommen, da es durch leichte Verunreinigungen an der Probenoberfläche oder durch Adsorption von organischen Molekülen relativ häufig zu beobachten ist.[98] Als Anregungsstrahlung werden meist Al-K $_{\alpha}$ (1486,6 eV) und Mg-K $_{\alpha}$ (1253,6 eV) verwendet, wodurch dann Photoelektron-Emissionen bis zur maximalen Energie der verwendeten Strahlung beobachtet werden können.[85, 83]

Werden Elektronen aus den inneren Orbitalen eines Atoms herausgelöst, hinterlassen sie eine vakante, hoch energetische Position, die bestrebt ist, durch Elektronen äußerer Orbitale aufgefüllt zu werden. Wechselt ein Elektron von einem äußeren Orbital in ein Inneres, wird Energie mit dem Betrag der Elektronenbindungsenergie frei. Diese wird meist auf ein Elektron der äußeren Orbitale übertragen, welches dann wiederum aus dem Atom/Ion herausgeschlagen wird. Dieser Effekt wird als Auger-Effekt bezeichnet und die so entstandenen Elektronen besitzen Energien, die unabhängig von der Anregungsstrahlung aber spezifisch für das Element sind. Die Bezeichnung der jeweiligen Linien erfolgt durch die Angabe der Namen der Orbitale, aus dem zuerst ein Elektron ausgeschlagen wird, aus welchem das Elektron in das innere Orbital fällt und aus welchem das Elektron aus dem Atome herausgelöst wird. So bedeutet LMM beispielsweise, dass das erste Elektron aus dem L-Orbital herausgeschlagen wird, ein weiteres Elektron fällt aus dem M-Orbital in das L-Orbital und die Energie wird auf ein drittes Elektron in dem M-Orbital übertragen, welches dann das Atom verlässt. Um diese von

den restlichen Photoelektronen zu unterscheiden, werden zwei unterschiedliche Anregungsstrahlungen verwendet. Die Darstellung der Messungen ist hier sinnvollerweise so gewählt, dass die Parameter unabhängig von der Anregungsstrahlung sind. Das bedeutet, Auger-Elektronenenergien werden gegen die kinetische Energie (E_{kin}) aufgetragen, während Photoelektronen in Abhängigkeit von der Bindungsenergie (E_{bin}) (Energie der Anregungsstrahlung minus der kinetischen Energie) betrachtet werden.[85, 83]

In Kupferverbindungen sind sowohl Kupfer-Auger-Linien bei E_{kin} von 916 bis 919 eV (LMM) als auch Kupfer-Photoemissionen bei E_{bin} von 932 bis 934 eV ($2p_{3/2}$) zu beobachten. Die exakten Positionen der Maxima hängen jedoch vom Oxidationszustand und der chemischen Umgebung des Kupfers ab.[99, 100] In Abbildung 2.22 sind die häufigsten Verbindungen des Kupfers mit Sauerstoff und Schwefel im sogenannten Wagner-Plot dargestellt.[98]

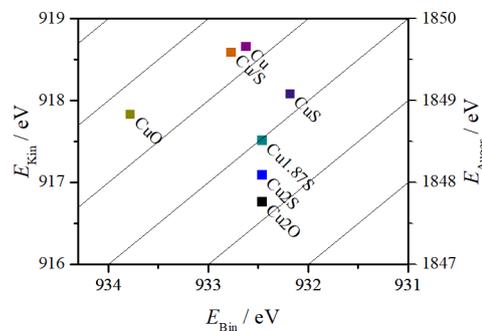


Abbildung 2.22: Wagner-Plot für verschiedene Cu_xO - und CuS_x -Spezies: Kinetische Energie des Auger-Elektronen-Maximums aufgetragen gegen das Maximum der Bindungsenergie des $\text{Cu}2p_{3/2}$ -Orbitals.

Der Wagner-Plot ermöglicht die Unterscheidung von verschiedenen Kupferoxidationszuständen. Es ist zu erkennen, dass viele der Kupferspezies eine ähnliche Bindungsenergie besitzen, wodurch deren Unterscheidung erschwert wird. Die kinetische Energie der Auger-Elektronen bietet hier jedoch ein besseres Unterscheidungsmerkmal. Da durch Probenaufladung eine Korrektur der Bindungsenergie vorgenommen werden muss, ist es möglich, dass durch falsche Korrektur die Energien leicht verschoben dargestellt werden. Dafür wurde der sogenannte Auger-Parameter eingeführt. Dieser ist die Summe aus kinetischer Energie der Auger-Elektronen und der $2p_{3/2}$ -Photoelektronen. Da sich bei dieser Summe ein etwaiger Fehler in der Korrektur aufhebt, weil beide Parameter um den gleichen Wert verschoben werden, ist dieser weniger fehleranfällig. Zudem ermöglicht der Auger-Parameter die Unterscheidung zwischen Cu_2O und Cu , was anhand der Bindungsenergie nicht möglich ist.[98, 101]

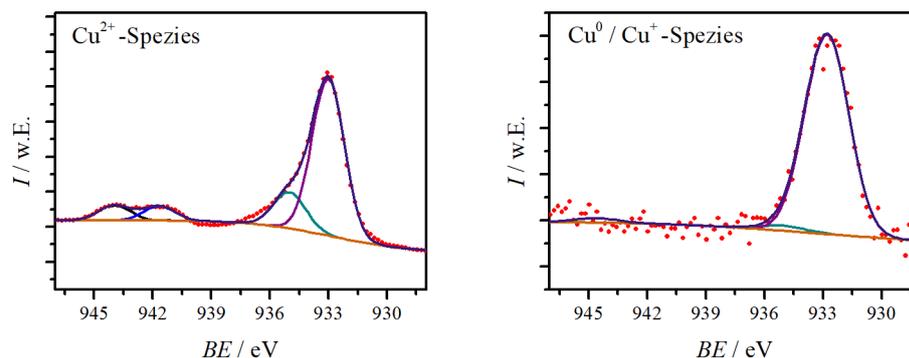


Abbildung 2.23: Auftragung zweier XPS-Spektren(Cu_{2p_{3/2}}-Signal von Cu²⁺ (links) und Cu⁺ (rechts)), sowie deren Anpassung des Untergrunds und mehreren Gauss-Peaks, die den jeweiligen Umgebungen des Kupfers entsprechen.

In Abbildung 2.23 sind die Cu_{2p_{3/2}}-Signale unterschiedlich oxidierten Kupferspezies dargestellt. Für Kupfer spezifisch ist, dass Cu²⁺ zwei Satellitenpeaks bei 934 eV besitzt. Die anderen beiden Oxidationszustände lassen sich durch den Wagnerplot unterscheiden. In dem Cu_{2p_{3/2}}-Peak ist zudem noch der Fit eines kleineren Peaks zu erkennen. Dieser veranschaulicht, dass es auch zu der Bildung von Mischphasen kommen kann, was die Unterscheidung weiter erschwert.[24, 98]

2.5.6 Sputter-Effekte

In den beiden vorangegangenen Kapiteln wurden die oberflächensensitiven Analysemethoden ToF-SIMS und XPS besprochen. Sie bilden die obersten Atomlagen der Probe ab. Beide Methoden werden häufig mit einer Sputter-Apparatur ausgestattet, welche hochenergetische Ionen erzeugt, die Atome aus der Oberfläche herausschlagen können. Durch kontinuierliche Anwendung können durch das Sputtern, oder auch Ätzen, Atomlagen der Probe abgetragen werden. Dies ermöglicht die Messung der Zusammensetzung einer Schicht in Abhängigkeit von der z-Koordinate. Es handelt sich hierbei jedoch um eine invasive Methode, da die oberen Schichten zerstört werden, wodurch eine Veränderung der Oberfläche nicht nur bedingt durch die Variation der z-Koordinate resultiert. In diesem Abschnitt soll diskutiert werden, wie sich die Verwendung des Sputter-Prozesses auf die Messungen in ToF-SIMS und XPS auswirkt.

Diese Fragestellung wurde schon von einigen Arbeitsgruppen in der Literatur untersucht. Panzner *et al.* [102] zeigten bereits 1985, dass sich

CuO und Cu₂O unterschiedlich unter Argonbeschuss verhalten. Während Cu₂O nur geringfügig die Zusammensetzung und den Oxidationszustand ändert, wird CuO direkt nach dem Beschuss zu Cu₂O reduziert. Allerdings wird auch angedeutet, dass es widersprüchliche Quellen für dieses Argument finden lassen. Diese Beobachtungen wurden auch von Andre Portz [103] bestätigt. Beide Arbeiten führen die höhere Stabilität von Cu₂O auf die größere Bindungsstärke zwischen Sauerstoff und Kupfer zurück, was sich auch in der Standardbildungsenthalpie beider Stoffe (-166,5 für Cu₂O und -155,2 kJ mol⁻¹ für CuO) widerspiegelt. Es wurde jedoch auch beschrieben, dass sich bei beiden Spezies nach einiger Zeit Hinweise für elementares Kupfer finden lassen.

Essentiell ist, eine klare Unterscheidung zwischen ToF-SIMS und XPS in dieser Hinsicht zu definieren. Während bei XPS das Sputtern ausschließlich für das Abtragen der Schicht genutzt wird, wird es bei ToF-SIMS zusätzlich auch genutzt, um Ionen aus dem Material zu schlagen, welche dann im Anschluss die zu analysierende Spezies darstellen. So werden etwaige Produkte des Sputter-Prozesses beim XPS von der Oberfläche entfernt und tauchen nicht in der Messung auf. In der ToF-SIMS-Messung ist es hingegen möglich, dass auch Sputter-Produkte zu den Messsignalen beitragen.

Ein weiterer Effekt ist das präferentielle Sputtern, bei dem unterschiedliche Ionen verschiedene Wahrscheinlichkeiten besitzen, aus dem Material herausgeschlagen zu werden. Dadurch ist es möglich, dass sich das Messsignal zwischen ursprünglichen und gesputterten Proben ändert und fälschlicherweise eine Änderung der Konzentration andeutet, welche real nicht vorliegt. Dieser Effekt kann minimiert werden, indem die Messparameter für alle Proben gleich gehalten werden. Hierbei ist hervorzuheben, dass bei XPS-Messungen die Analysetiefe etwas größer ist (*ca.* 10 nm), wodurch der Einfluss der Oberflächenterminierung geringer ins Gewicht fällt.

Kapitel 3

Experimentalteil

3.1 Synthese

3.1.1 Chemikalien

Alle Chemikalien besaßen analytischen Reinheitsgrad. Polyvinylpyrrolidone (PVP, MW = 1300000 g mol⁻¹, Alfa Aesar), Polyacrylonitrile (PAN, MW = 150000 g mol⁻¹, Sigma-Aldrich), Cu-2-ethylhexanoat (Lösungsmittelfrei, 16% bis 19% Cu, Alfa Aesar), Kupferperlen (*Aldrich*, 2-8 mm, 99,9995%), Dimethylformamid (DMF, Sigma-Aldrich), entionisiertes Wasser (H₂O) und Ethanol (EtOH) wurden wie erhalten verwendet. Die Substrate waren Si-Einkristallwafer, geschnitten in [1 0 0]-Richtung, welche vor der weiteren Verwendung mit einer *ca.* 100 bis 120 nm Dicken SiO₂-Schicht versehen wurden, indem sie im Ofen und Luftatmosphäre in 3 h auf 900°C aufgeheizt und dann auf dieser Temperatur für 10 h gehalten wurden.

3.1.2 Herstellung von CuO-Dünnschichten durch thermische Oxidation

Für die Kupferoxide-Deposition wurden oxidierte Si-Wafer in eine eigens angefertigte Vakuumkammer gespannt und Kupferperlen in ein Wolfram-Heizschiffchen darunter gegeben. Die Anlage wurde auf einen Druck < 10⁻⁴ mbar evakuiert und das Heizschiffchen durch elektrischen Strom erhitzt. Die Schichtdicke und Wachstumsrate wurden durch eine Quartz-Mikrowaage kontrolliert, welche sich direkt neben dem Si-Wafer befand. Als Aufdampftrate wurden 0,5 nm s⁻¹ gewählt und eine Kupferschicht von 50 nm aufgedampft. Anschließend wurde die Probe aus der Aufdampfanlage ausgebaut und in einem Ofen 3 h auf 550°C aufgeheizt und auf dieser

Temperatur für 5 Stunden gehalten.

3.1.3 Lithographische Strukturen

Die lithographisch strukturierten Proben wurden von Enriko Lankau im Rahmen seines Vertiefungsprojekts hergestellt. Nach der Oberflächenoxidation des Silizium-Substrates wurde dieses mit Isopropanol gereinigt und anschließend getrocknet. Dann wurden 750 μL des Negativ-Resist *ma-N 1420* aufgesponnen und bei 100 °C für 120 s ausgehärtet. Die Probe wurde für 21 s mit dem Maskaligner MA 56 belichtet und in *ma-D 533/S* für 65 s entwickelt. 3 nm Chrom sowie 50 nm Gold wurden als Elektrodenstruktur aufgedampft und der verbleibende Photoresist mit Aceton entfernt. Für die Kupferstruktur wurden 750 μL des Positiv-Resist *PMMA 950K 4A* aufgebracht und für 90 s bei 180 degC geheizt. Anschließend wurde die Struktur in dem Rasterelektronenmikroskop (*JEOL JSM 7001F*) mit der Software *XENOS XeDraw2* in den Photoresist geschrieben. Nach Entwicklung des Resists wurden 50 nm Kupfer durch thermisches Verdampfen aufgebracht und wie die anderen Proben für 3 h bei 550 °C oxidiert.

3.1.4 Sputter-Deposition von CuO_xS_y -Dünnschichten

Die sputter-deponierten Dünnschichten wurden mittels Radio-Frequenz-Magnetron-Sputtern auf Saphir(Al_2O_3)-Einkristallen von Christian Kandzia hergestellt, wie schon von Meyer *et al.* [10] beschrieben. Die Plasmaerzeugung erfolgt mittels eines Radiofrequenzgenerators der Firma *Dressler* mit einer Maximalleistung von 300 W. Die Probe wurde auf 450°C geheizt. Der Basisdruck wurde unterhalb von 10^{-5} mbar eingestellt und der Arbeitsdruck war zwischen 10^{-3} und 10^{-2} mbar. Als Sputter-Gas diente Argon, welches mit einer Flussrate von 47 sccm zugeleitet wurde. Um das entsprechende Oxid einzustellen, wurden zusätzlich 50 sccm Sauerstoff und eine variable Menge Schwefelwasserstoffgas (H_2S , 0,0 bis 5,8 sccm) eingeleitet. Um langsames Abkühlen und damit verbundene, mögliche Veränderungen zu verhindern, wurden die Proben direkt nach Beenden des Sputter-Vorgangs direkt von dem Heizer geschoben. Es wurden nur Dünnschichten gewählt, die eine Schichtdicke von *ca.* 100 nm aufwiesen. Wie aus 2.2 zu erkennen ist, ist die so zu erwartende Kristallphase das Tenorit (CuO), wenn kein H_2S hinzugegeben wird.

3.1.5 Nanofasern durch Elektrospinnen

Das Elektrospinnen der Nanofasern wurde nach der Vorschrift von Einert *et al.* [104] durchgeführt. Hierbei wurden 140 mg PAN in 1660 mg DMF gelöst und über Nacht gerührt. Dann wurden nach vollständigem Lösen des PAN 200 mg Cu-2-Ethylhexanoat hinzugegeben und die Lösung weiter gerührt, bis sich alles gelöst hatte. Die resultierende Lösung besaß 7 %_m PAN und 10 %_m Cu-2-Ethylhexanoat.

Die Nanofasern wurden durch eine eigens konstruierte Elektrospinn-Kammer hergestellt. Dafür wurde die Lösung in eine Spritze (1 mL, $\phi_{innen} = 4,73$ mm) mit abgeflachter Kanüle (B — Braun, $\phi_{innen} 0,8$ mm) gegeben und diese dann in eine Spritzenpumpe (*Havard Apparatus*, 11 Plus MAI 70-2208) eingespannt. Als Gegenelektrode wurde eine Messingplatte ($\phi = 10$ cm) mit Aluminiumfolie ummantelt. Kanüle und Gegenelektrode wurden im Abstand von *ca.* 10 cm in einer geschlossenen Kammer aufgestellt und an eine Hochspannungsquelle (*Scientific Instruments*, *TSI-HV*) angeschlossen. Als Standardparameter wurden eine relative Luftfeuchtigkeit von 10% und eine Beschleunigungsspannung von 10 kV gewählt, wobei die Kanüle auf 8 kV und der Kollektor auf -2 kV eingestellt wurden.

Die frisch gesponnenen Fasern wurden vom Kollektor abgezogen und dann auf ein vorgefertigtes Sensor-Leersubstrat der Firma *Umweltsensortechnik (UST)-GmbH* (Geschwenda/Deutschland) aufgebracht. Dieses Leersubstrat besaß ein 3×3 cm²-Aluminiumoxid-Plättchen, auf dessen Unterseite eine Platin-Heizstruktur, entsprechend eines Pt10-Heizers, sowie auf der Oberseite eine Platin-Interdigital-Struktur (Spalt- und Pfadbreite = 25 μ m) enthielt. Die Interdigitalstruktur wurde vor Verwendung noch mit 3 μ L 1 gew.% PVP-Lösung (in Ethanol) beschichtet, um die Adhäsion der Fasern zu erhöhen. Anschließend wurden die Fasern mit Hilfe des UST-Substrates durch Anlegen einer Heizspannung von 6,3 V auf *ca.* 550°C mit 2°Cmin⁻¹ geheizt und dort für 2 h gehalten. Die Spannungsquelle war ein programmierbares Labornetzteil *K3005P* von der Firma *KORAD*.

3.2 Charakterisierung

3.2.1 Instrumente

U-I-Kennlinien

Zur Messung der *U-I*-Kennlinien wurde die Elektrochemie-Messbrücke *VersaStat3* der Firma *Princeton Applied Research* verwendet. Die Standardmessraten betragen 0,4 V/s in einem Potentialbereich von -1,5 bis 1,5 V. Als Aufnahmesoftware wurde *VersaStudio* verwendet.

AFM

Für die AFM-Messungen wurde das Modell *SmartSPM* der Firma *AIST-NT* mit Messspitzen der verwendet, welches mit einer *SEIHR*-Spitz von *Seiko Instruments* betrieben wurde. Die Auswertung der Daten wurde mit der kostenfreien Software *Gwyddion* (Version 2.49) durchgeführt.

Widerstandsmessungen

Die Widerstände wurden durch ein *Keithley 6517A*-Multimeter geloggt und mithilfe eines selbst geschriebenen Python-Programms sekundlich ausgelesen und geloggt. Innerhalb einer Messperiode wurde zuerst für 200 ms eine Spannung von +1 V, dann für 200 ms eine Spannung von -1 V und für die restlichen 600 ms kein Potential angelegt, um so möglicher Elektromigration entgegenzuwirken.

Temperaturbestimmung

Das Thermoelement Typ-K, welches zur Temperaturbestimmung genutzt wurde, wurde über den Adapter *TC01-USB* der Firma *National Instruments* ausgelesen und mit den mitgelieferten *LabView*-Programm ausgelesen und geloggt.

Ellipsometrische Messungen

Ellipsometrische Messungen wurden mit dem *SE400adv*-Laserellipsometer der Firma *SENTECH* mit einer Wellenlänge von 633 nm aufgenommen.

Röntgenbeugung

Röntgenbeugung wurde an dem Pulverdiffraktometer *PANalytical X'pert Pro*-Setup mit einer Kupfer-Röntgenröhre ($\text{Cu}_{K,\alpha,1}$ und $\text{Cu}_{K,\alpha,2}$ -Strahlung,

$\lambda_1 = 154,06$ pm und $\lambda_2 = 154,43$ pm, $I_{K,\alpha,2}/I_{K,\alpha,1} = 0,5$) und einem *X'Celetor*-Detektor aufgenommen. Die Beschleunigungsspannung betrug 40 keV und der Emissionsstrom 40 mA. Die Probe wurde mit 1 rpm gedreht, die Messgeschwindigkeit betrug von $0,3^\circ \text{ min}^{-1}$. Die Blendeneinstellungen wurden wie folgt gewählt: Sollerblende = $\frac{1}{2}^\circ$, Divergenzblende = 1° und Anti-Streublende $\frac{1}{2}^\circ$.

XRD an Nanofasern

Die Nanofaser-Sensoren wurden in dem Dünnschicht-Diffraktometer *XPert3 MDR* von *PANalytical* unter Verwendung von $\text{Cu}_{K,\alpha}$ -Strahlung im $\theta/2\theta$ -Modus unter Verwendung eines Plattenkollimator und einer 2 mm Maske vermessen. Um große Intensitäten zu erreichen, wurde die Einfall-Blende auf 1 mm und die Divergenzblende auf „automatisch“ gesetzt. Da die gemessenen Daten hauptsächlich das Substrat und die darauf befindliche Platin-Struktur zeigten, wurde die Zusammensetzung mit der Auswertesoftware *HighScore Plus* von *PANalytical* bestimmt. Dafür wurden folgende ICSD-Referenzkarten genutzt: Saphir (Al_2O_3 , 98-005-2647), Platin (Pt, 09-006-4817), Anilit (Cu_7S_4 , 98-001-6011), Paramelaconit (Cu_4O_3 , 98-000-1381/98-007-7675), Digenit (Cu_9S_5 , 98-005-3331), Tenorit (CuO , 98-006-9094) und Kuprit (Cu_2O , 98-008-5080).

REM und EDX

Raster-Elektronen-Mikroskopie(REM)-Aufnahmen wurden mit dem Modell *Merlin* der Firma *Zeiss* mit einer Beschleunigungsspannung von 3 kV und einem Probenstrom von 100 pA erstellt. Der Arbeitsabstand betrug standardmäßig 4 mm. Zudem war das REM mit einem EDX-Detektor *X-MAX50* der Firma *Oxford Instruments* ausgestattet, mit dem bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV, einem Arbeitsabstand von 5 mm und einem Probenstrom von 2,5 bis 4,0 nA die gezeigten **EDX-Spektren** aufgenommen wurden.

TEM und SAED

Transmissions-Elektronen-Mikroskopie(TEM) und **Elektronenbeugung** (engl.: *selected-area-electron-diffraction, SAED*) wurden mit dem *Philips CM30* bei einer Beschleunigungsspannung von 300 kV aufgenommen.

Raman-Spektroskopie

Raman-Spektroskopie wurde mit dem Raman-Mikroskop von *SENTER-RA* mit *BRUKER*-Optiken gemessen. Die Anregungswellenlänge $\lambda_{exc.}$ war 532 nm, die Anregungsleistung betrug meist 2 mW und das Objektiv ein 100x-Objektiv von *Olympus*(MPLan N 100x). Die Messkontrolle und Datentransfer erfolgten mit der zugehörigen Software *OPUS*.

Hall-Effekt-Messungen

Für die Bestimmung des Hall-Widerstandes wurde auf die 5×5 mm² großen Proben vier 1×1 mm² Goldelektroden auf die Ecken aufgedampft und mit Leitsilber-Paste elektrisch mit einem Kupferdraht kontaktiert. Die Messung erfolgte in „Van der Pauw“-Konfiguration mit einem eigens errichteten Aufbau unter der Verwendung von einem *Keithly Nanovoltmeter 2128A*, einer *Keithley Precision Current Source 6220*, einer *Keithley Picoammeter/Voltage Source 487* und einem *Keithley Switch System 7001*. Der elektrische Kontakt der Anschlüsse wurde vor jeder Messung durch Aufnahme einer *U-I*-Kennlinie von jeweils zwei Anschlüssen sichergestellt. Das Magnetfeld wurde durch einen Magneten mit Spannungsquelle von AEG (EA-PS 9300-25, 0-300 V, 0-25 A, 3 kW) auf ein 1 *Tesla* gesetzt. Der Hall-Widerstand wurde jeweils um die im feldfreien Zustand gemessenen Werte korrigiert. Ein eigens geschriebenes C# -Programm diente zur automatisierten Aufnahme der Daten.

XPS-Messungen

Mit einem *PHI 5000 Versaprobe Scanning ESCA Microprobe* von *Physical Electronics* wurden XPS-Messungen aufgenommen. Als Röntgenquelle diente eine Al-Anode mit 50 W Leistung und einer Beschleunigungsspannung von 15 kV. Übersichtsspektren wurden mit einer Auflösung von 1 eV, einem Zeitschritt von 20 ms und einer Pass-Energie von 187,85 eV gemessen. Die Detail-Spektren wurden mit einer Auflösung von 0,2 eV, Zeitschritten von 50 ms und einer Pass-Energie von 23,5 eV gemessen. Die Tiefenprofile wurden durch sukzessives Abtragen der Schichten mit einem Argon-Sputterstrahl (1 kV, $9,5 \mu A$ und 2×2 mm²) erhalten. Die Daten wurden mit der Software *Casa XPS* geladen, der Kohlenstoff-Peak angepasst und so korrigiert, dass er bei 284,8 eV lag. Die Auswertung der Daten wurde zum einen mit *Casa XPS* zum anderen mit selbst programmierten *Python*-Programmen durchgeführt, um die Grenzen der angepassten Parameter für

alle Anpassungen konstant zu halten. Die angepasste Funktion lautet:

$$I(E_U, \sigma_U, A_U, \sigma, E_{B,1}, A_1, \dots, E_{B,n}, A_n) = I_U(\sigma_U, E_{B,U}, A_U) + B + \sum_{i=1}^n I(E_{B,i}, \sigma, A_i) \quad (3.1)$$

mit U als konstantem Untergrund und :

$$I(E_{i,c}, \sigma, A_i) = \frac{A_i}{\sqrt{2\pi}\sigma^2} \exp - \frac{(x - E_{i,c})^2}{2\sigma^2} \quad (3.2)$$

wobei jeder Peak durch eine Gauss-Dichtefunktion dargestellt ist und σ_x die Breite, $E_{B,x}$ das Zentrum des Peaks und A_x die Fläche des Peaks sind. Und:

$$I_U(\sigma_U, E_{B,U}, A_U) = \frac{A_U}{2} \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{x - E_{B,U}}{\sqrt{2\pi}\sigma_U^2} \right) \right) \quad (3.3)$$

Der Untergrund ist durch eine entsprechende Gauss-Verteilungsfunktion dargestellt, wobei A_U der Skalierungsfaktor der Funktion ist. Die Zahl der Gauss-Profile (n) betrug meist 4 und die Peak-Zentren ($E_{B,n}$) wurden entsprechenden Referenzlagen vordefiniert.

UV/vis-Spektren

Die UV/vis-Spektren wurden mit dem *Lambda 750* von *Perkin Elmer* erhalten. Um die kleinen Proben adäquat messen zu können, wurden sie auf eine Lochblende ($\phi_{innen} = 4 \text{ mm}$) geklemmt, welche dann anstelle des Küvettenhalters in den Strahlengang gebracht wurde. Da nur ein Probenhalter verfügbar war, wurde der Referenzstrahlengang mit einem 10%-Strahlabschwächer versehen und von den gemessenen Daten eine zuvor gemessene Referenzmessung von dem reinen Saphir-Substrat abgezogen.

ToF-SIMS

Die ToF-SIMS-Messungen wurden mit dem Modell *5-100* der Firma *Ion-TOF GmbH* im negativen Modus gemessen, dabei wurden Bismut-Ionen (Bi^+) zur Analyse mit 25 keV beschleunigt und die Zykluszeit (*cycle time*) auf 60 s gesetzt. Mit Cs-Ionen, deren Energie 500 eV und deren Ionenstrom 50 nA betragen, wurde ein $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ -Krater Schicht für Schicht abgetragen und jeweils die innere Fläche von $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ analysiert. Die Daten wurden mit der Software *Surface Lab* (version 6.6) ebenfalls von *Ion-ToF GmbH* ausgewertet. Um die Tiefenprofile besser zu vergleichen, wurden von verschiedenen Kurzen der „Schwerpunkt“ bestimmt, indem die Messkurve integriert wurde. Der Schwerpunkt stellt bei dieser Messung denjenigen Punkt dar, bei dem auf beiden Seiten die gleiche integrale Fläche vorliegt.

Impedanz-Spektroskopie

Die Impedanz-Messungen wurden mit einem Platinencomputer und entsprechender Impedanz-Erweiterung von *redpitaya* gemessen, dabei wurden, wenn nicht anders erwähnt, jeweils zwei der vier Messelektroden an einen Kontaktstift angeschlossen, welcher dann die CuO_xS_y -Probe kontaktierte. Es wurde über einen Messbereich von 1 bis 100 Hz mit 4 Wiederholungen und 10 Messpunkten gemessen, im Bereich von 100 bis 10^6 Hz wurden 10 Wiederholungen mit 10 Messpunkten pro Dekade aufgenommen. Es wurde mit einer Amplitude von 0,4 V und einer angelegten Offset-Spannung von 0,0 V gemessen, da die Messungen der extrem großen Widerstände sonst zu Fehlern geführt hätten.

3.2.2 Datenaquise

Für alle selbst geschriebenen Daten-Logger wurde die Programmiersprache *Python* (Version 2.7.11) mit der Bibliothek für serielle Anschlüsse (*PySerial*) genutzt. Das entsprechende USB-Gerät wurde durch Senden des Abfragewertes angesteuert, die zurückgesendeten Messwerte wurde zusammen mit dem lokalen Zeitstempel sekundlich in eine Textdatei geschrieben. Jedes Log-Programm eröffnete zudem einen TCP-Server, welcher entsprechend der Anwendung Befehle empfangen und an das USB-Gerät weitergeben konnte. Durch Programmieren eines separaten Steuerprogramms war es so möglich, das Mitschreiben der Messwerte ununterbrochen durchzuführen, während trotzdem die Möglichkeit bestand, Parameter, wie Temperatur, Gaszusammensetzung oder Flussrate anzupassen. Das Steuerprogramm griff dabei nur auf die entsprechenden TCP-Server zu und beeinflusste die Geräte nicht direkt.

3.3 Gassensorik

3.3.1 Gasmisch-Einheit

Das Mischen der Gasatmosphäre wurde über 8 Massenflussregler der Firma *MKS* ausgewählt. Die einzelnen Regler wurden über eine eigens entworfene elektrische Schaltung angesteuert, welche über USB mit dem Kontroll-PC verbunden war und so die Sollwerte einstellte. Der Schaltplan ist in Abschnitt 7.3 dargestellt. Synthetische Luft, Methan und auch Stickstoff wurden jeweils über zwei Massenflussregler zugeleitet, wobei einer jedes Paares über eine mit Wasser gefüllte Waschflasche angeschlossen war, um das entsprechende Gas mit Wasser anzureichern und damit zu ermöglichen, dass die relative Feuchtigkeit eingestellt werden konnte. Das H_2S -Testgas wurde bereits in einer verdünnten Konzentration von 100 ppm in Stickstoff in einen Massenflussregler geleitet. Der Zugang des Testgases wurde zudem über ein Magnetventil gesteuert, um zu ermöglichen, dass die Gasleitung vor der Messung gespült werden kann. Die Gasströme wurden so gewählt, dass das Testgas immer zu dem trockenen Gasstrom beitrug, und der Gesamtfluss wurde immer auf 200 sccm gesetzt.

3.3.2 Dünnschicht-Expositions-Messung

Die Messungen der Dünnschichten wurden in einer speziell errichteten Apparatur durchgeführt. Die Probe (5) wurde mit zwei Gold-Kontaktstiften (4) gegen einen 33 Ω -Heizwiderstand (3) gedrückt. Ein Typ-K- Thermoelement (2) wurde ebenfalls auf die Dünnschicht gedrückt. Über einen Viton-Schlauch wurde das voreingestellte Gasgemisch direkt auf die Probe geleitet. Der gesamte Aufbau wurde durch PEEK-Strukturen gestützt und in eine Kunststoff-beschichtete Box (Volumen *ca.* 2 L) eingesetzt.

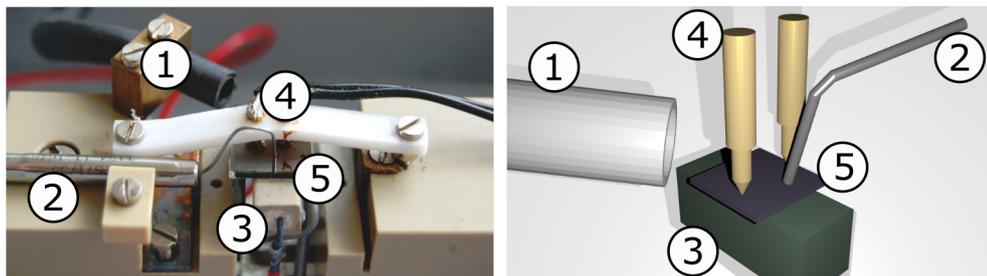


Abbildung 3.1: Fotografie (links) und schematische Zeichnung (rechts) des Messaufbaus. Gaszuleitung (1), Thermoelement (2), Heizwiderstand (3), Kontaktpins (4) und Probe (5).

Der Widerstand wurde an den beiden Kontaktstiften(4) mit dem *Keithley 6517A*-Multimeter ausgelesen.

Die Probenreihe *SP-exp*, *SP-var*, *Ox-exp* und *Lit-exp* wurden alle gleich vermessen. Zuerst wurde ein Gasfluss von 140 sccm trockener und 60 sccm feuchter synthetische Luft auf die Probe geleitet und durch anlegen der Heizspannung (U_H) an den 33Ω -Heizwiderstand auf *ca.* 160°C geheizt. Nach 5 min Aufheizphase folgten drei automatisierte Anpassungen der Temperatur mit anschließender Wartezeit von jeweils 5 min. So wurde sichergestellt, dass die Temperatur $160\pm 2^\circ\text{C}$ betrug und die Leitwertänderung, welche durch die Anpassen an die neue Temperatur hervorgerufen wird, abgeschlossen war. Zum Start der Messung wurde die Flussrate des 100 ppm H_2S in Stickstoff auf 20 sccm und die der trockenen Luft auf 120 sccm gesetzt. Nach entsprechender Expositionzeit wurde die H_2S -Flussrate wieder auf 0 sccm und die trockene Luft auf 140 sccm geändert.

Um die Dünnschichten und den Messaufbau vor zu großen Strömen zu schützen, wurde ein Widerstand von 100Ω mit der Probe in Reihe geschaltet. Da bei den lithographisch hergestellten Schichten der Strom einen Effekt zeigte, wurde für die Untersuchung des Aspektverhältnisses ein Schutzwiderstand von $10 \text{ k}\Omega$ gewählt.

3.3.3 Aufbau zur *in-situ*-Messung von Dünnschichtproben

Mithilfe von 3D-Druck wurde ein neues Gehäuse mit geringen Kammervolumen erstellt (siehe Abbildung 3.3). Um dieses Gehäuse zu schließen, wurde ein Mikroskopie-Objektträger auf die Öffnung gepresst. Als Kontaktelektroden dienten vergoldete Klemmen, welche die Probe auf den 33Ω -Heizwiderstand pressten. Die Temperatur wird in diesem Fall durch ein PT1000-Temperaturwiderstand mittels eines Arduino-Nano-Mikrocontrollers aufgenommen. Der Schaltplan ist in 7.4 dargestellt.

3.3.4 Nanofaser-Messungen

Die Nanofaser-Sensoren wurden in einen speziell gedrehten Teflon-Block eingespannt (Abbildung 3.2), so dass die Sensorfläche parallel zu dem bereitgestellten Gasstrom in der Mitte des Blocks lag. Durch eine computergesteuerte Spannungsquelle (*KORAD: K3005P*) wurde der interne Pt10-Heizer des Sensorsockels auf die entsprechende Temperatur geheizt. Zum Messen des Widerstands der Nanofasern wurde an die interne Interdigital-Struktur das *Keithley* High-Resistance-Meter angeschlossen. Die Gasmessung wurde unter definierter Gasatmosphäre des Gasmischers (3.3.1) vorgenommen, wobei

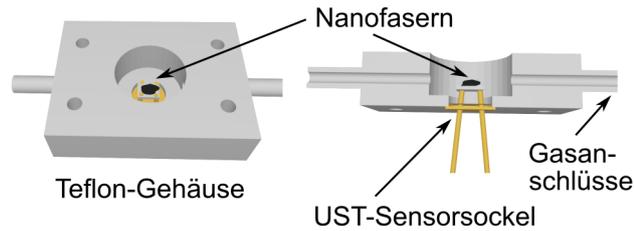


Abbildung 3.2: Schematische Zeichnung des Teflon-Blocks in welchen die Nanofasern auf UST-Sensorsocleln vermessen wurden.

eine Standard-Konzentration von 10 ppm H_2S (100 ppm in N_2 , Flussrate 20 sccm) in Luft mit einer relativen Luftfeuchte von 30% (120 sccm trockene und 60 sccm feuchte synthetische Luft) eingestellt war. Hierbei wurde die Mess- bzw. Regenerationstemperatur erreicht, indem alternieren 2,0 V bzw. 4,2 V für jeweils 30 min an die Heizstruktur des Sensors angelegt wurden. Der Gasstrom wurde während der Regeneration nicht verändert. Die Temperatur wurde mit einem Typ-K-Thermoelement regelmäßig kontrolliert.

3.4 Neue Gasmess-Apparatur

Wie in dieser Arbeit gezeigt wird, versagen die meisten Multimeter, wenn es darum geht, die Perkolations-Schwelle zu messen. Hauptgrund hierfür ist, dass diese Multimeter eine minimale Spannung anlegen und den fließenden Strom messen. Da das System jedoch nicht nur Ohm'sche Kontakte aufweist, erweist sich diese Methode als problematisch. Es ist essentiell, dass eine ausreichende Spannung an den Sensor angelegt wird, um außerhalb der Schottky-Barriere zu messen. Des Weiteren ist es aber auch nötig, dass der Strom durch einen Schutzwiderstand begrenzt wird, weil sonst die Erwärmung der Sensorstruktur zu einer Verfälschung des Messwertes führt. Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, wurde ein Schwingkreis (siehe Abbildung 7.2) aufgebaut, in welchem der Sensor den Widerstand darstellt und ein Kondensator bekannter Kapazität den Kreis ergänzt. Ein Schmitt-Trigger sorgt für das alternierende Feld, sobald die Spannung am Eingang einen Grenzwert unter- bzw. überschreitet, wechselt dieser die angelegte Spannung entgegengesetzt. Der Kondensator lädt bzw. entlädt sich jeweils über den Innenwiderstand des Sensors. Um der Überhitzung vorzubeugen, wird ein konstanter Widerstand mit dem Sensor in Reihe geschaltet. Zudem wird über ein Relais zwischen zwei Kondensatoren gewechselt, um einen größeren Widerstandsbereich abzudecken. Der Wechsel des Kondensators erübrigt sich jedoch, wenn der Schutzwiderstand ausreichend

groß gewählt wird. Ein Mikrocontroller kann dann die Schaltfrequenz des Schmitt-Triggers auslesen und mit einer zuvor aufgenommenen Referenz-tabelle auswerten. Da sich die Frequenz antiproportional zum Widerstand verhält, sind relativ wenige Messpunkte nötig.

3.5 *In-Situ*-Aufbauten

3.5.1 Reflektometrie

Zur Messung der Schichteigenschaften wurden verschiedene *in-situ*-Messaufbauten konzipiert, welche ermitteln sollten, ob die Messungen durchführbar waren bevor sie in Edelmetall geätzt wurden. Die Aufbauten wurden mittels des 3D-Druckers *RoVa3D* und einem ABS-Filament erstellt.

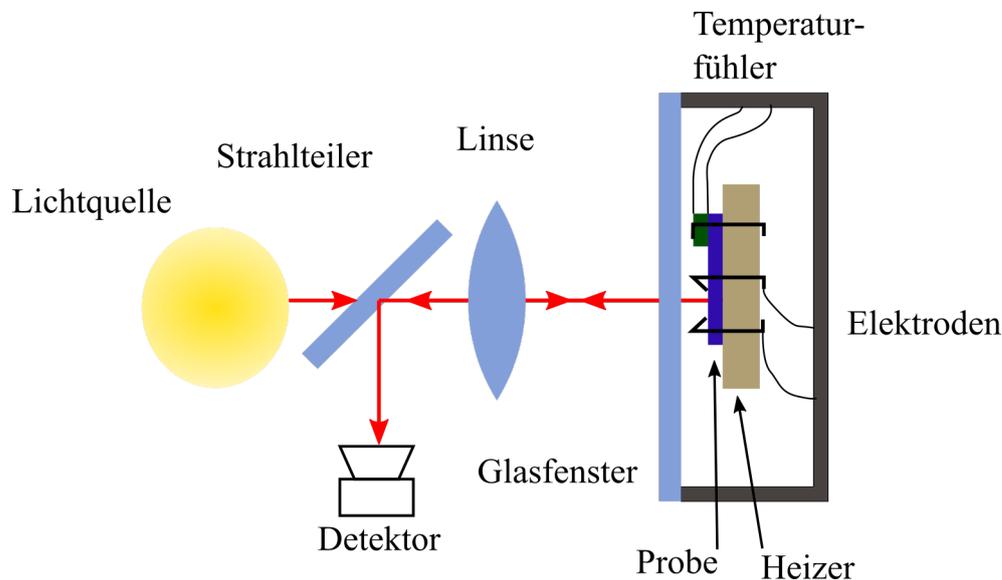


Abbildung 3.3: Schematische Zeichnung des *in-situ*-Reflektometrie-Aufbaus mit der Probe unter Reaktivgas.

In Abbildung 3.3 ist zuerst der Messaufbau einer selbst konzipierten Reflektometrie-Messzelle dargestellt. Die Einhausung und Halterungen bestehen hierbei aus ABS. Um die Dünnschicht zu exponieren, wurde die Probe auf einen 33 Ω -Heizer mit Hilfe von vergoldeten Kontaktstiften geklemmt, welche gleichzeitig auch als Kontaktelektroden für die elektrischen Messungen dienen. Mit einem dritten Stift wurde ein Pt1000-Thermowiderstand auf die Probe geklemmt, um die Temperatur zu verfolgen. Das Gefäß wurde

mit einem gläsernen Mikroskop-Objektträger verschlossen und an die jeweiligen Gasanschlüsse die Zu- bzw. Ableitung des Gasgemisches angeschlossen. Die Reflektometrie-Messungen wurden an der Universität Paderborn in der Arbeitsgruppe von Dr. Thorsten Wagner mittels des *USB2000+*-Spektrometers von *Ocean-Optics* aufgenommen. Als Lichtquelle diente dabei ein *ecoVis* ebenfalls von *Ocean-Optics*. Die entsprechenden Optiken wurden selbst zusammengebaut und getestet. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden sowohl eine Untergrundmessung mit einem schwarzen Papier aufgenommen als auch eine Referenzmessung eines Siliziumwafers. Diese wurden denn in der Messsoftware direkt mit den Messdaten verrechnet und ergaben so neben dem gemessenen auch das korrigierte Spektrum. In dieser Arbeit sind nur die korrigierten Messungen gezeigt.

3.5.2 Ellipsometrie

Wie in 3.5.1 bereits vorgegangen, wurde für die *in-situ*-Ellipsometrie-Messung eine eigene Messzelle konstruiert und mittels 3D-Drucker aus ABS gedruckt. In Abbildung 3.4 ist die Messzelle schematisch dargestellt. Wie-

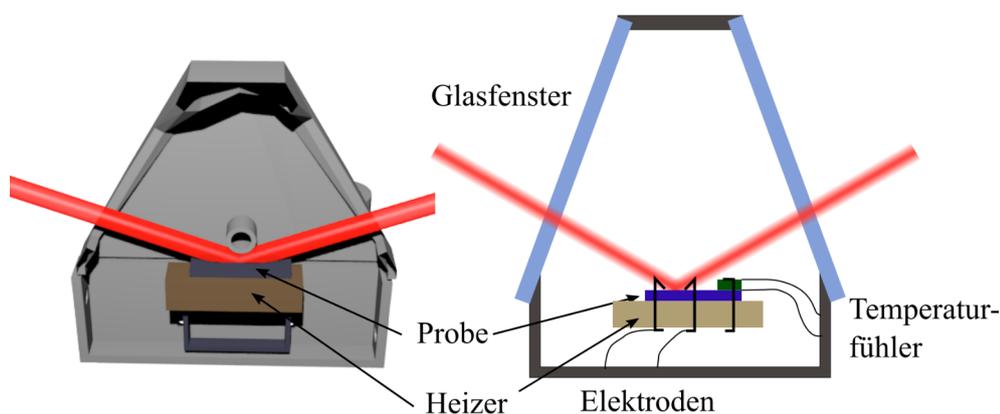


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau des *in-situ*-Ellipsometrie-Messaufbaus. Links, die 3D-Simulation und rechts, die schematische Zeichnung.

der wurde ein 33Ω -Heizwiderstand verwendet, welche auf einem Stahlblech befestigt war. Die Probe wurde mit den Kontaktelektroden auf den Heizer geklemmt und mit einer weiteren Klemme wurde ein Pt1000-Thermowiderstand auf die Oberfläche der Probe geklemmt. Die Probe wurde im Ellipsometer fokussiert, bevor der Deckel auf die Kammer gesetzt wurde. Die Fenster für den messenden Laserstrahl bestanden aus Borosilikat-Objektträgern, welche senkrecht zu dem Laserstrahl justiert wurden. Durch

den senkrechten Einfall wurde gewährleistet, dass diese Fenster die Polarisation des Lichtes nicht beeinflussten. Als Modell wurde für die Ellipsometrie ein Dreischichtmodell gewählt. Die unterste Schicht stellte das Substrat Silizium dar, die mittlere die oberflächenoxidierte Schicht (SiO_2) und die oberste die CuO-Probeschicht, von welcher der Brechungsindex und die Schichtdicke bestimmt wurden. Das Gasgemisch wurde wieder durch die bereits beschriebene Gasmischapparatur bereitgestellt, der Widerstand über das *Keithly 6517A* Multimeter und die Temperatur über den selbstgebauten Arduino-basierten Spannungsteiler gemessen. Das Ellipsometer (*SE400adv*) wurde im kontinuierlichen Messmodus betrieben, in welchem jede Sekunde eine Messung aufgenommen wurde.

Kapitel 4

Dünnschichten

Der Perkulations-Effekt ist im Modell leicht zu verstehen, kann allerdings in Realsystemen erheblich mehr Einflüssen unterliegen. Wie in Abschnitt 2.4.1 bereits gezeigt wurde, wurde in den Berechnungen bereits ein endlicher Wert für die Widerstände eingeführt. Zudem wurden auch p-n-Übergänge zwischen kristallinen Domänen in Betracht gezogen. Die Einflüsse in realen Systemen sind nicht eindeutig geklärt, deshalb geht es in diesem Kapitel um Dünnschichten, welche reales Verhalten zeigen. Zum anderen sind sie aber definiert genug, um mögliche Nebeneinflüsse aufzudecken. Für diese Untersuchungen wurden drei Probenchargen hergestellt, umfassend charakterisiert und werden im Folgenden verglichen. Zur Synthese wurde zuerst die Radiofrequenz-Magnet-Sputter-Deposition gewählt, da hiermit homogene Schichten mit kontrollierbarer Dicke hergestellt werden können. Durch Zugabe von Reaktivgasen wie H_2S und O_2 kann die Zusammensetzung variiert werden, dadurch wurden in vorangegangenen Arbeiten [10, 1] verschiedene Stöchiometrien von Cu_xO hergestellt und auf ihre Vergleichbarkeit in der H_2S -Detektion untersucht. In dieser Arbeit sollen sputter-deponierte Dünnschichten (Abbildung 4.1 rechts) aus CuO gezeigt werden, welche unter Messbedingungen für unterschiedliche Zeiten einer H_2S -haltigen Atmosphäre ausgesetzt wurden. Diese exponierten Proben tragen das Kürzel *SP-exp-xx*, wobei *SP* für die Depositionsart (Sputtern), *exp* für die Exposition und *xx* stellt die entsprechende Dauer der Exposition dar.

Zum direkten Vergleich wurde durch Zugabe von H_2S in die Sputter-Kammer versucht eine homogene CuO_xS_y -Schicht herzustellen. Hierbei wurde der H_2S -Fluss während der Deposition variiert (*var*). Daraus ergibt sich folgendes Kürzel: *SP-var-xx*. *xx* steht hierbei für die gewählte H_2S -Flussrate in sccm (*engl.: standard cubic centimeter*). Es ist bei dieser Synthese allerdings nicht bekannt, wie die resultierenden Schichten zusammengesetzt sind. Daher soll die folgende Charakterisierung insbesondere auf die Zusammen-

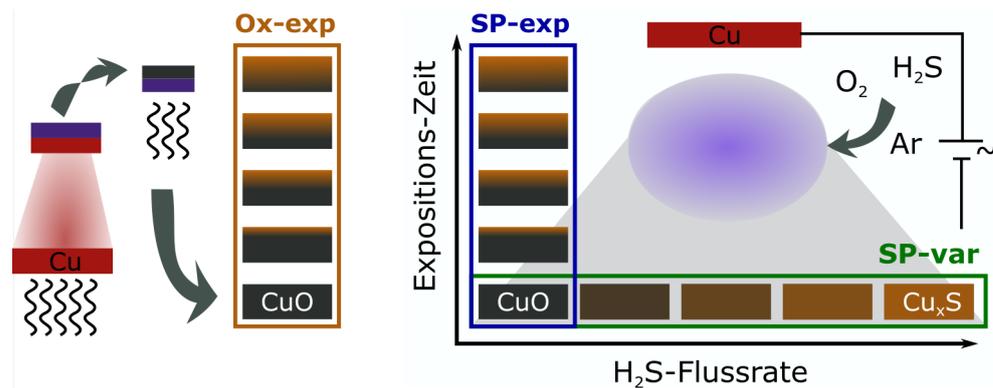


Abbildung 4.1: Übersicht und Farbcode der Dünnfilm-Probenreihen: Dünnschichten aus thermischer Oxidation von Vakuum-deponierten Cu (*Ox-exp*, orange), CuO-Dünnschichten aus Sputter-Deposition mit anschließender Behandlung unter H₂S (*SP-exp*, blau) und CuO_xS_y-Dünnschichten durch Reaktivgas-Sputter-Deposition mit variablem Schwefelgehalt (*SP-var*, grün).

setzung abzielen.

Als dritte Reihe wurden Cu-Dünnschichten auf oxidierten Si-Wafern durch Vakuumverdampfen deponiert (4.1 links), anschließend oxidiert und dann für unterschiedliche Zeiten exponiert. Für diese Reihe lautet das Kürzel *Ox-exp-xx*, wobei auch hier *xx* für die Expositionszeit unter H₂S steht.

4.1 Sputter-deponierte Dünnschichten

Um entsprechende Modellsysteme für die Überprüfung des Perkolations-Effektes zu validieren, wurden mittels Sputter-Beschichtung und einer Reaktivgasmischung von Sauerstoff, Schwefelwasserstoff und Argon Dünnschichten hergestellt. Diese sollten idealerweise Zwischenzustände in dem Übergang von halbleitenden CuO zu metallisch leitendem CuS darstellen. In folgendem Abschnitt soll untersucht werden, inwiefern sie sich als Modellsysteme nutzen lassen und welche Erkenntnisse diese Systeme ermöglichen.

4.1.1 REM

Die schnellste und einfachste Möglichkeit, einen Eindruck von den Dünnschichten zu erhalten ist, ist die Untersuchung mit dem REM. In Abbildung 4.2 sind die fünf zentralen Proben der Reihe *SP-var* gezeigt. Bereits bei den REM-Aufnahmen ist eine starke Variation zu erkennen. Da

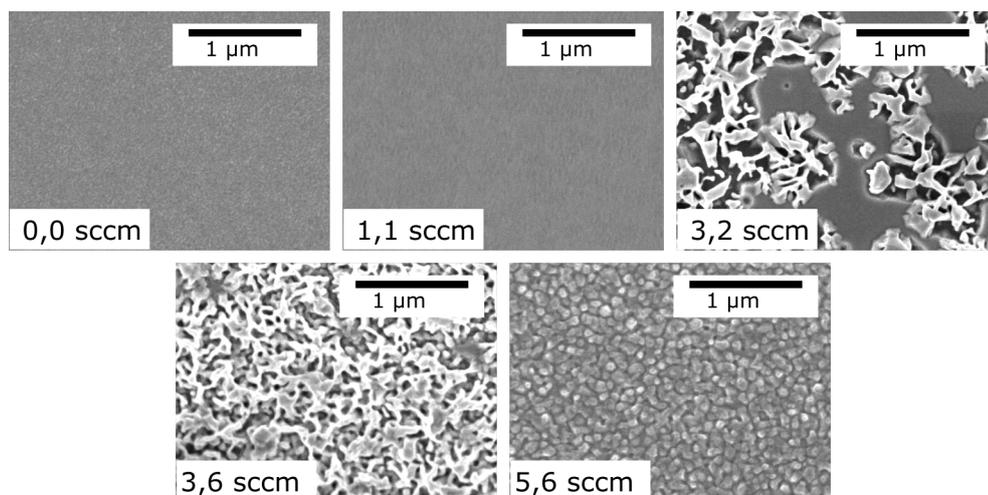


Abbildung 4.2: Rasterelektronenaufnahmen von unterschiedlichen Proben, welche durch Reaktivgas-Sputtern mit verschiedenen Flussraten H_2S hergestellt wurden.

bei einer Flussrate von 0,0 sccm H_2S für alle Kupferoxide eine homogene glatte Schicht beobachtet wurde, wurde auch für H_2S -enthaltende Proben eine Schicht mit geringer Rauigkeit erwartet. Doch dies trifft nur auf die ersten beiden Proben zu. Ab einer H_2S -Flussrate von 3,2 bis 3,6 sccm sind poröse Strukturen zu erkennen. Diese sind im Fall von 3,6 sccm deutlich ausgeprägter. Pedrosa et al [105] und Lacroix *et al.* [106] schreiben die Bildung von porösen Systemen bei der Sputter-Abscheidung einem erhöhtem Druck in der Sputter-Kammer zu. Dieser konnte allerdings nicht beobachtet werden. Zudem wäre zu erwarten gewesen, dass sich der Trend auch weiter fortsetzt, aber die Probe bei maximalen Flussraten erweckt den Eindruck einer dichten, schließenden Schicht mit einer lediglich erhöhten Rauigkeit. Hier ist ein mögliches Problem der synthetisierten Schichten zu sehen, da bereits gezeigt werden konnte, dass die Oberflächenrauigkeit der Probe einen erheblichen Einfluss auf das Reaktionsverhalten hat.[41]

Bei porösen Proben stellt sich eine Reihe von Fragen bezüglich der Vergleichbarkeit mit den anderen Proben. In der Gasmessung wird eine andere spezifische Oberfläche exponiert, welche eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt. Gleichzeitig wird die Perkolations-Zeit möglicherweise herabgesetzt, weil die Dosis pro Oberfläche sinkt. Zudem spielen in porösen Systemen Diffusionsgeschwindigkeiten eine zunehmende Rolle, wobei sowohl die Diffusion von Gas in die Poren aber auch die Ionendiffusion innerhalb des aktiven Materials verändert werden.

Im direkten Vergleich werden nun in Abbildung 4.3 Filme verglichen, welche

identisch zu Probe 1 (0,0 sccm H_2S -Flussrate) in Abbildung 4.2 hergestellt wurden. Da bei dieser Probenreihe kein H_2S hinzugegeben wurde, ist davon auszugehen, dass der Schwefelgehalt allein auf den aufgenommenen Schwefel aus der Reaktion zurückzuführen ist.

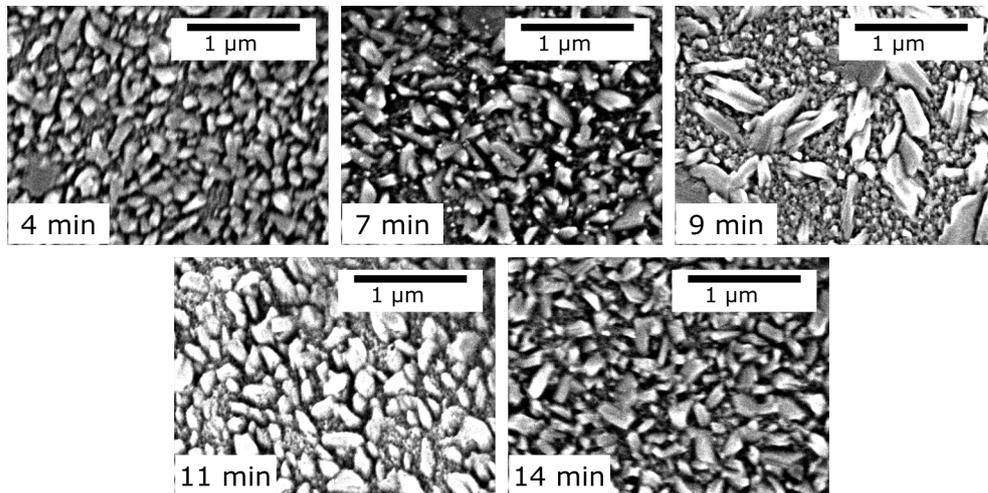


Abbildung 4.3: REM-Bilder der exponierten CuO-Proben nach unterschiedlicher Expositionsdauer (4, 7, 9, 11 und 14 min).

Alle Proben, die in Abbildung 4.3 dargestellt sind, weisen einen deutlichen Unterschied zu der vorherigen Probenreihe auf. Die Struktur ist definierter und erscheint erheblich rauer als es bei den deponierten Proben der Fall ist. Zudem scheint die Rauigkeit der Proben mit steigender Expositionszeit zuzunehmen, was ein starkes Indiz dafür ist, dass die Proben sich während der Messung erheblichen morphologischen Änderungen unterziehen. Besonders bei der 9 min exponierten Probe sind deutlich angewachsene Kristalle zu erkennen, welche möglicherweise aus CuS bestehen (siehe hierfür Abschnitt 4.38) und aus der Oberfläche herauswachsen. Die EDX-Messungen dieser Dünnschichten zeigen in den EDX-Messungen leider keine Häufung von Schwefel, was vermutlich auf die maximale laterale Auflösung und die geringe Abstände der Partikel zueinander zurückzuführen ist (siehe Abbildung 7.8). Mit weiterer Exposition von H_2S sind diese großen Partikel nicht mehr zu erkennen. Dies kann zwei Ursachen haben, zum einen könnten die Partikel auf der Probe existieren, jedoch so verteilt, dass bei mehrfacher Betrachtung der Oberfläche kein Ausschnitt gewählt wurde, welche solche Partikel aufwies. Zum anderen ist möglich, dass das Wachstum so weit vorgeschritten ist, dass die herausgewachsenen CuS -Partikel eine neue in sich geschlossene, raue Oberfläche bilden, welche, dann auch die durchgängige

Leitfähigkeit erklären würde. Es ist festzuhalten, dass trotz der Tendenzen im REM die gewonnenen Eindrücke lokal eng begrenzt sind, weshalb für eine umfassende Charakterisierung weitere Analysemethoden notwendig sind, um ein umfassendes Bild von den ablaufenden Reaktionen zu bekommen.

4.1.2 ToF-SIMS

In diesem Abschnitt sollen ToF-SIMS-Messungen genutzt werden, um die Homogenität und Zusammensetzungen der Proben in Abhängigkeit von der Messtiefe zu untersuchen und zu vergleichen. Eine homogene vorhersagbare Zusammensetzung der synthetisierten Schichten ist Grundvoraussetzung für den anschließenden Vergleich mit den realen Proben.

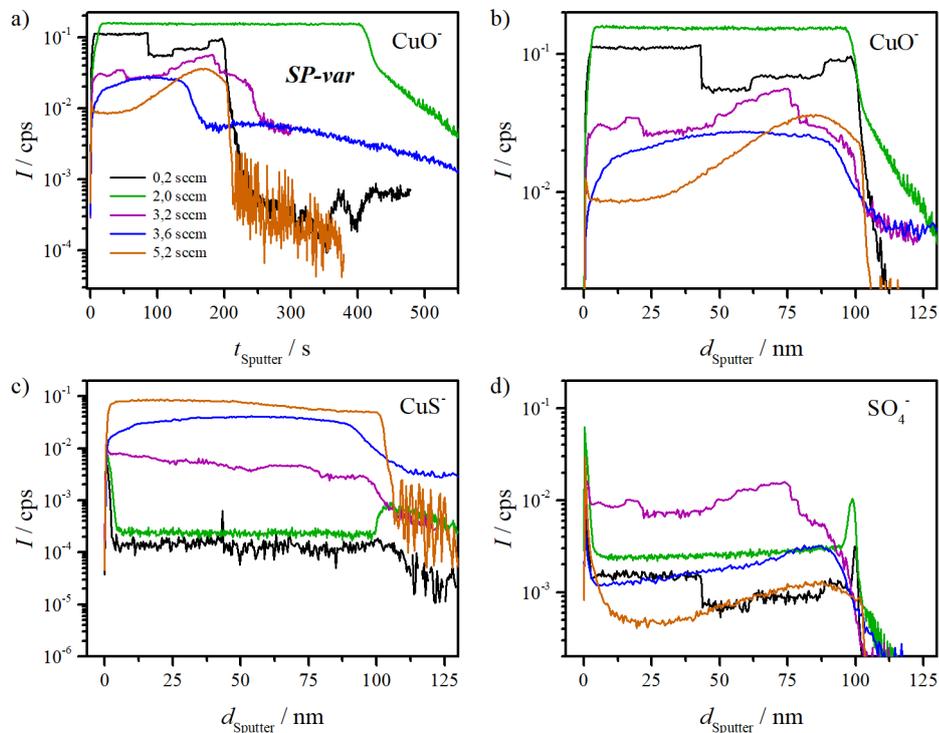


Abbildung 4.4: ToF-SIMS-Tiefenprofile von CuO_xS_y -Dünnschichten hergestellt mit unterschiedlichen H_2S -Flussraten in der Synthese.

Zu Beginn eines jeden Tiefenprofils ändern sich die Ionenkonzentrationen erheblich. Durch den Sputter-Prozess werden die Ionisations- und Austrittswahrscheinlichkeiten verändert. Nach ein paar Sputter-Sekunden bleibt diese geänderte Austrittswahrscheinlichkeit konstant, da sich bei konstantem Sputtern ein neues Gleichgewicht einstellt. Anhand von Abbildung 4.4 a)

ist bereits zu erkennen, dass die CuO^- -Signale einen abfallenden Sprung nach unterschiedlichen Sputter-Zeiten aufweisen. An dieser Stelle scheint die CuO_xS_y -Schicht zu enden, wie auch in dem AlO^- -Signal in Abbildung 4.5 zu erkennen ist. Es wäre eigentlich zu erwarten gewesen, dass dieser Abfall bei allen Schichten nach der gleichen Zeit auftreten sollte, weil sie alle die gleiche Schichtdicke aufwiesen. Allerdings ist dieser zeitliche Versatz mit der unterschiedlichen Zusammensetzung der Schicht zu erklären. Die Austrittswahrscheinlichkeit beim Sputter-Prozess hängt nicht nur vom Element allein ab, sie ist auch von der umgebenden Matrix abhängig. Da durch das Einbringen von Schwefel die Matrix verändert wird, wird die Abtragerate variiert. Dies spiegelt sich dann in unterschiedlich dick erscheinenden Schichten wider. Um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewähren, wurden die Messzeiten der anderen Grafen (4.4 b) bis d) auf den Abfall des CuO^- -Signals auf die Schichtdicke von 100 nm normiert, um so ein Tiefenprofil zu erhalten.

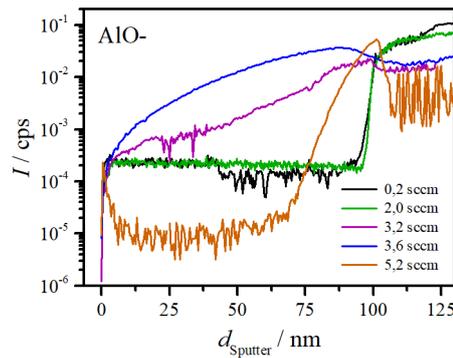


Abbildung 4.5: AlO^- -Signal im ToF-SIMS-Tiefprofil der Probenreihe *SP-var*.

Anhand der horizontalen Verläufe der CuO^- - und CuS^- -Signale ist auf eine homogene Tiefenverteilung der jeweiligen Ionenspezies zu schließen. Daraus folgt, dass die Abkühlung des Substrates schnell genug erfolgte, bevor sich ein Gradient einstellen konnte. Dies ist essentiell für die Vergleichbarkeit der Proben. Vergleicht man die Al^- -Signale, ist zu beobachten, dass diese bei höher H_2S -substituierten Proben von der Linearität abweichen. Es wäre ein stufenartiger Anstieg des Al^- -Signals zu erwarten, wenn die Schicht durchdrungen und das Al_2O_3 -Substrat erreicht wird. Da hier ein flacher Anstieg vorliegt, ist davon auszugehen, dass bereits das Substrat freigelegt wird, bevor das gesamte CuO_xS_y von der Oberfläche gesputtert wurde. Das Auftreten dieser abgeflachten Anstiege korreliert mit den REM-

Messungen (siehe Abbildung 4.2). Sobald in den REM-Messungen poröse Strukturen auftauchen, sind auch geringere Steigungen der Al^- -Signale zu beobachten. Auch in der 5,2 sccm H_2S -versetzten Probe ist eine geringe Al^- -Steigung zu beobachten, obwohl die REM-Aufnahme nicht darauf hinweist. Auch hier ist nicht auszuschließen, dass eine Diffusion stattgefunden hat und sich so Kupferaluminat gebildet haben. Ebenfalls kann sich eine oberflächlich deckende Schicht auf einem porösen Film gebildet haben, welche diesen Effekt erklären würde.

Da die Dünnschichten durch einen Sputter-Prozess hergestellt wurden und in dem Plasma sowohl O_2 und auch H_2S zur Verfügung stehen, liegt es nahe, dass sich unter diesen reaktiven Bedingungen auch Sulfate bilden, welche sich dann in der Schicht als Kupfersulfate abscheiden könnten. Diese würden die Eigenschaften der Dünnschicht maßgeblich verändern. In Abbildung 4.4 d) ist eine homogene Tiefenverteilung von SO_4^- zu erkennen und korreliert somit mit der CuS- und CuO-Teifenverteilung. Die Konzentration verschiebt jedoch nicht parallel zu der verwendeten Flussrate ($f_{\text{syn.}}(\text{H}_2\text{S})$) von H_2S -Gas in der Synthese.

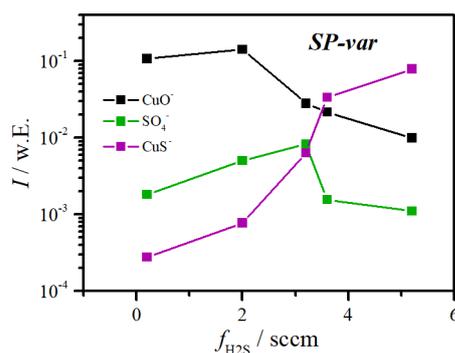


Abbildung 4.6: Integration der normierten Intensitäten der unterschiedlich hergestellten CuO_xS_y -Proben (Probenreihe *SP-var*) über die ersten 100 Sputter-Sekunden für zentrale Ionen.

In Abbildung 4.6 sind die Intensitäten der einzelnen Spezies über die ersten 100 Sputter-Sekunden integriert. Mit zunehmender H_2S -Flussrate steigt kontinuierlich das Signal von CuS^- , während die Intensität von CuO^- abnimmt. Es ist jedoch auch zu erkennen, dass es sich bei beiden Signalen um einen nicht linearen Verlauf handelt. Bei der Deposition stellt sich ein Gleichgewicht zwischen CuO und CuS ein, welches sich nicht linear zu der eingesetzten Menge H_2S verhält. Das SO_4^- -Signal weist jedoch keinen Trend auf, zuerst steigt es mit dem CuS^- -Signal an, fällt dann aber wieder ab. Bei geringen Flussraten ist das niedrige SO_4^- -Signal mit

Tabelle 4.1: Tabellarische Übersicht über die Standard-Bildungsenthalpien von CuO_xS_y -Spezies.

Summenformel	$\Delta_f H_m^0 / (\text{kJmol}^{-1})$
Cu_2O	-166,5
CuO	-155,2
Cu_2S	-79,5
CuS	-48,5
CuSO_4	-843,1

der Verfügbarkeit der Schwefelspezies zu erklären, da eine gewisse Menge H_2S benötigt wird, um SO_4^- -Ionen zu bilden. Dafür spricht auch, dass das meiste SO_4^- gebildet wird, wenn beide Spezies CuO^- und CuS^- in ähnlicher Konzentration vorhanden sind. Das anschließende Absinken ist dementsprechend auf einen Mangel an O_2 zurückzuführen. Weiterhin ist zu überlegen, ob das gemessene SO_4^- direkt im Kompositfilm vorliegt oder sich erst bei dem Sputter-Prozess, der bei der ToF-SIMS-Messung selbst durchgeführt wird, genug Energie in das System und die Ionen einbringt, um die Bildung erst dort zu bewirken. Dieser Unterschied wird in den XPS-Messungen genauer betrachtet.

Des Weiteren tritt auch in dieser Abbildung (4.6) erneut ein Sprung direkt bei denjenigen Flussraten auf, bei denen auch in den REM-Aufnahmen die Porosität aufgetreten ist. Möglicherweise ist auch die Bildung der Sulfat-Spezies ein Grund für die porösen Strukturen auf der Oberfläche, weil durch Bildung von CuSO_4 , welches eine hohe Bildungsenthalpie besitzt, möglicherweise entsprechend viel Hitze erzeugt und dadurch der Druck direkt in der Schicht erhöht wird.

Es ist auch hervorzuheben, dass der Anteil der CuS^- -Ionen mit Variation der Flussrate über 4 Größenordnungen ansteigt. Durch die zusätzliche Einleitung von Gas in die Depositionskammer (in Form von H_2S) wird auch der Druck darin erhöht. Die betrachteten Konzentrationen sind jedoch nur für eine Tendenz aussagekräftig, da die Ionisierungswahrscheinlichkeit von Ionen und Matrix abhängt, und daher absolute Zusammensetzungen nur nach ausführlicher Messung von Referenzmaterialien bestimmt werden können. Viele der zuvor angesprochenen Fragen können genauer betrachtet werden, wenn XPS als komplementäre Messmethode verwendet wird. Zuerst soll jedoch die direkten Vergleichsproben betrachtet werden, welche für unterschiedliche Zeiten H_2S exponiert waren.

Die exponierten Proben (*SP-exp*) unterscheiden sich deutlich von den *Sp-var*-Proben in Verlauf des Grafen und auch der Signalqualität. Zu-

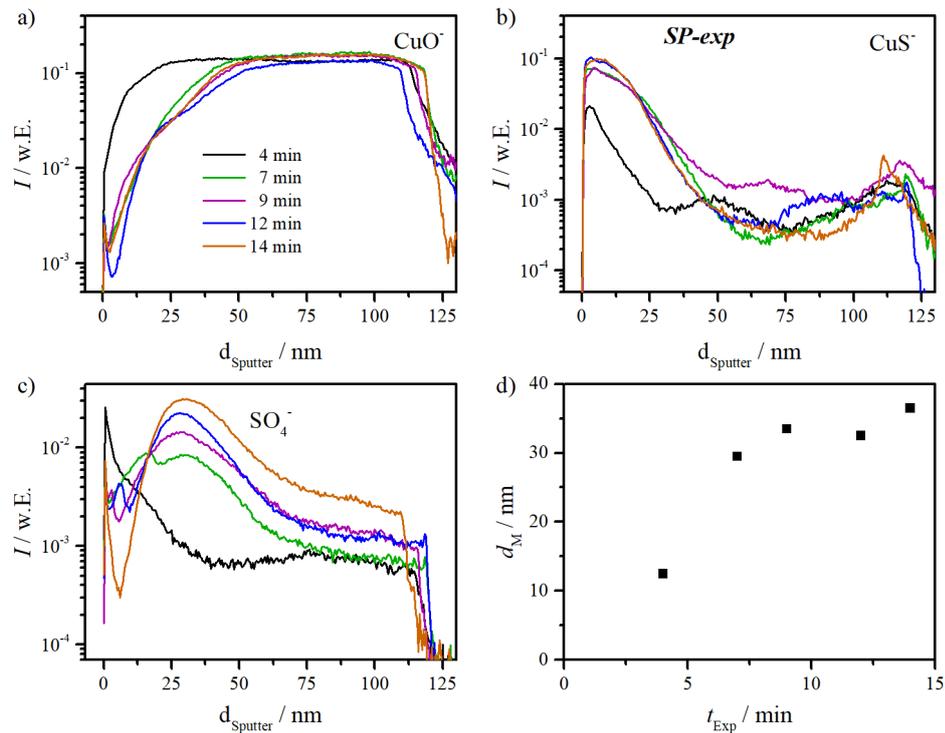


Abbildung 4.7: ToF-SIMS-Tiefenprofile von CuO-Dünnschichten (Probenreihe *SP-exp*), welche für unterschiedliche Zeiten einer 10 ppm-konzentrierten H_2S -Atmosphäre ausgesetzt wurden (a-c) und d) der Verlauf des Schwerpunktes der SO_4^- -Ionenkonzentration.

dem ist bei diesen Proben nach vergleichbaren Zeiten das Substrat erreicht, was durch den Abfall der Cu-basierten Signale angezeigt wird. Die synthetisierten Proben weisen einen vorwiegend horizontalen Verlauf auf, während die exponierten Proben in Abbildung 4.7 ein ausgeprägtes Maximum an der Oberfläche ausbilden. Da es sich bei dem Sensor-Prinzip um eine Oberflächenreaktion handelt, ist dieses Oberflächenmaximum zu erwarten. Schrittweise wird Sauerstoff durch Schwefel ersetzt, gleichzeitig wandert aufgrund von Diffusion Schwefel von der Oberfläche in das Volumen des Materials und Sauerstoff aus dem Volumen an die Oberfläche. Bereits hier ist festzuhalten, dass dieser Übergang dazu führt, dass die exponierten Proben nicht als homogene Schicht modelliert werden können. Es muss immer ein Zweiphasensystem angenommen werden, wobei sowohl Schichtdicken als auch Eigenschaften der oberflächlichen Schicht geändert werden. Die Proben, welche für länger als 7 min exponiert wurden, weisen untereinander keine deutlichen Unterschiede auf. Das deutet darauf hin, dass nach dieser

Zeit bereits die Oberfläche größtenteils umgesetzt wurde und nun die Diffusion in die Tiefe dominiert. Dies korreliert gut mit den Perkolations-Zeiten (siehe 4.1.8).

Auch hier ist das SO_4^- -Signal gesondert zu betrachten. Im Gegensatz zu der *SP-var-xx*-Reihe sind die Sulfat-Ionen nicht homogen verteilt und bilden entsprechend des Reaktionsfortschritts ein Maximum aus. Je mehr Expositionszeit vergeht, desto weiter wandert das Maximum von der Oberfläche weg. In Abbildung 4.7 d) ist die Verschiebung des Maximums dargestellt. Auch hier stellt sich die Frage, ob das Sulfat bereits im Film vorliegt oder erst beim Sputtern der ToF-SIMS-Messung entstanden ist. Es ist nur in genau dem Abschnitt zu finden, wo sich der Übergang von CuO^- und CuS^- befindet. Dieser Übergang unterstützt die Theorie, dass sich das SO_4^- durch nachträgliches Sputtern bildet und die Sauerstoff-Schwefel-Bindungen erst nach dem Ionenbeschuss entstehen. Dagegen kann aber auch eingewendet werden, dass die SO_4^- -Ionen als Grenzschicht durch das CuO wandern und damit die Bildung von CuS katalysieren. Allerdings sind SO_4^- -Ionen relativ groß, was eine Wanderung unwahrscheinlich macht. Auch die Katalyse ist nicht wahrscheinlich, weil in diesem Fall auch die relativ starken Bindungen des CuSO_4 gebrochen werden müssten. Die Frage, ob sich diese SO_4^- -Spezies auf quantitativ in der Dünnschicht bemerkbar machen, wird im Folgenden mit XPS genauer betrachtet.

4.1.3 XPS

Die XPS-Analyse der Proben erlaubt, tiefere Einblicke in die Zusammensetzung der Dünnschichten in Abhängigkeit von der z-Achse zu betrachten. Als erstes ist zu untersuchen, ob die XPS-Tiefenprofile mit den im ToF-SIMS gemessenen ähneln übereinstimmen. Zudem können Aussagen über die Bindungszustände getroffen werden. Es ist allerdings festzuhalten, dass aufgrund des Ionenstrahl-Sputterns, welches für den sukzessiven Schichtabtrag genutzt wird, sich die Ionisierungs-Wahrscheinlichkeiten verschieben. So entsprechen die integralen Flächen dem jeweiligen Anteil der Elemente, aber eine Zuordnung der Oxidationsstufe ist problematisch, weil diese durch das Sputtern verändert wird. Bei den Abbildungen ist zu beachten, dass der erste Punkt von einer ungesputterten Probe genommen wurde und daher die Fläche der Peaks nicht mit den Messpunkten im gesputterten Zustand vergleichbar ist. In Abbildung 4.8 sind die Detailspektren der Probe *SP-exp-7min* und deren entsprechende Anpassungen dargestellt. Von den Anpassungen sind die einzelnen Beiträge in unterschiedlichen Farben gezeigt. Für das Cu-Signal ist zu erkennen, dass in dem $\text{Cu}2p_{3/2}$ -Peak sowohl die Signale für die Cu/Cu^+ -Spezies als auch für die Cu^{2+} -Spezies angepasst

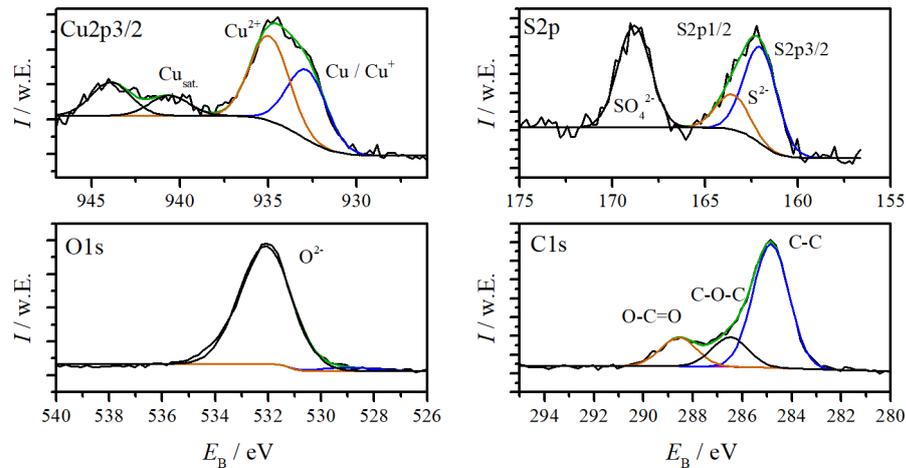


Abbildung 4.8: XPS-Oberflächen-Detailspektren der Probe *SP-exp-7min* vor dem ersten Sputter-Schritt der Spezies Cu, S, O und C. In schwarz sind die Messdaten, in grün die Anpassung und in den restlichen Farben die jeweiligen Beiträge der Peaks dargestellt.

wurden, diese beiden Signale liegen dicht beieinander und verhindern eine exakte Unterscheidung. Des Weiteren sind aber auch die Cu-Satellitenpeaks bei 940,6 und 943,9 eV zu erkennen, welche eindeutig auf das Vorhandensein von Cu^{2+} -Ionen auch nach 7 min Exposition hindeutet. In dem S-Signal (Abbildung 4.8) betrachtet, ist zu erkennen, dass die beiden für CuS charakteristischen S^{2-} -Peaks auftreten. Allerdings zeigt sich auch ein zweites Signal bei 168,8 eV, welches den Sulfaten zugeordnet wird. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich, dass durch die Autooxidation von CuS an Luftatmosphäre sich CuSO_4 bildet. Zusätzlich sind im C-Signal noch Verunreinigungen durch adsorbierte Kohlenstoff-Spezies, wie Karbonate oder Alkohole, zu erkennen. Diese sind hauptsächlich auf die Lagerung an Luft zurückzuführen. Wie aus der Grafik 4.8 zu erkennen ist, sind die Daten bereits für eine Probe sehr komplex, daher wurde auch bei diesen Kurven eine Datenreduktion vorgenommen, die entsprechenden Messdaten angepasst und die Peakflächen in Verhältnis zueinander gesetzt.

In Abbildung 4.9 links ist bereits zu erkennen, dass von den synthetisierten Proben nur die Probe (*SP-var-0,2*, schwarz), die mit sehr geringen H_2S -Flussraten gesputtert wurde, einen horizontalen Verlauf von Sauerstoff, Kupfer und Schwefel aufweist. Der Anstieg am Ende der Messung ist darauf zurückzuführen, dass dort die Cu_2O -Probe durchdrungen und das Substrat, welches kein Cu aber viel O (Al_2O_3) enthält, erreicht wur-

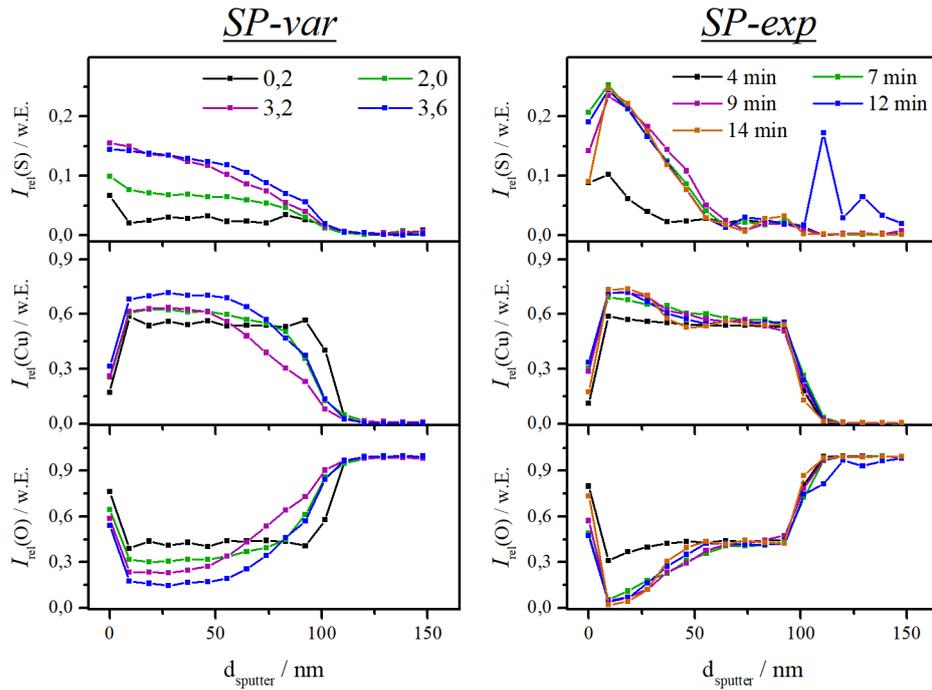


Abbildung 4.9: Links: XPS-Tiefenprofile durch Sputter-Deposition (Probenreihe *SP-var*) hergestellter Filme mit unterschiedlichen Anteilen H_2S im Reaktivgas. Rechts: XPS-Tiefenprofile von Cu_2O -Filmen, welche für unterschiedliche Zeiten (4 - 14 min) 10 ppm H_2S ausgesetzt wurden (*SP-exp*). Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die atomaren Anteile der drei Spezies an deren Summe aufgetragen.

de. Je weiter die H_2S -Flussrate erhöht wurde, desto früher ist der Anstieg des O-Signals bzw. der Abfall der Cu- und S-Signale zu beobachten. Die Phasengrenze zwischen CuO_xS_y und Al_2O_3 wird jedoch bei allen Proben in einer Tiefe von *ca.* 100 nm erreicht. Der Bereich des Phasenübergangs nimmt also mit steigender H_2S -Flussrate zu. Dies kann sowohl durch eine geänderte Zusammensetzung, aber auch durch Porosität erklärt werden. Da das Al_2O_3 -Substrat viel Sauerstoff und kein Kupfer oder Schwefel enthält, wird das Verhältnis durch den Sauerstoff dominiert. Wird nun bei Sputtern bereits ein Teil des Al_2O_3 freigelegt, steigt der Sauerstoff überproportional an.

Dies ist auch bei den exponierten Proben (*SP-exp*) der Fall. Hier handelt es sich um eine dichte Schicht, daher ist der Übergang von der Probe auf das Substrat deutlich bei *ca.* 100 nm zu erkennen. Auch verläuft das Tiefenprofil bei geringen Expositionszeiten nahezu horizontal. Da noch kein Sauerstoff durch Schwefel ersetzt wurde, bleibt das Verhältnis konstant. Mit steigender Expositionszeit steigt der S-Anteil an der Oberfläche, während der O-Anteil abnimmt. In großen Tiefen besitzen jedoch alle Schichten das gleiche Verhältnis, weil dort die Oxidschicht noch nicht umgesetzt wurde. Dies korreliert mit der Beschreibung von Hennemann *et al.* [1], wonach die Umsetzung von Cu_xO zu CuS_x ein diffusions-limitierter Prozess ist.

Interessant ist auch, dass bei genauerer Betrachtung von Abbildung 4.9 rechts sich zwar das Maximum des S-Signals nach rechts verschiebt, die Werte direkt nach dem Wendepunkt der Kurve (*ca.* 25 nm) scheinbar abnehmen. Dieser Effekt ist in der Auftragung sehr gering, allerdings scheint er signifikant zu sein. Diese Variation ist möglicherweise auf veränderte Diffusions-Eigenschaften zurückzuführen, weil die Diffusions-Konstanten von Cu sich in CuO und CuS deutlich unterscheiden. Auch die Annahme, dass die Sputter-Tiefe proportional zur Zeit ist, muss nicht korrekt sein, weil sich die Schichten durch die Umsetzung ändern. So kann es sein, dass die eine Schicht schneller und die andere dafür langsamer durchdrungen wird, was im Mittel zu gleichen Sputter-Zeiten führt, aber die Dicken der jeweiligen Schichten unter- bzw. überschätzt. Diese Untersuchung zeigt bereits, dass sich die synthetisierten CuO_xS_y von den realen Schichten unterscheiden. Da die Werte für große Sputter-Zeiten konstant bleiben, ist hier davon auszugehen, dass die tieferen Schichten vernachlässigt werden können, da es sich hier um CuO handelt, welches noch nicht an der Reaktion teilnimmt. Für die Modellierung dieses Systems für die Theorie würde das bedeuten, dass eine parallele unveränderte Schicht für jeden Modell addiert werden müsste. Allerdings sollte dies nicht stark ins Gewicht fallen, weil diese Schicht geringfügige Leitfähigkeiten aufweist.

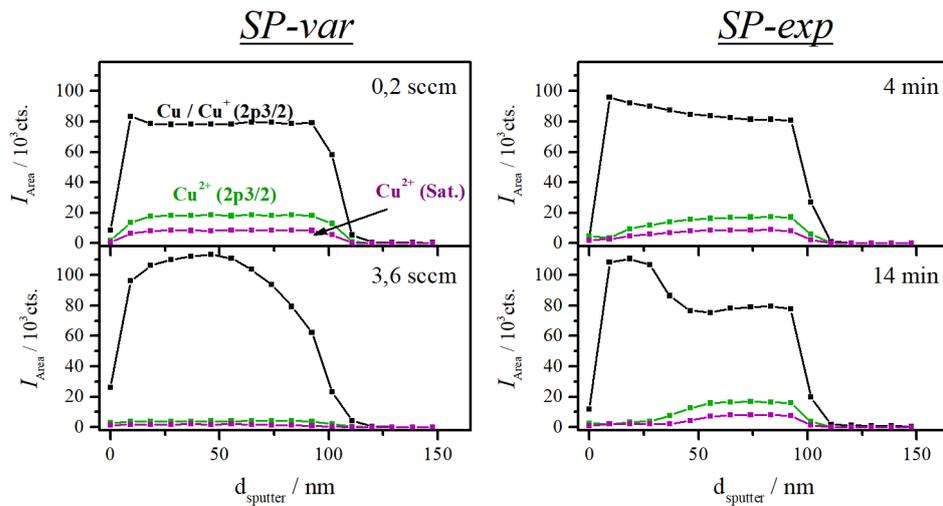


Abbildung 4.10: XPS-Tiefenverläufe der Peakflächen der einzelnen Cu2p-Signale aufgeteilt nach der Peakfläche der Beiträge von Cu/Cu^+ -, Cu^{2+} - und Cu-Satteliten-Peakflächen. Links: Proben der Reihe *SP-var* synthetisiert mit H_2S -Flussraten von 0,2 (oben) und 3,6 sccm (unten). Rechts: Exponierte Proben der Reihe *SP-exp* nach Expositionszeit von 4 (oben) bzw. 14 min (unten).

Eine besondere Betrachtung verdient die Veränderung der einzelnen Peakflächen in Abhängigkeit von der Sputter-Zeit (Abbildung 4.10). Wieder ist zu beobachten, dass die Verhältnisse der Peakflächen im Falle der Referenzprobe (*SP-var-0,2* sccm) über die Tiefe konstant bleiben. Lediglich an der Oberfläche ist eine geringfügige Veränderung zu erkennen, was auf Oberflächenverunreinigungen zurückzuführen ist. Es ist hauptsächlich das $2p_{3/2}$ -Signal der Cu/Cu^+ -Spezies zu erkennen, aber auch Cu^{2+} ist zu beobachten. Da die beiden $2p_{3/2}$ -Signale der Cu-Spezies nicht gut zu unterscheiden sind, wurde hier die Fläche der für Cu^{2+} charakteristischen Satellitenpeaks dargestellt. In der Probe *SP-var-3,6*, die deutlich mehr Schwefel enthält, ist dagegen kein Indiz für die Cu^{2+} -Spezies zu erkennen. Das deutet darauf hin, dass sich durch das Vorkommen von Schwefel CuS_x -Phasen bilden, in welchen fast ausschließlich Cu^+ -Ionen vorkommen. Die Bildung von CuO wird in dieser Phase unterdrückt, weil zum einen O_2 für die Reaktion mit H_2S benötigt wird und zum andern CuS_x -Phasen gebildet werden. Die Unterscheidung zwischen Cu^0 und Cu^+ wurde anhand der Wagner-Plots der jeweiligen Proben vorgenommen (siehe Abbildung 7.5). Für alle gezeigten Proben bewegen sich die entsprechenden Punkte im Wagner-Plot zwischen den Referenzen von Cu^{2+} und Cu^+ , nähern sich jedoch nicht dem Referenzwert von Cu^0 an. Das zeigt, dass es sich wahrscheinlich nicht um elementares Kupfer handelt. Es ist jedoch zu beachten, dass die Werte der Probe nicht direkt auf den Referenzlagen liegen. Das ist damit zu erklären, dass es sich bei den synthetisierten Proben um Mischungen handelt und somit eine Überlagerung von beiden Beiträgen entsteht. Da für die Wagner-Plots nur das Maximum mit einem Gauss-Peak angepasst wurde, führt die Überlagerung beider Spezies zu einer Verschiebung.

Interessant ist, dass sich die exponierten Proben gleich verhalten. In der Tiefe zeigen diese auch in beiden Fällen einen ähnlichen Anteil von Cu^{2+} -Ionen, was für eine hohe Vergleichbarkeit spricht. Auch die Umsetzung des Dünnfilms kann mit dieser Auftragung gut verfolgt werden, weil auch hier zu sehen ist, dass bei der Umsetzung H_2S zuerst mit CuO reagiert und Cu^{2+} reduziert, weil die Bildungsenthalpie von CuO etwas geringer als die von Cu_2O ist. Im direkten Vergleich mit der Probe *SP-var-3,6* zeigt die Oberfläche der exponierten Probe (*SP-exp-14* min) vergleichbare Intensitäten der jeweiligen Signale ohne Anzeichen von Cu^{2+} -Signalen, während sie in der Tiefe große Ähnlichkeit mit der wenig exponierten Probe aufweist. Das bedeutet, dass die Herstellung von modellartigen Schichtsystemen mit dieser Methode möglich ist und auch die Schichten miteinander verglichen werden können.

Da im vorangegangenen Abschnitt (4.1.2) bereits diskutiert wurde, ob die

Bildung von Sulfaten relevant ist, sollen auch von den S-Spezies die jeweiligen Beiträge gesondert betrachtet werden.

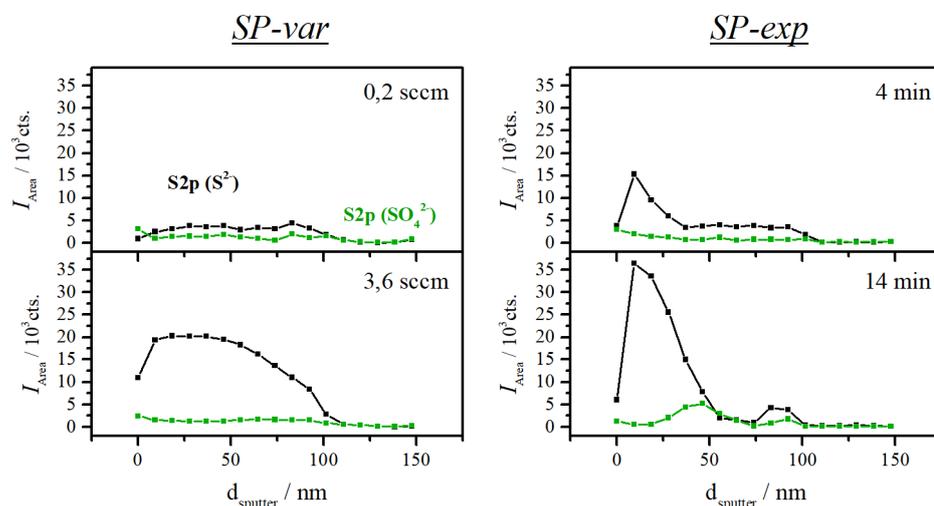


Abbildung 4.11: Tiefenabhängiger Verlauf der S_{2p}-Signale in den XPS-Messungen zur Unterscheidung von S²⁻- und SO₄²⁻-Spezies. Links: Proben der Reihe *SP-var* synthetisiert mit H₂S-Flussraten von 0,2 (obere Reihe) und 3,6 sccm (untere Reihe). Rechts: Exponierte Proben der Reihe *SP-exp* nach Expositionszeiten von 4 (oben) bzw. 14 min (unten).

Die synthetisierten CuO_xS_y-Proben (*SP-var-xx*) zeigen den erwarteten Verlauf, die Intensität des S-Signals nimmt mit der Synthese-H₂S-Flussrate zu. Bei geringen Flussraten (links, 0,2 sccm) ist zu erkennen, dass beide Signale nahe 0 für die gesamte Schicht sind. Dabei ist das SO₄²⁻-Signal im Vergleich zum S²⁻-Signal zu vernachlässigen. Mit höherer Flussrate steigt nur das S²⁻-Signal, das SO₄²⁻-Signal ändert sich kaum. Also wird bei der Synthese der CuO_xS_y-Schichten entgegen der Bedenken keine Sulfat-Spezies gebildet. Die exponierten Schichten (*SP-exp*) zeigen ebenfalls nur geringe Anteile an SO₄²⁻-Signal. In beiden Fällen werden kaum Sulfate gebildet, was vorteilhaft für die Vergleichbarkeit ist. Allerdings zeigt auch diese Grafik, wie auch schon Abbildung 4.9, dass der maximale Schwefelgehalt der synthetisierten Proben im Vergleich zu der Oberfläche der exponierten Proben noch zu gering ist. Um dies anzupassen, muss wahrscheinlich der Sauerstofffluss in der Synthese verringert und die H₂S-Flussrate erhöht werden. Dann wäre es auch möglich diese Schichtsysteme zu erstellen.

4.1.4 XRD

Mit der Röntgenbeugung soll im Folgenden untersucht werden, ob sich die Beobachtungen der vorherigen Methoden verifizieren lassen.

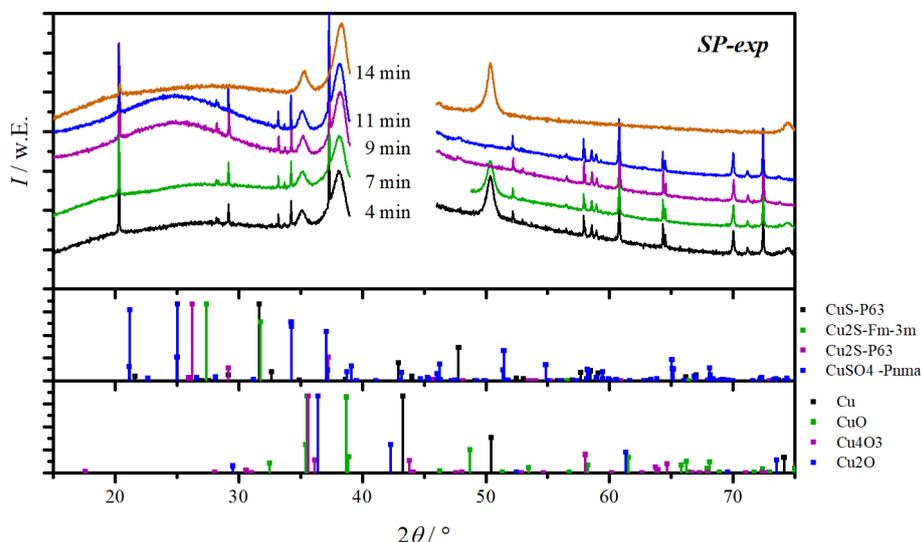


Abbildung 4.12: Röntgen-Diffraktogramme der Probenreihe *SP-exp-xx* und Referenzkarten in Frage kommender kristallinen Phasen.

In Abbildung 4.12 sind die Diffraktogramme der exponierten Proben (*SP-exp*) dargestellt. Es sind scharfe Reflexe zu erkennen, welche dem Saphir-Substrat zugeordnet werden können. Das Substrat ist einkristallin und bildet scharfe Reflexe aus. Daher wurden auch im Bereich von $2\theta = 39,5^\circ$ bis 43° keine Datenpunkte aufgenommen, um den Detektor nicht zu überlasten. Als breite Reflexe sind zwei bei $35,2^\circ$ und $38,2^\circ$ zu erkennen, es handelt sich hierbei um die Hauptreflexe von CuO in der Tenorit-Modifikation, welches die Hauptphase des Materials bildet. Ein weiterer Reflex tritt bei $50,3^\circ$ auf, dieser kann nicht der Tenorit-Phase zugeordnet werden. Aufgrund der vielen möglichen Referenzen ist er nicht eindeutig zuzuordnen. Aufgrund der Position würde die Referenzlage von elementarem Kupfer passen, allerdings erscheint dies unwahrscheinlich, weil die Probe bei hohen Temperaturen für 5 h oxidiert wurde und in den XPS-Messungen keine Anzeichen für elementares Kupfer zu finden sind (siehe Abschnitt 4.1.3). Zudem wäre zu erwarten, dass das elementare Kupfer direkt den Leitwert der Proben erhöht hätte. Wenn man von einer gewissen Verspannung der Einheitszelle ausgeht, könnte ebenfalls auf CuSO₄ geschlossen werden, allerdings erscheint auch diese Phase in diesem Anteil unwahrscheinlich,

da dies durch die XPS-Messungen bereits ausgeschlossen wurde (siehe Abschnitt 4.1.3). Da es sich bei dieser Reihe um reine CuO-Proben handelt, welche erst nach der Synthese in Kontakt mit H₂S und somit auch mit Schwefel kommen, wäre eine Expositions-abhängige Intensität zu erwarten. Des Weiteren tritt der Reflex nicht bei allen Proben auf. Dies kann auf zwei unterschiedliche Ursachen deuten. Zum einen könnte die Phase in den Proben mit mittlerer Expositionszeit nicht vorhanden sein, was aber die Frage aufwerfen würde, warum sich die Phase auflösen und dann wieder bilden sollte. Die zweite Möglichkeit wäre, dass der Reflex nicht zu beobachten ist, weil die Probe eine Vorzugsorientierung aufweist und die Netzebenen relativ zu dem Messstrahl verkippt sind. Bei dem Saphir-Substrat handelt es sich um eine hoch kristalline Struktur, welche ein bevorzugtes Wachstum sowohl beim Sputter-Prozess selbst aber auch bei dem nachträglichen Wachstum hervorrufen könnte. Da die beiden Reflexe bei 35,2° und 38,2° den Ebenen (1 1 -1) bzw. (1 1 1), welche kristallographisch sehr ähnlich sind, zugeordnet werden können, würde dies kein Widerspruch bedeuten.

Hier werden die Daten ohne Untergrundkorrektur gezeigt, da es neben den Reflexen zu einem sehr breiten amorphen Untergrund im Bereich von $2\theta = 25^\circ$ kommt. Dieser Untergrund deutet darauf hin, dass ein gewisser Teil der Schicht in nicht kristallinen Phasen vorliegt. Er bildet sich bei großen Expositionszeiten deutlicher aus, woraus man schließen kann, dass die Umwandlung in Cu₂S eine nicht kristalline Phase hervorbringt. Es ist weiter anzumerken, dass die Tenorit-Phase auch auf die Kristallitgröße hin untersucht wurde, sich hier allerdings zeigte, dass sich diese durch die Exposition mit H₂S nicht änderte. Wie die XPS-Messungen zeigten, ist nur ein geringer Teil der Schicht durch die Exposition umgesetzt. Da Tenorit zu der nicht umgesetzten Phase gehört, ist nicht zu erwarten, dass sich dessen Kristallitgröße ändert.

In Abbildung 4.13 sind hingegen die synthetisierten Proben (*SP-var*) mit bereits enthaltene Schwefel dargestellt. Es fällt auf, dass sich hier bei keiner Probe die für Tenorit typischen Reflexe zeigen. Die Tenorit-Phase scheint sich hier nicht ausgebildet zu haben, entweder hat sich eine andere kristalline Phase ausgebildet, welche sich so an dem Substrat orientiert hat, dass es keine Netzebenen parallel zur z-Achse des Saphirs besitzt, oder es hat sich keine kristalline Phase ausgebildet. Es ist allerdings wieder zu beobachten, dass auch hier sich ein amorpher Untergrund mit steigendem Schwefelgehalt ausbildet. Dies ließe darauf schließen dass sich die CuS_x-Spezies erst in einer amorphen Phase ausbilden. Da dieses Substrat zwar eine gute Haftung der aktiven Sicht verspricht, aber Probleme durch die Vorzugsorientierung hervorruft, werden diese Proben in einem der folgenden Kapitel (4.2.4) mit

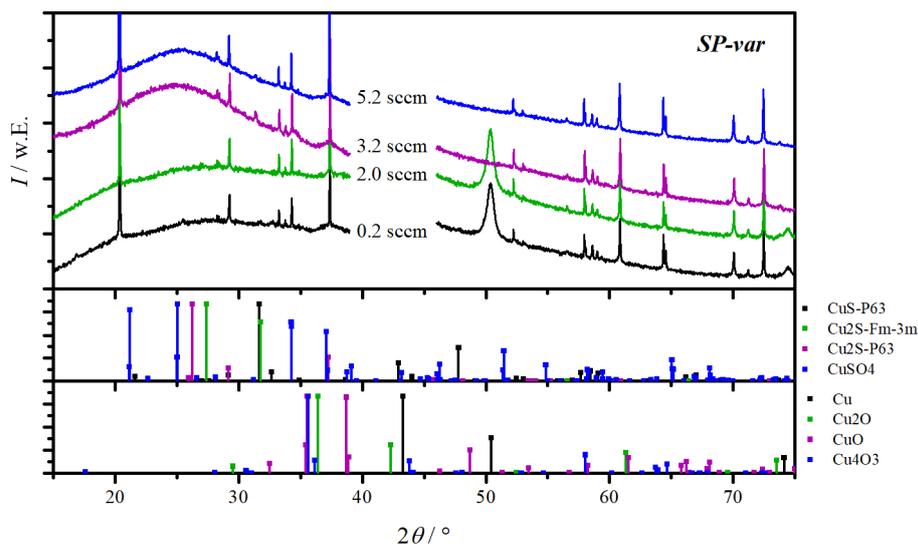


Abbildung 4.13: Röntgen-Diffraktogramme der Probenreihe *SP-var-xx* bei unterschiedlichen Flussraten und Referenzkarten möglicher Phasen.

CuO-Schichten auf einem amorphen Substrat verglichen.

4.1.5 Raman-Spektroskopie

Die Untersuchung der Dünnschichten mittels Raman-Spektroskopie erwies sich komplizierter als erwartet. Die Intensität der CuO-Banden ist sehr gering, wodurch die Messzeiten sehr groß gewählt werden mussten. Die ersten Messungen an exponierten Dünnschichten zeigten weder Signale für Kupferoxid noch für Kupfersulfide. Bei Erhöhung der Laserintensität bildete sich jedoch an der Stelle des Lasers ein rötlicher Punkt auf der Oberfläche.

In Abbildung 4.1.5 (a) ist zu erkennen, dass die Fläche des rötlichen Punktes mit steigender Intensität zunimmt. Aufgrund des Farbeindrucks ist zu vermuten, dass es sich um elementares Kupfer handelt. Dies könnte sich bei der Raman-Messung selbst gebildet haben. Durch den Laser der Raman-Messung wird ein großer Energiebetrag zugeführt, und die Schicht absorbiert wegen ihrer geringen Bandlücke einen Großteil des Lichtes, was zu einer Erhitzung der Probe führt. Unter Berücksichtigung des Phasendiagramms von Kupferoxiden (Abbildung 2.2) wäre zu erwarten, dass sich CuO oder Cu₂O bildet. Allerdings ist der effektive Sauerstoff-Partialdruck in dieser Schicht nicht bekannt und es handelt sich nicht um eine rein thermodynamische Reaktion. Aufgrund der Lichteinstrahlung mit Energien oberhalb der Bandlücke handelt es sich eher um eine Photoreduktion. Aufgrund der

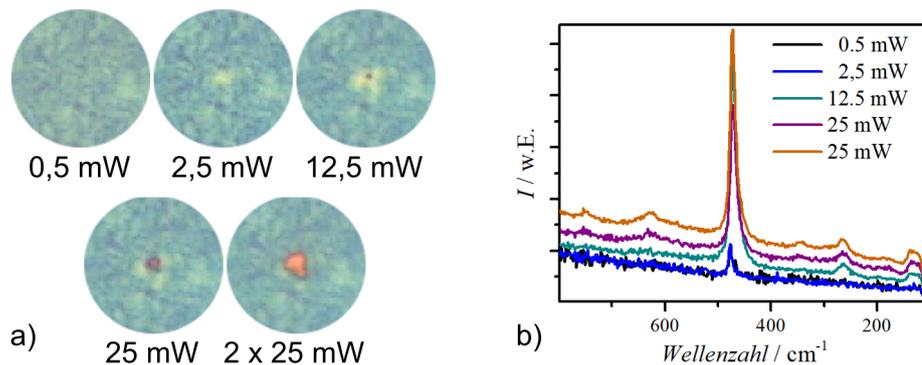


Abbildung 4.14: Mikroskopische Aufnahme der exponierten CuO-Dünnschichten (a) und zugehörige Raman-Spektren der Messung (b).

optischen Erscheinung liegt die Vermutung nahe, dass sich die Probe entsprechend aufgeheizt und elementares Kupfer gebildet hat. Bestärkt wird diese These durch den Umstand, dass es sich bei der Probe um eine exponierte Probe (CuO_xS_y) handelt. Diese enthält Cu-S-Bindungen, welche deutlich schwächer als Cu-O-Bindungen sind.

Auch der Anstieg des CuS_x -Signals kann damit erklärt werden. Zwar besitzen elementare Metalle keine Raman-Moden, allerdings werden Metallbeschichtete Spitzen in der spitzenverstärkten Raman-Spektroskopie verwendet, um höhere Ortsauflösung und Intensitäten zu erzielen. Des Weiteren verstärken diese Metall-Spitzen die resultierenden Raman-Moden durch Plasmonen-Resonanz. Diese gebildete Cu-Insel könnte in gleicher Weise agieren und die Schwingungen in ihre unmittelbare Umgebung einkoppeln. Des Weiteren ist zu bedenken, dass durch den Energieeintrag auch das Kristallwachstum gefördert werden kann, wodurch die Größe der homogenen Domänen ansteigt, und dadurch auch die Wahrscheinlichkeit eines starken Messsignals.

Im vorangegangenen Abschnitt wurde bereits gezeigt, dass die Raman-Spektren durch die Messung selbst deutlich verändert werden. Daher ist es sinnvoll, diese Messung hier nur als Fingerabdruck-Methode zu nutzen.

Die Raman-Spektren der exponierten Proben (Abbildung 4.15 links) weisen sehr unterschiedliches Verhalten auf. Die geringste Exposition ($Sp-exp-04$ min) weist keine Signale von Cu_xO oder CuS_x -Spezies auf, allerdings sind die Banden des Substrates (Al_2O_3) stark ausgeprägt, und besitzen, wie für einen perfekten Kristall zu erwarten, eine geringe Breite. Die nächste Probe ($SP-exp-07$ min) zeigt dahingegen Banden der Phasen CuO (A_g), Cu_2O (A_g) und CuS ($A_{1,g}$ und $V(S-S)$). Diese Vielfalt ist zum einen auf eine sehr gu-

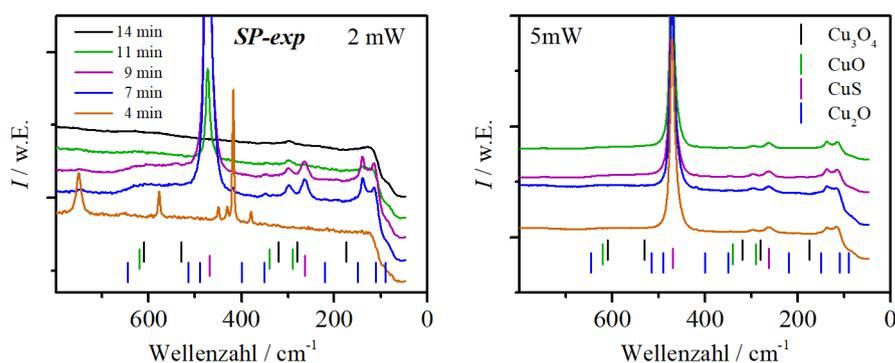


Abbildung 4.15: Raman-Spektroskopie von der Reihe $SP-exp-xx$ (Cu_xO nach unterschiedlicher Exposition mit H_2S) gemessen mit einer Laserintensität von 2 mW (links) und 5 mW (rechts).

te Fokussierung auf die Dünnschicht als auch auf den zuvor beschriebenen Effekt der Selbst-Sensibilisierung der Dünnschicht zurückzuführen. Wie zu erwarten liegen in den exponierten Proben verschiedene Stöchiometrien vor. Mit zunehmender Exposition sind die genannten Phasen zu beobachten, wobei die CuO -Signale entsprechend der Umwandlung abnehmen. Eine Ausnahme bildet die Messung der 14 min exponierten Probe, welche keine sichtbaren Banden aufweist. Dies kann an der Fokussierung liegen, wahrscheinlicher ist aber die Ausbildung amorpher Phasen aufgrund der Reaktion mit H_2S . Da die Raman-Spektroskopie sensitiver für kristalline als für amorphe Strukturen ist, kann angenommen werden, dass bei der Umwandlung nicht genug Energie eingebracht wurde, um die CuS_x -Phasen kristallin auszubilden.

Die Messungen bei höheren Laserleistungen (5 mW, siehe Abbildung 4.15 rechts) zeigen, dass sich in allen Fällen sowohl die Signale der CuS_x - als auch der Cu_xO -Spezies abbilden lassen. Es ist jedoch auch kein Unterschied zwischen den Proben zu erkennen. Das ist wahrscheinlich erneut auf die hohe eingebrachte Energie durch das Laserlicht zurückzuführen. Durch die lokale Erwärmung der Dünnschicht wird die Mobilität der Ionen erhöht und es kann sich ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellen. Die Temperatur ist nicht bekannt, aber da sich bereits bei diesen Leistungen Veränderungen auf der Schicht beobachten lassen, ist davon auszugehen, dass sie ausreicht, um die Regeneration von CuS zu CuO hervorzurufen. Bei diesen Dünnschichten kann nur das Vorhandensein von Schwefelspezies durch Raman-Spektroskopie bestimmt werden. Um genauere Informationen zu erhalten, müssten lokale Messungen mit spitzenverstärkter-Raman-Spektroskopie durchgeführt werden, dies gestaltete sich allerdings in der

Durchführung als sehr schwierig. Es wurde aufgrund von gering-vermutetem Informationsgewinn nicht weiter verfolgt. Der Vollständigkeit halber wur-

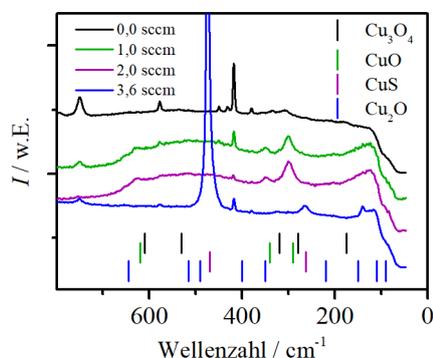


Abbildung 4.16: Raman-Spektren der Probenreihe *SP-var* nach verschiedenen H_2S -Flussraten (0,0, 1,0, 2,0 und 3,6 sccm) in der Synthese.

den auch von ausgewählten *SP-var*-Proben die Ramanspektren gemessen. Es ist gut zu erkennen, dass ohne Zusatz von H_2S die beiden Hauptbanden von CuO und einige scharfe Banden des Substrates zu erkennen sind. Dies setzt sich auch für die Proben *SP-var-1,0* und *SP-var-2,0* fort. Es bildet sich keine eigene Phase aus und die $V(S-S)$ -Schwingung ist nicht zu beobachten. Dies korreliert direkt mit den ToF-SIMS- und XPS-Ergebnissen, die anzeigen, dass sich erst ab einer Flussrate von 3,2 sccm H_2S signifikante Mengen Schwefel im Material befinden. Scheinbar werden die S-Atome bei niedrigeren Flussraten in die CuO -Struktur eingebaut und bilden erst später eine separate Phase.

4.1.6 Strukturbildung nach H_2S -Exposition

Während der Analyse des *SP-exp-14* min-Dünnsfilms mit dem optischen Mikroskop waren Überstrukturen zu erkennen (Abbildung 4.17). Diese Strukturen waren in keiner der anderen Messmethoden zu beobachten. ToF-SIMS und XPS zeigten diese Strukturen nicht, was auf die geringe laterale Auflösung dieser Methoden zurückzuführen ist. Da allerdings in REM und EDX ebenfalls keine Strukturen zu erkennen sind, kann davon ausgegangen werden, dass es sich um dünne Strukturen auf der Oberfläche handelt. In Abschnitt 2.1.1 wurde bereits eine Volumenexpansion bei der Umwandlung von CuO zu CuS angesprochen, welche bei den Dünnschichten zum Versagen in der wiederholten H_2S -Detektions-Messung führt.

In Abbildung 4.17 ist zu erkennen, dass diese Strukturen sich nur mit dem optischen Mikroskop abbilden lassen. Mit REM- oder EDX-Messungen

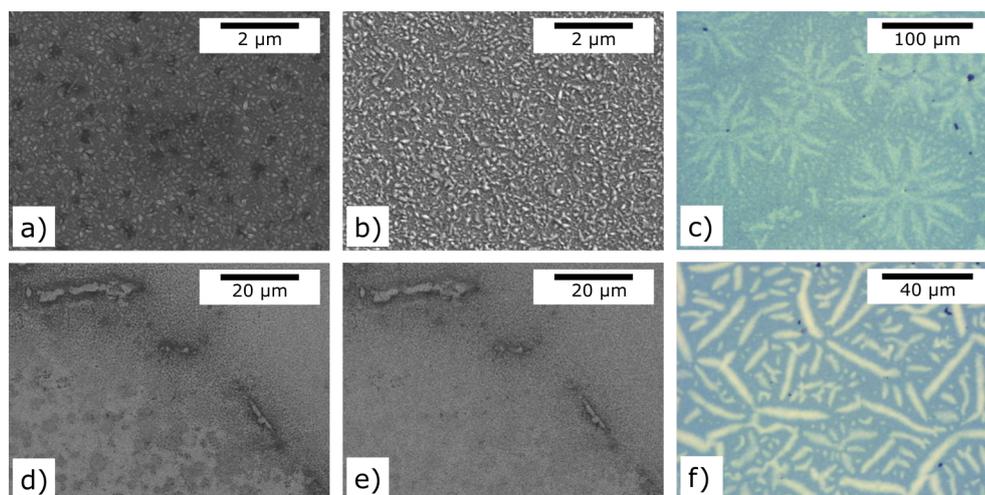


Abbildung 4.17: REM-*In-lense*- (a und d), REM-*SE*- (b und e) und Mikroskopie-Aufnahmen (c und f) von CuO Dünnschichten nach Exposition (SP-exp-14min).

waren diese Strukturen auf der Probe nicht zu erkennen. Es stellt sich die Frage, ob diese Strukturen mit der „*Insel*“-Bildung der Perkolations-Theorie korrelieren. Es ist aber hervorzuheben, dass sich diese Strukturen nur bei der Probe *SP-exp-14* min zeigten, was im Widerspruch zu der Korrelation mit der Perkolations-Theorie steht. In der oberen Mikroskopie-Abbildung zeigt sich zudem, dass diese Strukturen von einem Punkt auszugehen scheinen. Im Zentrum jedes Kreises scheinen sich kleine Verunreinigungen oder Körner befunden zu haben, welche möglicherweise als Keim für das Strukturwachstum dienten. Dies deutet auf eine Strukturbildung durch Verunreinigung hin, welche sich entweder direkt bei der Sputter-Synthese oder anschließend bei der Exposition ereignet hat. In beiden Fällen hätten die Verunreinigungen dieser Proben lokal auftreten müssen. Um diesen Effekt genauer zu betrachten, wurden die Proben mit dem AFM untersucht.

In Abbildung 4.18 ist zu erkennen, dass sich mit AFM-Messungen diese Strukturen in der Probe abbilden lassen. Der Höhenunterschied beträgt nur 20 nm, während die laterale Ausdehnung 4 bis 9 μm beträgt. Aus diesem Grund waren diese Strukturen nicht mit anderen Methoden zu beobachten, weil ein Höhenunterschied von wenigen Nanometern nicht aufgelöst werden kann, wenn die Bildbreite mehrere 10 μm beträgt und die Strukturen keine scharfen, sondern flache Übergänge ausbilden. Der Farbeindruck wird bei diesen Schichtdicken maßgeblich durch Interferenzeffekte hervorgerufen, welche durch die Dicke und den Brechungsindex (siehe Abschnitt 2.5.3) be-

stimmt werden. Die Strukturen auf der Fotografie erscheinen wegen ihrer leicht erhöhten Schichtdicke ($\Delta d = 20$ nm) in einer anderen Farbe als der restliche Dünnsfilm. Da die Phasen-Verschiebung der AFM-Messung genutzt

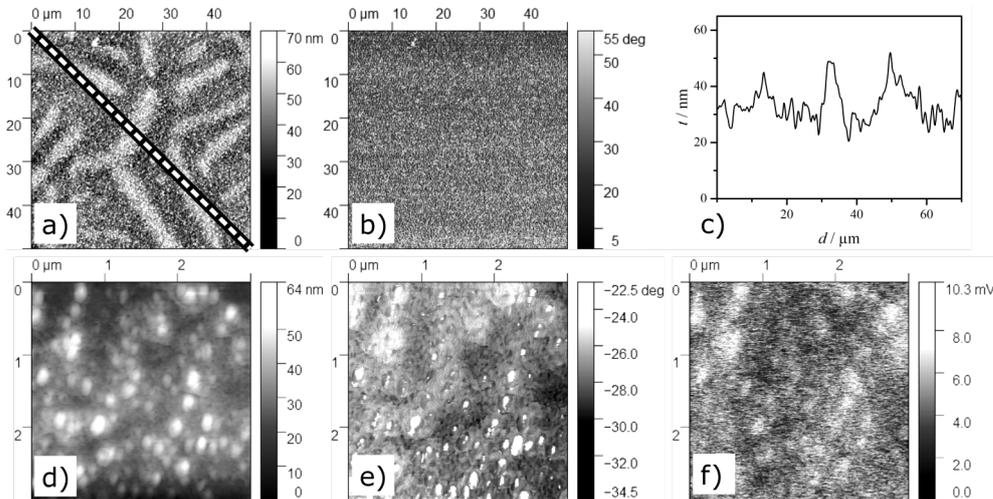


Abbildung 4.18: AFM-Messungen an der Probe *SP-exp-14 min*: links sind die Höheninformationen (a und d), in der Mitte die Phasen-Information (b und e) und rechts das Höhenprofil (oben (c), gemessen durch die Linie in Bild a) bzw. eine relative Messung der Austrittsarbeit (f, Kelvin-Probe) dargestellt. Oben direkte Messung der entstandenen Strukturen und unten Messung einer optisch „glatten“ Fläche.

werden kann, um Materialunterschiede zu beobachten, wurde versucht, diese Strukturen zu analysieren. Wenn es sich um eine Strukturausbildung während der H_2S -Exposition handelte, bestünde die Möglichkeit, dass sich die Strukturen von dem Rest der Schicht auf in der Zusammensetzung unterscheiden. In Abbildung 4.18 b), welches die Phasenverschiebung der in a) gezeugten Messung darstellt sind keine Strukturen zu erkennen. Das bedeutet, dass sich diese Materialien entweder gar nicht unterscheiden oder, dass der Unterschied so gering ist, dass er sich nicht auf die Phasenverschiebung auswirkt. Unten in Abbildung 4.18 ist eine zweite Position dieser Probe gemessen. In dieser sind auf der Höhenabbildung (d) kleine Punkte zu erkennen, welche in der Größe mit den gebildeten Kristalliten vergleichbar sind. In e ist in der zugehörigen Phasenverschiebung zu erkennen, dass die gleiche Position erhöhte Werte aufweisen. Diese Partikel stehen also nicht nur *ca.* 50 bis 60 nm aus der Oberfläche heraus, sondern sie weisen auch eine erhebliche Phasenverschiebung zu dem Rest der Schicht auf. Die Kelvin-Probe-Messung von der gleichen Position bestärkt die Annahme, dass es

sich um ein anderes Material handelt. An den Stellen, wo die Partikel zu sehen sind, ist auch eine relative Erhöhung der Austrittsarbeit zu beobachten. Diese beträgt zwar nur einige Millivolt, aber aufgrund der geringen Partikelgröße ist davon auszugehen, dass sich nicht die Austrittsarbeit des Volumenmaterials einstellt. Die Materialkontraste sind also in der Kelvin-Probe-Messung und der Phasenverschiebung sichtbar, zeigen jedoch keine Korrelation mit den gebildeten Strukturen. Daher ist davon auszugehen, dass diese sich bei der Synthese der Cu_xO -Filme bildeten.

4.1.7 Optische Absorbtionsspektroskopie

Wie in Abschnitt 2.2, 2.3 und 2.5.3 bereits beschrieben wurde, werden auch Ansätze verfolgt, Halbleitersensoren optisch auszulesen. Daher soll in diesem Abschnitt die optische Absorption betrachtet werden. In Abbildung 4.19 a) sind die Tauc-Plots für direkte Bandlücken exemplarischer Proben (*SP-var*) dargestellt.

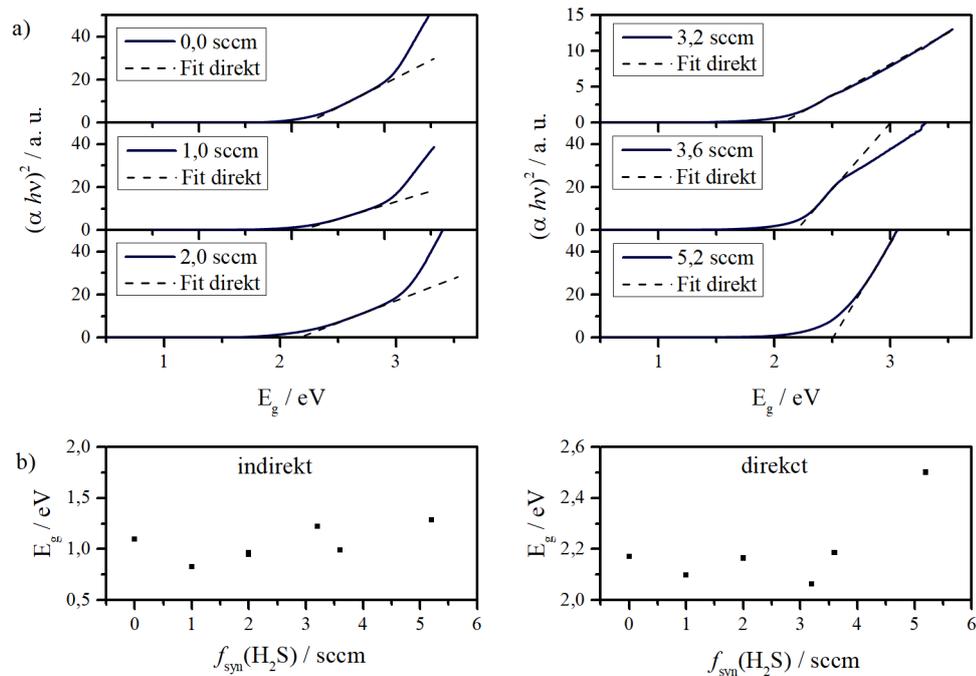


Abbildung 4.19: Tauc-Plot-Auswertung der Transmissions-Spektren der Probenreihe *SP-var* für direkte Bandlücken (a) und die daraus bestimmten direkten und indirekten Bandlücken (E_g , b).

Es sind ähnliche Verläufe in den Tauc-Plots zu erkennen, welche jeweils auf Bandlücken im Bereich von ein bis zwei eV hindeuten. Da der Ver-

gleich nicht eindeutig zu ziehen ist, sind in Abbildung 4.19 b) die bestimmten Bandlücken dargestellt. In Abschnitt 4.1.5 und 4.1.4 wurde bereits gezeigt, dass in den Dünnschichten verschiedene Phasen der Kupferoxide und -sulfide vorhanden sind, weshalb hier sowohl die direkte als auch die indirekte Bandlücke bestimmt wurden. Werden zuerst die indirekten Bandlücken betrachtet, ist zu erkennen, dass sie eine starke Schwankung aufweisen und keinen deutlichen Trend zeigen. Die Schwankung ist womöglich damit zu erklären, dass eine breite Mischung gering vorkommender Phasen vorhanden ist. Minimale Abweichungen können so im Tauc-Plot den linearen Bereich, welcher zur Anpassung genutzt wird, geringfügig verschieben, was sich bei der Extrapolation auf die x-Achse deutlicher auswirkt. Es ist aber festzuhalten, dass sich die indirekten Bandlücken im Bereich der Literaturwerte für Kupfersulfide und -oxide bewegen. Es ist zusätzlich ein leichter Anstieg der Bandlücke mit steigendem H_2S -Gehalt zu erkennen. Die indirekten Bandlücken der Kupfersulfide sind tendenziell etwas größer als die der Kupferoxide, was mit dem zunehmenden Anteil an Schwefel deckt (siehe Abschnitt 4.1.2 und 4.1.3). Allerdings sind diese Werte aufgrund der starken Streuung kritisch zu betrachten. Eine systematische Studie wäre hierfür nötig, um dies genauer zu untersuchen. Zudem müsste bestimmt werden, wie sich die Porosität auf die Streueigenschaften auswirkt.

Die direkten Bandlücken bewegen sich ebenfalls im Bereich der literaturbekannten Werte. Hier fällt auf, dass die Werte für einen großen Synthesebereich (0,0 bis 3,6 sccm) eine geringe Schwankung aufweisen und erst bei hohen H_2S -Flussraten ($> 5,2$ sccm) ansteigen. Die Werte der direkten Bandlücken der Kupferoxide schwanken aber ebenfalls in einem beträchtlichen Bereich, daher ist auch hier eine eindeutige Zuordnung zu den Phasen nicht möglich. Betrachtet man jedoch die Literaturwerte, ist festzustellen, dass die Kupferoxide, bei denen Cu die Oxidationszahl +2 besitzt, eher eine Bandlücke $\leq 2,1$ eV besitzen und eine größere Bandlücke wird eher mit Cu^+ -Spezies ausgebildet. Dies deckt sich mit den Ergebnissen aus der XPS-Analyse, in der ebenfalls gefunden wurde, dass bei der Reaktion mit H_2S Cu^{2+} zu Cu^+ reduziert wird. Aber auch hier ist aufgrund der vielfältigen Möglichkeiten der Phasen und deren Zusammenspiel diese Korrelation nur als ein Indiz für die beschriebene Umwandlung zu sehen. Diese Untersuchung zeigt aber, dass sich diese Halbleiter womöglich auch zu optischen Detektion von H_2S eignen. Dieser Aspekt wird in einem späteren Kapitel (Abschnitt 4.2.14 und 4.2.15) behandelt.

4.1.8 Gas-Sensorik

Um die eigentliche Effektivität der synthetisierten CuO_xS_y -Schichten zu untersuchen, wurde dementsprechend eine Reihe erstellt, in der die zugegebene Menge H_2S im Sputter-Prozess variiert wurde.

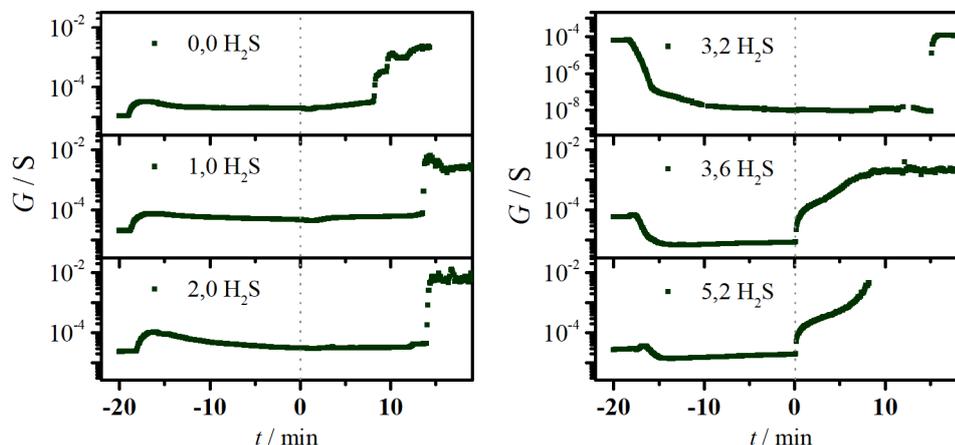


Abbildung 4.20: Leitwertmessungen der Reihe *SP-var* beim Aufheizen auf 160°C unter Luft ($t < 0$, $\text{RH} = 30\%$) und anschließender H_2S -Exposition ($c(\text{H}_2\text{S}) = 10 \text{ ppm}$, $t > 0$). In den Graphen ist jeweils die Flussrate während der Synthese gezeigt.

In Abbildung 4.20 sind exemplarisch einige Leitwertmessungen für *SP-var*-Proben dargestellt. Diese Proben weisen deutlich unterschiedliche Verläufe auf. Die Probe *SP-var-0,0* wurde ohne Beimischung von H_2S hergestellt. Es ist zu beachten, dass nach dem anfänglichen Aufheizenschritt der Leitwert der Probe sich nur geringfügig ändert und bei Beginn der H_2S -Exposition noch weniger schwankt. In Probe *SP-var-2,0* ist zu beobachten, dass der Leitwert wie bei den vorherigen Proben durch die Temperaturerhöhung zu Beginn der Messung ansteigt, dann aber wieder über einen längeren Zeitraum absinkt. Dieser Effekt ist für die weiteren Proben immer ausgeprägter. Die temperaturbedingte Leitwertänderung ist auf die durch die Zusammensetzung geänderten Materialeigenschaften zurückzuführen. Der nachträgliche Abfall des Leitwerts lässt allerdings darauf schließen, dass sich die Probe nach dem Aufheizen verändert. Es ist wahrscheinlich, dass sich aufgrund der Einstellung eines Gleichgewichts mit der Atmosphäre die Zusammensetzung der Proben weiter ändert. Wie in Abschnitt 2.5.6 beschrieben, stellen sich im Sputter-Prozess nicht immer thermodynamische Gleichgewichte ein, und die Gasatmosphäre und -drücke unterscheiden sich von Probe zu Probe. Es ist davon auszugehen, dass noch weiterer

Sauerstoff in das Material eingebaut wird, Fehlstellen ausheilen und somit die Leitfähigkeit verringert wird. Besonders fällt dieser Abfall für die Probe *SP-var-3,2* auf, bei welcher der Leitwert nach dem Aufheizen um drei Größenordnungen abfällt. Wie bereits in den REM-Aufnahmen (Abbildung 4.2) zu erkennen war, begann sich bei dieser Probe ein poröses Netzwerk zu bilden, welches impliziert, dass sich aufgrund des erhöhten Sputter-Drucks eine Phase weit entfernt vom Gleichgewichtszustand gebildet hat. Die dadurch entstandenen Fehlstellen werden durch die neue Atmosphäre ausgeheilt, wobei die erhöhte Temperatur den Prozess beschleunigt.

Nun sollen die Bereiche verglichen werden, bei denen die Proben die Perkolations-Schwelle überschreiten. Es ist zu erkennen (Abbildung 4.21), dass die Perkolations-Zeiten sich erst verlängern und dann ab Probe *SP-var-3,6* auf einen Wert springen, der kleiner als der Datenpunktabstand der Messung ist. Hier scheint allein das Vorhandensein von H_2S auszureichen, um den Perkolations-Sprung hervorzurufen. Um die Charakteristiken der Messungen zu vergleichen, wurden charakteristische Werte der Proben in Abhängigkeit der jeweiligen H_2S -Flussrate in der Synthese aufgetragen.

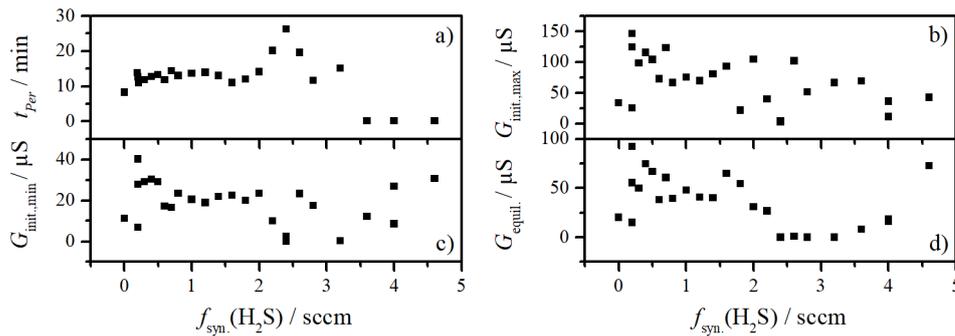


Abbildung 4.21: Vergleich von Perkolations-Zeiten (t_{Per}) und den charakteristischen Leitwerten ($G_{init,min.}$, $G_{init,max.}$ und $G_{equil.}$) der Probenreihe *SP-var*.

Betrachtet man zunächst die Perkolations-Zeit (t_{Per}), so zeigt sich bei der Messung über mehrere Proben ein ähnlicher Verlauf (Abbildung 4.21a) in dem sich erst die Perkolations-Zeit erhöht, und dann für einen gewissen Bereich konstant bleibt. Erst bei einer H_2S -Flussrate von *ca.* 2,2 sccm ist ein Anstieg zu erkennen. Da bereits gezeigt wurde, dass diese Proben eine Porosität aufweisen, liegt die Vermutung nahe, dass dieser Anstieg der Perkolationszeit auf die Zunahme der zugänglichen Oberfläche zurückzuführen ist. Wie in einer anderen Arbeit [41] gezeigt wurde, bewirkt eine erhöhte Oberfläche eine erhöhte Perkolations-Zeit, weil das vorhandene H_2S mehr

Angriffsmöglichkeiten hat und mehr H_2S reagieren muss, um eine ausreichende Oberflächenbeladung zu garantieren. Ab einer Flussrate von 3,6 sccm H_2S fällt die Perkolationszeit auf den Wert von null. Es wurde zwar beobachtet, dass die Proben nach diesen Flussraten wieder eine kompakte Schicht bildeten, allerdings ist bei der Probe *SP-var-3,6* die größte Porosität zu beobachten, was auch zu einem stark verringerten Leitwert führen sollte. Da dies nicht der Fall ist, liegt die Vermutung nahe, dass sich in dieser Probe bereits CuS_x in ausreichender Menge befindet, um einen durchgängigen Perkolations-Pfad zu bilden. Bei erster Betrachtung erscheint es allerdings kontraintuitiv, dass sich dieser Leitwert nicht schon vor der Messung einstellte und ein perkolations-bedingter Sprung überhaupt zu beobachten ist. Dass der Leitwert nicht von Anfang an groß ist, lässt sich durch die Zuhilfenahme des Modells aus Abschnitt 2.3 erklären. Da es sich bei den Dünnschichten um ein nicht-ideales, polykristallines Material handelt, setzt sich dieses aus mehreren Körnern zusammen, welche untereinander durch Oberflächenverarmung oder Oberflächenzustände Bandverbiegungen ausbilden können. Diese beeinträchtigen den Leitwert erheblich. Des Weiteren stellt auch die Kontaktierung ein Problem dar, weil die Proben durch unterschiedliche Bandpositionen mit den Kontaktelektroden nicht unbedingt einen Ohm'schen Kontakt ausbilden können, wodurch der gemessene Gesamtleitwert noch niedriger erscheinen würde. Dies wird im folgenden Abschnitt 4.1.9 *U-I-Kennlinien* genauer betrachtet. Da eine H_2S -enthaltende möglicherweise eine andere Bandverbiegung als eine H_2S -freie Atmosphäre hervorruft, ist es wahrscheinlich, dass diese ausreicht, um die dadurch hervorgerufene Leitwertverringering zu minimieren und einen Ohm'schen Kontakt zu ermöglichen. Dies korreliert auch mit den gemessenen charakteristischen Leitwerten. Der gemessene Leitwert vor Erwärmen der Probe ($G_{init,min}$) bleibt für geringe Flussraten relativ konstant bei 10^{-5} bis 10^{-4} S, und beginnt ab Flussraten von 2 sccm zu niedrigeren Leitwerten zu springen. Ist der Anteil von S in der Probe groß und die Proben nicht mehr porös ($f_{syn.} > 3,5$ sccm), pendeln sich die Werte auf den anfänglichen Wert ein. Besonders an dem Leitwert im Gleichgewicht $G_{equil.}$ direkt vor der Exposition mit H_2S zeigt sich dies deutlich. Er sinkt in dem Moment ab, in dem die Perkolations-Zeit ansteigt, und scheint somit den Einfluss der Porosität zu bestätigen. Aufgrund der Porosität wird nicht nur die Oberfläche erhöht, es wird parallel auch die Querschnittsfläche und die Zahl der Leitungspfade drastisch reduziert (siehe Abschnitt 2.1.3). Es ist hervorzuheben, dass es bei diesen drei Leitwertauftragungen kein Indiz für das Erreichen einer S-Konzentration in der Probe gibt, die oberhalb der Perkolations-Schwelle liegt. Es wäre zu erwarten gewesen, dass die Leitwerte deutlich ansteigen,

sobald die relevante Konzentration überschritten ist. Die Werte bei hohen Flussraten sind nicht erhöht, nachdem die Perkolations-Zeit bereits auf wenige Sekunden gesunken ist.

Ein Indiz für die Majoritätsladungsträgerart stellt nach Hennemann *et al.* [12] und Sauerwald *et al.* [69] die Reaktion der Sensorschichten auf reduzierende Gase dar. Da es sich bei H_2S um ein solches Gas handelt, kann die oberflächen-induzierte Leitwertänderung zu Beginn der Messung als Indikator verwendet werden. Es sei jedoch angemerkt, dass es noch weitere Einflüsse auf die Gas-induzierte Leitwertänderung gibt. Für p-typische Halbleiter wird ein Leitwertabfall erwartet, wenn sie einem reduzierenden Gas ausgesetzt werden, für n-typische entsprechen ein Leitwertanstieg.

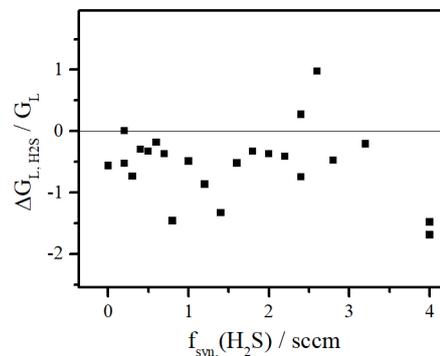


Abbildung 4.22: Relative Abweichung des Leitwerts $\Delta G_{L,\text{H}_2\text{S}}$ von Proben der Reihe *SP-var*, welche durch das Hinzufügen von H_2S hervorgerufen wird.

In Abbildung 4.22 zeigen die relativen Leitwertänderungen der Sensorschichten für fast alle Flussraten das erwartete p-typische Verhalten. Nur drei Proben (0,2, 2,4 und 2,6 sccm) fallen aus diesem Verhalten heraus und zeigen einen positiven Sprung. Dies würde darauf hindeuten, dass in diesen Fällen ein n-typisches Verhalten vorherrscht. Dies bleibt jedoch durch Hall-Messungen zu überprüfen (siehe 4.2.7). Den Umstand, dass diese Messung direkt zu Beginn der H_2S -Exposition erfolgt, birgt einerseits das Problem, dass sich diese Proben nicht direkt mit den Hall-Messungen vergleichen lassen, weil die Proben eine weitere Temperaturbehandlung erfahren haben. Es ist jedoch auch vorteilhaft, weil diese Messungen und Messbedingungen direkt durchgeführt werden. Das bedeutet, dass in diesem Fall direkte Aussagen über die Vorgänge an der Gas/Halbleiter-Oberfläche getroffen werden können. Hierfür wären zukünftige *in-situ*-Hall-Effekt-Messungen durchzuführen.

Es ist jedoch kein eindeutiger Trend in dem Verlauf der relativen Leitwertänderung zu erkennen. Es sind zwei Bereiche (0,8-1,5 und 2,3-2,6 sccm)

zu erkennen, in denen die Messwerte stärker zu streuen scheinen. Aufgrund der geringen Zahl der Messpunkte ist es nicht möglich, eindeutig zu sagen, ob diese Verteilung zufällig oder direkt mit den Proben korreliert ist. Weitere Untersuchungen sind notwendig, um diesen Sachverhalt eindeutig zu klären. S. Russ [72] zeigte, dass das Verhältnis von p- und n-Typ-Halbleitern in einer Mischung die Änderung des relativen Widerstands beeinflusst.

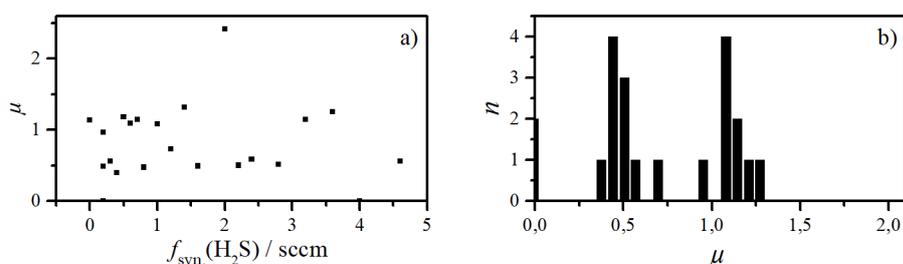


Abbildung 4.23: a) Kritische Exponenten μ der Gasmessungen der Reihe *SP-var* in Abhängigkeit von der H_2S -Flussrate. b) Häufigkeitsverteilung n der auftretenden kritischen Exponenten.

In Abbildung 4.23 links sind die kritischen Exponenten der jeweiligen Messungen bestimmt. Es ist zu erkennen, dass die bestimmten Werte hauptsächlich 0,5 und 1,1 schwanken. Dies wird deutlicher, wenn die erhaltenen Werte in einem Histogramm (Abbildung 4.23 rechts) aufgetragen werden. Dort sind bei diesen Werten die Maxima zu erkennen. Es ist nicht zu vernachlässigen, dass die automatisierte Anpassungsroutine auch die Perkolations-Zeiten in zwei Messungen falsch gewählt hat, was sich an einem kritischen Exponenten von 0 erkennen lässt. Die restlichen Werte sind relativ eng um diese Werte verteilt.

Der kritische Exponent von 0,5 wurde schon in vorangegangenen Arbeiten mit der diffusionsbedingten Zunahme der CuS-Schichtdicke korreliert und ein kritischer Exponent von 1,3 mit der Leitwertzunahme durch ein zweidimensionales Perkolations-Gitter erklärt. Hennemann *et al.* [1] zeigten zudem, dass in realen Perkolations-Systemen dieser kritische Exponent häufig leicht geringere Werte annimmt, weil sich Diffusion und Perkolation überlagern. Dies wird durch die in Abbildung 4.23 gezeigten Daten untermauert. Die Fluktuation ist hauptsächlich auf die Variation der Datenpunkte zurückzuführen.

Der Verlauf des kritischen Exponenten mit der H_2S -Flussrate zeigt, dass die Diffusion und Perkolation im Bereich von 0,0 bis 1,5 sccm H_2S nahezu gleich häufig auftreten, während im Bereich von 2,0 bis 3,0 sccm darüber die Diffusion überwiegt. In diesem Bereich sind auch in den anderen Kenn-

daten deutliche Veränderungen zu beobachten gewesen und die Annahme lag nahe, dass sich bereits dort Effekte wie Oberflächenrauigkeit bemerkbar machen. Dass diese Proben hauptsächlich einen diffusions-limitierten Leitwertanstieg aufweisen, würde erklären, warum in diesem Bereich die Perkolations-Zeiten ansteigen, da die Diffusion langsamer von statten geht als die Perkolation. Möglicherweise dotiert der Schwefel die Schicht und sorgt so für eine höhere Ionenmobilität, wodurch die S-Spezies von der Oberfläche abtransportiert werden, bevor sie einen Perkolations-Pfad ausbilden können. Bei H_2S -Flussraten von 3,0 bis 3,6 sccm wechselt der kritische Exponent wieder zu 1,1. Dies könnte mit der beobachteten Porosität zusammen hängen. Da nun das H_2S direkt in die Struktur eindringen kann, ist keine Festkörperdiffusion mehr nötig. Die Änderung der Oberflächenladungsträger innerhalb der Struktur bewirkt den Leitwertsprung. Dieses Perkolations-Modell wurde bereits von Dräger *et al.* [70] gezeigt. Die zuvor genannten Fakten untermauern die These, dass neben der Zusammensetzung der Schicht auch die Atmosphäre entsprechend zusammengesetzt sein muss, damit die Leitfähigkeit der Schicht nicht durch Bandverbiegungen an den Korngrenzen beeinträchtigt wird. Um dies genauer zu untersuchen, sollen die Proben im Folgenden mit U - I -Kennlinien und Impedanz-Spektroskopie untersucht und verglichen werden.

4.1.9 U - I -Kennlinien

Wie in den vorangegangenen Kapiteln gesehen, kommen in den Sensorschichten eine Vielzahl von Zusammensetzungen des CuO_xS_y vor. Die Messung des Perkolations-Effektes erfolgt resistiv und erfordern daher, dass sich dieser Widerstand genau bestimmen lässt. Um den Sensor als schaltenden Widerstand anzunehmen, ist die Linearität von Spannung und Strom zu überprüfen.

Entgegen der Annahme, dass sich die Schichten wie reine Widerstände verhalten, ist in Abbildung 4.24 nicht-lineares Verhalten für alle Sensoren zu erkennen. Dieser Effekt ist durch die Bildung von Schottky-Kontakten an der Grenzfläche zwischen Messkontakten und CuO_xS_y begründet. Gold sollte theoretisch mit Kupferoxiden einen Ohm'schen Kontakt bilden, was in dieser Messung nicht immer der Fall ist.

Der Leitwert nimmt mit steigendem Schwefel-Gehalt zu und es sind zwei Effekte zu beobachten. Zum einen ist in der rechten Vergrößerung der S-förmige Verlauf der U - I -Kennlinie zu beobachten, und zum anderen zeigt der linke Graf eine Art „Hyterese“-Verhalten des Stroms im Spannungszyklus. Die S-Kurve wird durch die Änderung der Austrittsarbeit dieser Proben erklärt, weil diese mit Gold eine Schottky-Barriere aufbauen. Im

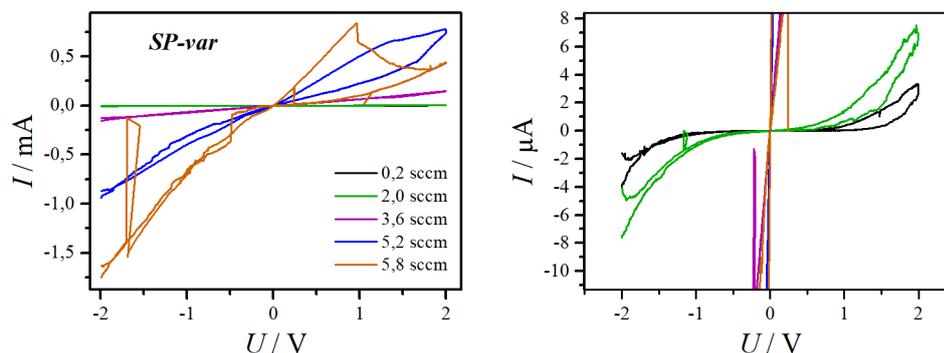


Abbildung 4.24: U - I -Kennlinien der varierten, sputter-deponierten CuO_xS_y -Proben (SP -var) links in der Übersicht und rechts die Vergrößerung der Messung der mit geringen Flussraten synthetisierten Proben (gemessen mit Au-Stiftkontakten in Zweipunktmessung).

Abschnitt 4.1.8 wurde bereits die Überlegung angestellt, ob durch geringe Schwefelkonzentrationen die Defekte im CuO ausgeheilt werden und damit die Leitfähigkeit herabgesetzt wird. Eine weitere Möglichkeit wäre die Änderung der Majoritätsladungsträger durch die S-Dotierung. Scanlon *et al.* [19] zeigten 2010, dass zwar reines CuO kein n-typisches Verhalten ausbilden kann, schlossen aber nicht aus, dass sich dies durch Dotierung ändern könnte. Für n-typisches Material ist Gold ungeeignet, um einen Ohm'schen Kontakt zu erzeugen, da sich stattdessen ein Schottky-Kontakt ausbildet. Der andere Effekt, das „Hysterese“-Verhalten, zeugt sich bei den Proben SP -var-5,2 und SP -var-5,8. Bei kontinuierlicher Erhöhung der Spannung wächst der Strom an und erreicht einen Grenzwert. Wird die Spannung wieder verringert wird bei den gleichen Spannungswerten ein geringerer Strom gemessen. In diesem Bereich erreicht der Strom einige Milliampere, welche auf dieser kleinen Fläche ausreichen, um den Bereich zwischen den Messelektroden aufzuheizen. Mit dem Aufheizen geht jedoch, wie in Abschnitt 2.4.3 beschrieben, einher, dass sich das Gleichgewicht zu Gunsten von CuO verschiebt. Es bewirkt so die „Regeneration“ des Sensormaterials. Dieser Effekt muss in den meisten Messungen durch einen Schutzwiderstand in Reihe verhindert werden.

4.1.10 Impedanz-Spektroskopie

Mithilfe der Impedanz-Spektroskopie werden die Widerstände der entsprechenden gesputterten Dünnschichten (SP -var-Reihe) untersucht. Die Messungen sollen komplementär zu den zuvor untersuchten U - I -Kennlinien Auf-

schluss über den Leitwert der Schicht geben.

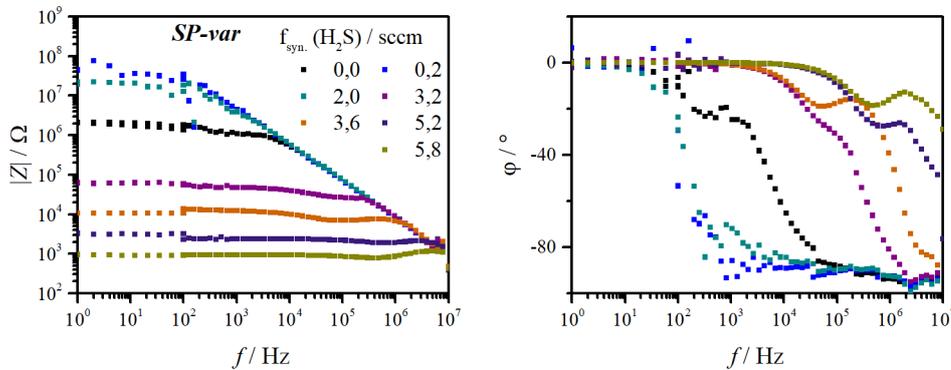


Abbildung 4.25: Bode-Plot der Probenreihe *SP-var* für unterschiedliche H_2S -Flussraten in der Synthese. Frequenzabhängiger Betrag der Impedanz (links) und Phasenverschiebung (rechts).

Die Bode-Plots (Abbildung 4.25) zeigen die Frequenzabhängigkeit des Impedanz-Betrags (links) und die Phasenverschiebung (rechts). Es ist zu erkennen, dass sich die Impedanz der Schichten jeweils gegen kleine Frequenzen an einen Grenzwert annähert. Dieser entspricht dem Widerstand bei angelegter, konstanter Spannung und ist mit dem gemessenen Gesamtwiderstand des Systems vergleichbar. Parallel nähert sich die Phasenverschiebung für geringe Frequenzen dem Wert von 0° und deutet so ebenfalls auf ein rein Ohm'sches Widerstandsverhalten des Gesamtsystems hin. Werden nun die Grenzwerte der einzelnen Proben verglichen, ist zuerst zu beobachten, dass die Impedanz des gesputterten CuO -Films (*SP-var-0,0*) bei ca. $2\text{ M}\Omega$ liegt. Dies deckt sich mit zuvor gemessenen Widerstandswerten des Ausgangsmaterials (siehe Abschnitt 3.3.1). Interessanterweise sind für die beiden folgenden Proben (*SP-var-0,2* und *SP-var-2,0*) die Werte erhöht. Das damit korrelierte Rauschen der Werte ist auf den großen Betrag der Impedanz zurückzuführen, weil diese Werte das Limit des Messbereichs für die verwendete Messbrücke darstellen. Bei weiterer Erhöhung des H_2S -Flusses sinkt der Betrag der Impedanz kontinuierlich. Parallel verschiebt sich die Erhöhung der Phasenverschiebung bei kleinen H_2S -Flussraten zu kleineren Frequenzen und bei großen Flussraten zu höheren Frequenzen. Dies wird durch die Widerstandsveränderung der Schicht hervorgerufen. Des Weiteren ist bei fast allen Proben eine Stufe beim Wechsel der Phasenverschiebung (Abbildung 4.25 rechts) zu beobachten. Diese kann auf die Schottky-Kontakte zwischen Elektroden und CuO_xS_y -Dünnschicht, wie sie schon in Abschnitt 4.1.9 beobachtet wurden, zurückgeführt werden.

Bei geringen H_2S -Flussraten wird erst das CuO mit geringen Schwefelmengen dotiert, was bewirkt, dass der Schwefel Störstellen darstellt, an denen die Ladungsträger streuen und somit deren Mobilität verringert wird, was die Leitfähigkeit reduziert.[56] Bei höheren Anteilen an H_2S scheint sich der Schwefelgehalt die Leitfähigkeit zu erhöhen. Wie bereits diskutiert, weist reines CuS eine nahezu metallische Leitfähigkeit auf. Auch die anderen CuS_x -Spezies tragen zur Leitfähigkeit bei, weil sie einen erhöhten Leitwert besitzen. Da sich der Anteil der CuS_x -Spezies mit steigender H_2S -Flussrate erhöht, werden nicht nur Fehlstellen ausgeheilt, sondern es bilden sich zusätzlich neue CuS_x -Phasen, welche einen erhöhten Leitwert besitzen und damit den Widerstand des Gesamtsystems verringern. Es ist aber auch zu erkennen, dass der minimal gemessene Wert der Impedanz $1 \text{ k}\Omega$ nicht unterschreitet. Hier ist wieder der Schottky-Kontakt aufzuführen, welcher sich bei dem Kontakt von Goldelektroden mit CuO_xS_y -Proben ausbildet. Die Gasmessungen (Abschnitt 4.1.8) zeigten, dass sich der Leitwert der Schichten auf *ca.* 10^{-2} S verringert und somit einen Widerstand von 100Ω darstellt. Dies wurde allerdings erst nach Gas-Exposition beobachtet, was dafür spricht, dass die Exposition mit H_2S zu einer Verminderung der Schottky-Barriere führt. Zudem wurde in Abschnitt 4.1.9 bereits die Vermutung angestellt, dass die finale Leitfähigkeit erst erreicht werden kann, wenn die Probe H_2S ausgesetzt und auf Messtemperatur erhitzt wurde.

4.1.11 Zusammenfassung: Sputter-deponierte Dünnschichten

In diesem Abschnitt wurde die Synthese von sputter-deponierten CuO und CuO_xS_y -Dünnschichten und deren Verhalten in der H_2S -Gassensorik untersucht. Sputter-deponierte Cu_xO -Schichten weisen eine homogene, glatte Oberfläche auf und zeigen den Perkulations-Effekt nach *ca.* 7 min H_2S -Exposition. Wird der Sputter-Atmosphäre H_2S beigemischt, ist es möglich CuO_xS_y -Verbindungen zu synthetisieren, deren S-Gehalt mit steigender H_2S -Flussrate zunimmt. Bei H_2S -Flussraten von 3,0 bis 3,6 sccm treten poröse Strukturen auf. Exponierte Dünnschichten (*SP-exp*) zeigen das Anwachsen von Partikeln auf der Oberfläche mit steigender Expositionszeit. In den ToF-SIMS-Messungen bilden sich SO_4^- -Ionen bei der *SP-var*-Probenreihe, treten aber nur in geringen Mengen auf. In der Probenreihe *SP-exp* bewegt sich die SO_4^- -Grenze mit zunehmender Exposition von der Oberfläche diffusions-bedingt in die Tiefe des Films. Diese Grenze korreliert mit der Phasengrenze zwischen CuO und CuS_x . Die XPS-Messungen zeigen kein Anzeichen von SO_4^- -Ionen und bestätigen damit, dass die Bildung

von SO_4^- -Ionen auf Sputter-Effekte der ToF-SIMS-Messung zurückzuführen sind. Zudem zeigen die XPS-Messungen, dass mit den gewählten Sputter-Parametern ein maximaler Anteil von *ca.* 15% Schwefel in der CuO_xS_y -Dünnschicht erreicht werden konnte. In den exponierten Schichten wurde ein Anteil von *ca.* 30% gemessen. Der Widerstand der Schichten kann über einen Bereich von $10^2\Omega$ bis $10^8\Omega$ durch die Wahl der H_2S -Flussrate eingestellt werden.

In den Röntgenbeugungs-Messungen zeigen sich nur die Hauptreflexe für CuO und Cu_2O , welche dicht beieinander liegen. CuS_x -spezifische Reflexe sind nicht zu beobachten. Die Raman-Spektroskopie zeigt ebenfalls nur die beiden Hauptbanden von Cu_xO -Verbindungen sowie die für CuS_x -Verbindungen charakteristische $V(S-S)$ -Schwingung, welche bei jeder S-enthaltenden Probe beobachtet werden kann. Eine Quantifizierung ist jedoch nicht möglich, weil die Messung die Dünnschicht erwärmt und dadurch beeinflusst.

Es konnte mit AFM-Messungen gezeigt werden, dass die beobachtete Ausbildung von „wurmartigen“ Strukturen auf Verunreinigungen in der Synthese zurückzuführen ist und kein Abbild des Perkolations-Modells darstellt. Zudem ist an den aus der Oberfläche gewachsenen Kristalliten ein Phasenkontrast zu beobachten, welcher auf einen Materialkontrast hindeutet.

Die Gas-Expositions-Messung der Reihe *SP-var* zeigt, dass durch Wahl der H_2S -Flussrate deren Perkolations-Zeit beeinflusst werden kann, welche ab einer Flussrate von 3,6 sccm auf wenige Sekunden fällt. Da diese Proben trotzdem noch einen H_2S -induzierten Sprung aufweisen, zeigt diese Messung, dass auch die Korngrenzen-Kontakte und der Kontakt zu den Elektroden durch die Gaszusammensetzung beeinflusst werden. Die kritischen Exponenten bestimmt nach dem Perkolations-Modell können denen der Diffusion ($\mu = 0,5$) und der 2D-Perkolation ($\mu = 1,3$) zugeordnet werden. Zudem zeigen die Gasmessungen erste Anzeichen für n-typisches Halbleiterverhalten. Abschließend zeigen die Impedanz-Spektroskopie-Messungen, dass nachträgliches Kontaktieren der Proben mit Gold-Kontaktstiften Schottky-Barrieren ausbildet.

Diese Messungen zeigen, dass die Dünnschichten als Modellsysteme durch Sputter-Deposition hergestellt werden können und in Zusammensetzung, Leitwert und Kontaktierungs-Verhalten vergleichbar sind. Die Veränderungen traten bei diesen Messungen in den oberen 40 bis 50 nm der Schicht auf und daher müssten auch zukünftige Modellsysteme mit einem zwei Schicht-Modell erstellt werden.

4.2 Dünnfilme durch thermische Oxidation

Wie im vorangehenden Kapitel gezeigt wurde, bestehen bei Dünnfilmen, welche durch RF-Magnetron-Sputtern hergestellt wurden, die Möglichkeiten, dass sich im Sputter-Prozess nicht nur gewünschte Phasen bilden. Daher wurden zum Vergleich auch Dünnfilme durch thermische Oxidation einer 50 nm dicken Schicht elementaren Kupfer genutzt, weil in diesem Fall davon ausgegangen werden kann, dass sich aufgrund des thermodynamischen Gleichgewichts die reine Tenorit(CuO)-Phase als Ausgangsphase bildet (siehe Abschnitt 2.1.1). In diesem Kapitel wird der Fokus wieder auf fünf Proben gelegt, welche für unterschiedliche Zeiten(0, 1, 5, 10 und 15 min) H₂S bei 160°C ausgesetzt wurden. Zusätzlich wird mit einer identisch präparierten Probe untersucht, wie sich eine Methan-Atmosphäre auf die Reaktion der Dünnschicht mit H₂S auswirkt. Diese reine Methan-Atmosphäre entspricht eher der in Biogas-Anlagen, welche eine mögliche Anwendung der CuO-basierten H₂S-Sensoren darstellt.

4.2.1 REM

Mit der Elektronenmikroskopie sollen erste Eindrücke der Filme gewonnen werden, welche dann mit den folgenden Methoden korreliert werden sollen.

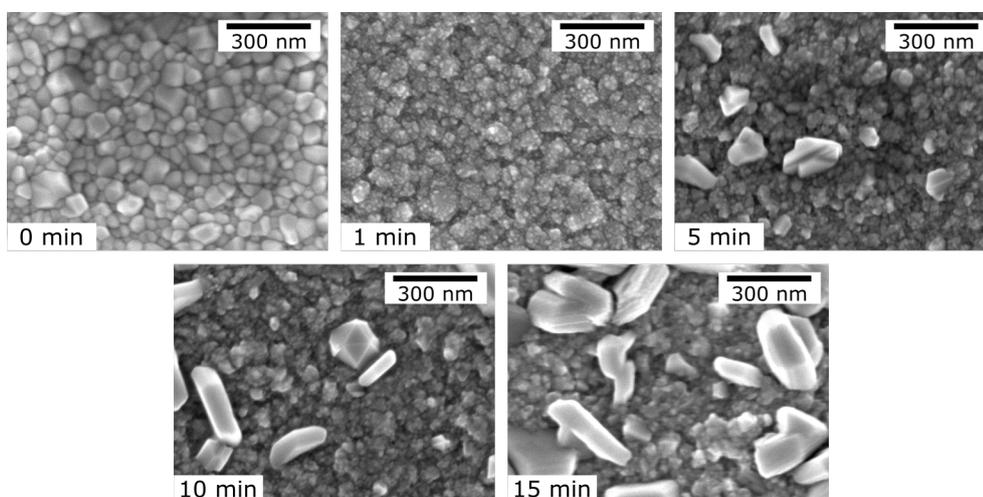


Abbildung 4.26: REM-Übersicht über PVD hergestellte CuO-Filme (Probenreihe *Ox-exp*), welche für unterschiedliche Zeiten (0, 1, 5, 10 und 15 min) einer 10 ppm H₂S-Atmosphäre ausgesetzt wurden.

In Abbildung 4.26 ist die zeitliche, morphologische Änderung der Dünnschichten deutlicher zu erkennen als bei den gesputterten Proben. Die

CuO-Schicht ist schon zu Beginn der Messung relativ rau, und einzelne Partikel sind zu erkennen. Sobald eine geringe Menge H_2S über die Probe geleitet wird (*Ox-exp*-1 min), werden kleine, hell erscheinende Partikel auf der Oberfläche sichtbar. Mit zunehmender Zeit wachsen auch diese Partikel an, wie es schon auf den gesputterten Schichten in Abschnitt 4.1.1 beobachtet wurde. Diese Partikel wachsen sowohl in Größe als auch in Zahl an, liegen aber auch nach 15 min noch vereinzelt vor. Möglicherweise ist das Wachsen der Kristallite eine Nebenerscheinung und auch die Oberfläche wird zu einem gewissen Teil zu CuS umgesetzt.

4.2.2 Gasmessungen

In diesem Abschnitt sollen die Leitwertmessungen der Modellproben genauer betrachtet werden. In Abbildung 4.27 sind die Proben *Ox-exp* dargestellt, welche einen direkten Vergleich der Probenreihe *SP-exp* mit einer alternativen Synthesemethode ermöglichen sollen.

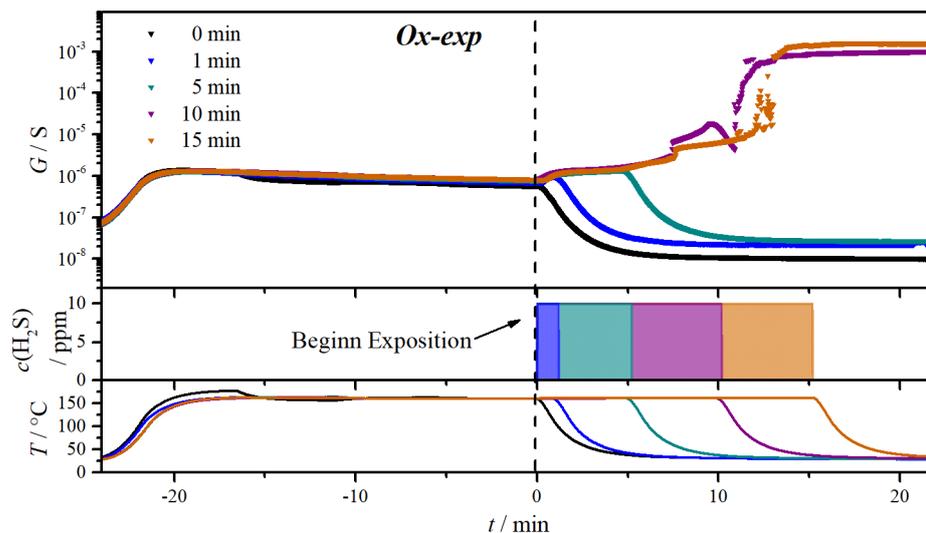


Abbildung 4.27: Leitwertmessungen der Probenreihe *Ox-exp* (oben), H_2S -Konzentration (mitte) und Temperatur (unten).

Die Messung zeigt, dass die Leitwertkurven vor H_2S -Exposition nahezu identisch verlaufen. Die Kurve der Probe *Ox-exp*-0 min weicht geringfügig ab, was durch den leicht veränderten Temperaturverlauf (Abbildung 4.27 unten) während des Aufheizprozesses zu erklären ist. Die Probe *Ox-exp*-15min stellt die längste Messung dieser Reihe und damit die Referenzmesskurve dar. Es ist zu erkennen, dass die anderen Messungen dieser Kurve

folgen, bis H_2S -Konzentration und Temperatur reduziert werden, um den Zustand „einzufrieren“. Dies spricht für die hohe Reproduzierbarkeit der Proben.

Probe *Ox-exp-0min* wurde geheizt, um zu zeigen, dass selbst das Aufheizen in der definierten Atmosphäre die Probe geringfügig verändert. Zu erkennen ist dies an dem veränderten Leitwert der Probe nach erneutem Abkühlen. Vor der Messung wurden die Proben unter Raumluft bei 550°C kalziniert und dann an Luft gelagert. Durch Erhitzen auf 160°C in Luft mit einer relativen Feuchte von 30% (bei RT) wurde der Sauerstoff-Partialdruck geändert. Dadurch ändert sich das Sauerstoff-Adsorptions/Desorptions-Gleichgewicht. Dies zeigt sich auch in der Leitwertmessung, die nicht nur die für Halbleiter typische, temperaturbedingte Leitwerterhöhung abbildet, sondern auch eine Leitwertabnahme nach Erreichen der Zieltemperatur zeigt. Es ist anzumerken, dass die Auftragung den Leitwert logarithmisch darstellt.

Die Probe *Ox-exp-1 min* zeigt, dass die Exposition der CuO -Schicht für eine Minute die Kurve bereits beeinflusst. Der Leitwertanstieg, welcher durch das reduzierende H_2S hervorgerufen wird, ist in der Messung zu beobachten, und nach Abkühlen der Probe erreicht der Leitwert nicht den gleichen Wert wie die Probe *Ox-exp-0min*. Dies ist auf die bereits erfolgte Bildung der CuO_xS_y -Spezies zurückzuführen, welche zwar noch keinen leitfähigen Perkolations-Pfad bilden, aber durch die Bildung leitfähiger Abschnitte die Gesamtleitfähigkeit erhöht. Diese Tendenz setzt sich in der Probe *Ox-exp-5 min* fort.

Probe *Ox-exp-10 min* zeigt ein Verhalten, welches genauer zu betrachten ist. Der Leitwert folgt dem Perkolations-Verlauf, und kurz bevor die Perkolations-Schwelle erreicht wird, werden Temperatur und H_2S -Konzentration reduziert. Es ist ein Absinken des Leitwerts zu beobachten, allerdings nur für eine kurze Zeit, dann steigt der Leitwert weiter an und erreicht Leitwerte, die der Probe *Ox-exp-15min* entsprechen. Dies erscheint zuerst widersprüchlich, da kein oder zumindest deutlich weniger H_2S vorhanden ist, welches beim Abkühlen noch mit der Schicht reagieren könnte. Daher ist der weitere Anstieg von G nicht mit der fortlaufenden Reaktion zu erklären. Es ist möglich, dass sich die Umwandlung von CuO in eine elektrisch leitfähige CuO_xS_y -Spezies über verschiedene Teilreaktionen vollzieht, die bewirken, dass sich nach Beendigung der H_2S -Exposition trotzdem weitere leitfähige Pfade ausbilden. Die einfachste Erklärung wäre, dass verbliebenes, physisorbiertes H_2S auf der Oberfläche sukzessive mit der Oberfläche reagiert, aber erst in einer Folgereaktion die elektrisch leitfähige Phase bildet. Diese Folgereaktion könnte auch dann noch stattfinden, wenn die Kon-

zentration von H_2S wieder verringert wurde.

Eine andere Möglichkeit ist, dass die Reaktionszeit ausreicht, um elektrisch leitfähige Kristallite zu bilden. Das H_2S beeinflusst die Bandverbiegung zwischen den Kristalliten zuerst noch negativ und baut so eine Barriere auf. Sobald das H_2S desorbiert oder abreagiert ist, wird die Bandverbiegung geringer und das gesamte System nähert sich dem Volumenleitwert der Körner an. Wie im Grundlagenteil zu Halbleitern gezeigt, sorgt Sauerstoff an der Oberfläche von p-typ-Halbleitern für eine Anreicherung von Ladungsträgern, somit reduziert H_2S die Ladungsträgerzahl, indem es den Sauerstoff verdrängt. Ist jedoch die Reaktion zu der CuS_x -Spezies entsprechend weit vorangeschritten, stehen intrinsisch ausreichend Ladungsträger zur Verfügung, auch wenn das H_2S sie an der Oberfläche reduziert.

4.2.3 ToF-SIMS

Auch die *Ox-exp-xx*-Probenreihe soll mithilfe von ToF-SIMS charakterisiert werden, um die Vergleichbarkeit zu den anderen Proben zu beurteilen.

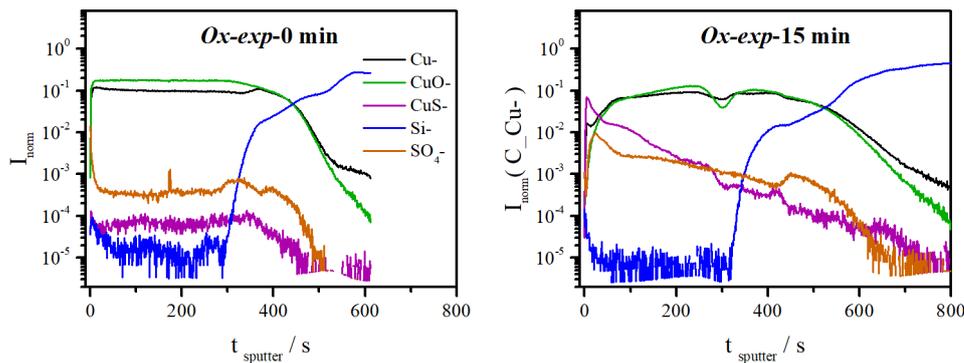


Abbildung 4.28: ToF-SIMS-Tiefenprofile verschiedener Ionen der Proben *Ox-exp-0 min* und *Ox-exp-15 min*.

In Abbildung 4.28 sind die Ionensignale zweier Proben aufgetragen, um einen ersten Vergleich zu ermöglichen. Gewählt wurden eine nicht exponierte und eine 15 min unter 10 ppm H_2S -exponierte Probe. Die linke Abbildung zeigt, dass die Ionen-Signale der Cu-Spezies erst absinken, nachdem die Si-Signale bereits deutlich angestiegen sind. In dem Si-Signal ist zudem eine Stufe zu erkennen, nach der es langsamer aber kontinuierlich ansteigt. Bei der rechten Abbildung ist ein ähnlicher Verlauf zu erkennen, die Zeiten des Si-Anstiegs und des Cu-Abfalls liegen weiter auseinander. Der Abfall der Cu-basierten Signale besitzt eine geringere Steigung und endet erst nach längerer Zeit. Aufgrund der erhöhten Temperatur bei der Synthese und

auch der Exposition ist zu vermuten, dass es sich dabei um einen Diffusionseffekt handelt. Die hohe Mobilität von Cu in CuS wurde bereits erwähnt. Allerdings scheinen auch Cu- und S-Ionen relativ mobil in amorphen SiO₂ zu sein. Diese Ionen scheinen in der Zwischenzeit weiter in das Substrat gewandert zu sein. Allerdings scheint Si nicht in die CuO-Schicht gewandert zu sein. Die Position des Anstiegs des SiO₂-Signals ist in der Steigung vergleichbar mit dem des nicht exponierten Films.

Die Probe *Ox-exp-0* min weist, wie erwartet, in der Sensorschicht eine homogene Verteilung von Cu und O auf und auch das Messsignal von CuS⁻-Ionen ist gering. Probe *Ox-exp-15* min zeigt entsprechend der längeren Exposition höhere Werte für CuS⁻ und SO₄⁻, welche in der Tiefe der Schicht abnehmen. Im Kontrast zu der anderen exponierten Reihe (*SP-exp-xx*) ist bei diesen Proben jedoch kein abrupter Wechsel der CuS⁻-Konzentration zu beobachten. Die Messwerte in der logarithmischen Darstellung nehmen kontinuierlich ab. Dieser exponentielle Abfall deutet auf einen Diffusionseffekt hin. Im Folgenden sollen die Einzelsignale der Ionen betrachtet werden.

Der Vergleich des CuO⁻-Signals zeigt ein ähnliches Bild wie die andere Reihe exponierter CuO-Filme (4.1.2). Es verläuft größtenteils horizontal innerhalb eines Films und sinkt erst ab, wenn das Substrat erreicht ist. Die Abnahme der CuO⁻-Konzentration an der Oberfläche mit steigender Exposition ist ebenfalls zu beobachten. Komplementär dazu steigt das CuS⁻-Signal mit steigender Exposition an, und CuS wandert weiter in die Tiefe. In diesem Fall verhält sich das SO₄⁻-Signal ähnlich zu dem CuS-Signal, was darauf hindeutet, dass im Falle der *Ox-exp-xx*-Reihe keine SO₄⁻-Schicht als Grenzfläche zwischen CuO und CuS wandert. Ein weiterer Unterschied zur *SP-exp-xx*-Reihe ist, dass zum einen die Sputter-Zeit, um den Film zu durchdringen, sich um den Faktor 1,5 erhöht hat und zum anderen, dass die Dicke der CuS-Schicht deutlich langsamer anwächst. Bei dieser Betrachtung ist zu bedenken, dass die Schichten immer eine ähnliche Schichtdicke von 100 nm aufwiesen. Allerdings können sich die Zusammensetzung oder Dichte der CuO-Schicht auf die Wanderungsgeschwindigkeit der S⁻-Ionen auswirken. Über die Dichte würde z.B. Ellipsometrie Aufschluss geben, allerdings gestaltet es sich bei einer wandernden Phasengrenze als schwierig, einen genauen Phasenkontrast an der Grenzfläche zu messen. Des Weiteren ist in diesen Mischsystemen ein adäquates Modell schwierig zu erstellen.

4.2.4 XRD

Eine schnelle und zuverlässige Methode zur Charakterisierung der kristallinen Bereiche der Dünnschicht ist die Röntgendiffraktion. Sie soll zeigen, welche kristallinen Phasen auf dem Sensorfilm vorkommen.

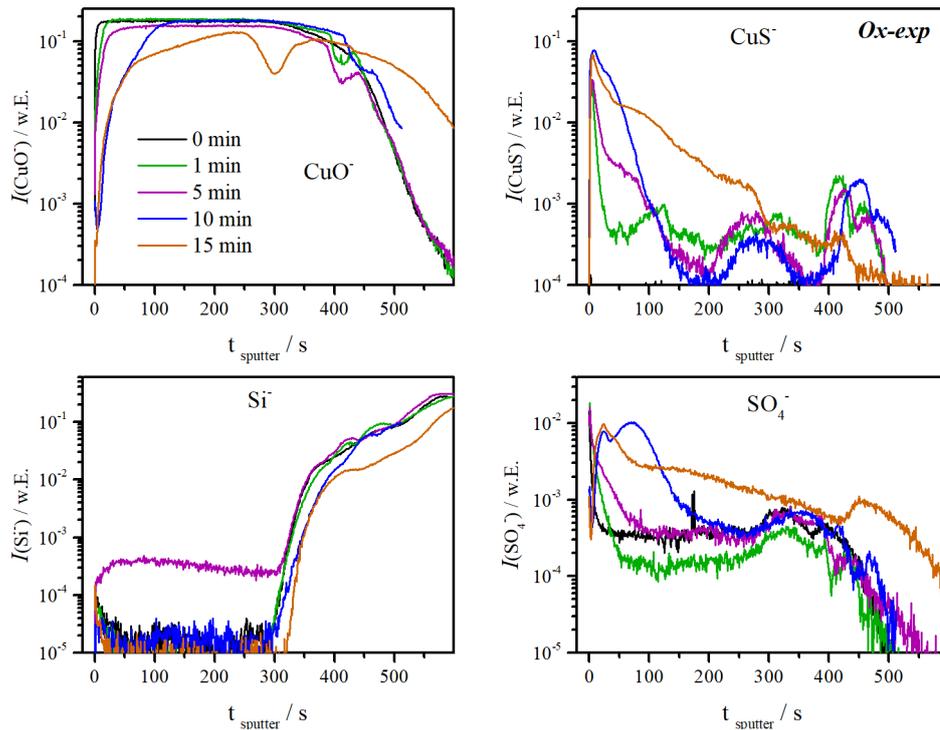


Abbildung 4.29: ToF-SIMS-Tiefenprofile charakteristischer Ionen (CuO^- , CuS^- , Si^- und SO_4^-) von CuO -Proben (Probenreihe *Ox-exp*), welche aus thermischer Oxidation von Kupfer erhalten und für unterschiedliche Zeiten (0, 1, 5, 10 und 15 min) einer 10 ppm H_2S -Atmosphäre ausgesetzt wurden.

Für diese Messreihe wurde ein Si-Wafer(100) gewählt, weil die Saphirsubstrate viele Reflexe im Bereich der relevanten CuO_xS_y -Phasen aufwiesen. Allerdings ist auch bei dem Si-Substrat zu beobachten, dass viele Reflexe mit geringer Halbwertsbreite auftreten. Diese liegen jedoch nicht alle bei den Hauptreflexen der CuO_xS_y -Phasen. Die oxidierte und die in der Kammer geheizte Probe weisen hauptsächlich Reflexe der Tenorit-Phase (CuO) auf. Da diese Phase unter Luft thermodynamisch begünstigt ist, bildet sie sich auch bei der Oxidation von Cu aus. Im Vergleich zu dem Substrat fallen keine weiteren Phasen auf. Wird nun die 15 min exponierte Probe betrachtet, sind weitere Reflexe zu erkennen. Bei $ca. 2\theta = 29^\circ$ wird ein Reflex beobachtet, welcher sich sowohl Cu_2O als auch CuS oder Cu_2S zuzuordnen lässt. Bei $ca. 2\theta = 51^\circ$ ist ebenfalls ein breiter Reflex zu beobachten, welcher entweder elementarem Kupfer oder CuSO_4 zuzuordnen ist. Dieser wurde auch bei der anderen Probenreihe (*SP-exp*) beobachtet. Aufgrund der ToF-SIMS-Daten ist davon auszugehen, dass es sich um CuSO_4 handelt. Al-

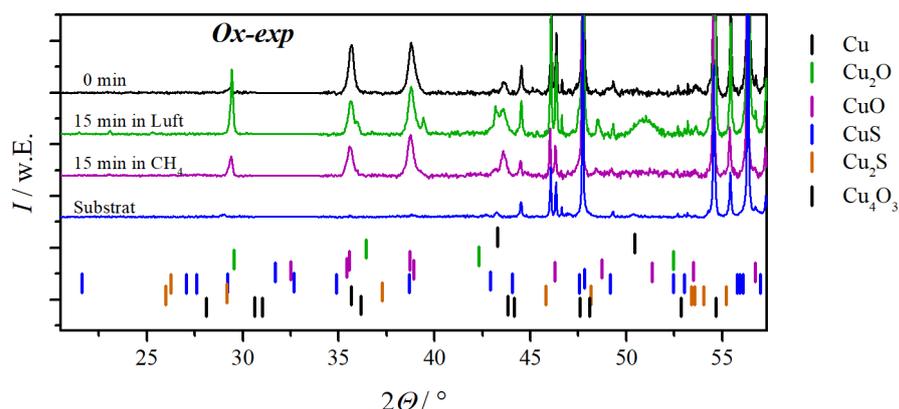


Abbildung 4.30: Untergrund-korrigierte Röntgendiffraktogramme der Probenreihe *Ox-exp*, nach dem Aufheizen (0 min) in der Messkammer, nach 15 min Exposition unter Luft und Methan (15 min in CH₄), sowie das genutzte, oxidierte Si-Substrat.

lerdings kann auch bei *ca.* $2\theta = 44^\circ$ ein Reflex beobachtet werden, welcher auch durch Cu oder verspanntes CuS zu erklären wäre. Hier zeigt sich wieder die Problematik der CuO_xS_y-Phasen, deren Reflexe sich oft überschneiden. Hervorzuheben ist ebenfalls die Messung einer H₂S-Exposition in reinem Methan (CH₄), bei der nach der gleichen Expositionszeit zwar auch der Reflex bei *ca.* $2\theta = 29^\circ$ auftritt, allerdings deutlich geringer als in der Probe *Ox-exp*-15 min. Eine genauere Unterscheidung der Stöchiometrien wurde durch XPS-Messungen ermöglicht.

4.2.5 XPS

Wie in den XPS-Kapiteln gezeigt, erlauben XPS-Tiefenprofile einen detaillierteren Aufschluss über die Zusammensetzung der Dünnschicht. Zudem ist es bedingt möglich, Änderungen im Oxidationszustand der Elemente zu verfolgen. Dies ist im Folgenden für das Cu2p-Signal der *Ox-exp*-Proben gezeigt.

In Abbildung 4.31 sind relative Peakfläche der S-, Cu- und O-Ionen, sowie die absolute Intensität des Cu2p_{3/2}-Satellitenpeaks gegen die Sputterzeit (Argon-Sputterstrahl, Beschleunigungsspannung = 1 kV, 9,5 μ A und $2 \times 2\text{mm}^2$) aufgetragen. Der erste Messpunkt jeder Probe zeigt die Oberfläche vor dem Sputtern inklusive aller Verunreinigungen, welche erst durch das Sputtern entfernt werden. Daher werden diese Punkte außer Acht gelassen. Es ist zu erkennen, dass der S-Gehalt mit zunehmender Expositionszeit an der Oberfläche der Schicht ($t_{\text{sputter}} = 60\text{ s}$) ansteigt, wobei die

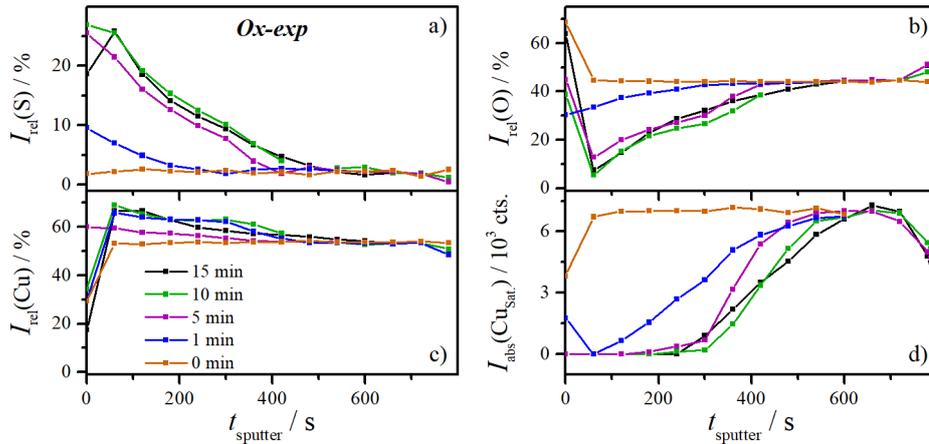


Abbildung 4.31: XPS-Tiefenanalyse der Probenreihe *Ox-exp* dargestellt sind die relativen Anteile der Peak-Flächen von S(a), O(b) und Cu(c), sowie der Verlauf der absoluten Intensität des Cu2p3/2-Satellitenpeaks(d).

größte Änderung in den ersten 5 min Exposition stattfindet, danach ist die Zunahme minimal. Das deutet darauf hin, dass in dieser Zeit die Umsetzung der Oberfläche stattfindet und nach 5 min die S-Ionen in die Tiefe der Schicht wandern. Das ist auch in den Daten (Abbildung 4.31 a) zu erkennen, in denen sich die S-Kurve nach 5 min Exposition nur noch zu größeren Sputter-Zeiten verschiebt. Das O-Signal weist genau den entgegengesetzten Trend auf, was darauf hindeutet, dass der Sauerstoff an der Oberfläche gegen Schwefel ausgetauscht wird.

Bei dem Cu-Signal zeigt sich eindeutig, dass sich nach der Synthese dieser Schicht (vor der Exposition, *Ox-exp*-0 min) stöchiometrisches CuO gebildet hat, weil der Anteil des Cu in der Schicht konstant 50% beträgt. Auch die exponierten Proben nähern sich für große Sputter-Zeiten diesem Grenzwert an. Für geringe Sputter-Zeiten ist jedoch zu erkennen, dass sich der Cu-Anteil mit der Expositionszeit erhöht. Gleichzeitig ist in dem Cu-Satellitensignal zu erkennen, dass der Anteil der Cu²⁺-Ionen an der Oberfläche erheblich abnimmt. Die Dicke dieser „Verarmungszone“ korreliert mit der Dicke der S-reichen Dünnschicht. Es ist also anzunehmen, dass sich an der Oberfläche Cu₂S bildet, weil dieses Cu in der Oxidationsstufe +1 enthält. Es zeigt sich, dass die Umwandlung vollständig abläuft, weil das Cu²⁺-Signal komplett auf 0% abfällt. Der Sauerstoffanteil fällt nicht ganz auf 0% ab, was bedeutet, dass die Cu₂S-Schicht immer noch mit O dotiert ist. Wie aber in Abschnitt 4.1.10 gezeigt wurde, ergibt sich bei diesen Konzentrationen schon ein erheblich höherer Leitwert als im CuO.

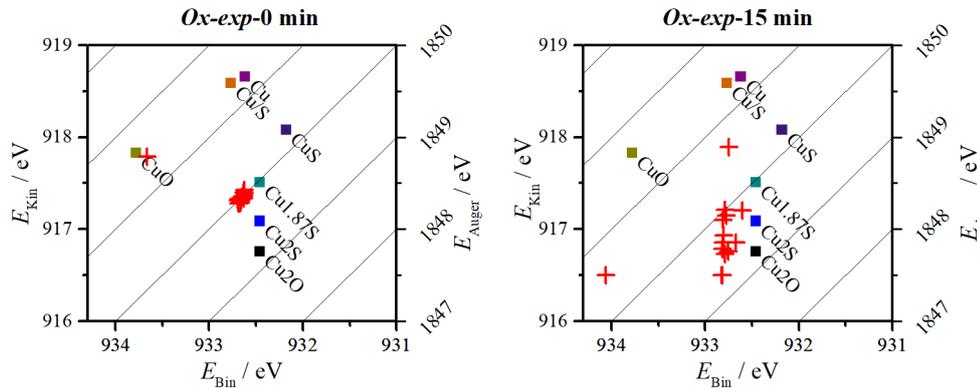


Abbildung 4.32: Wagner Plots der Proben *Ox-exp-0min* und *Ox-exp-15min* im Vergleich zu den Literatur-Referenzen.[101]

Um den Oxidationszustand des Cu eindeutig zu klären wurden erneut Wagner-Plots der Proben *Ox-exp-0 min* und *Ox-exp-15 min* erstellt. In Abbildung 4.32 links ist zu sehen, dass die bestimmten Messpunkte dicht beieinander liegen und nur einer davon abweicht. Dieser stellt die Messung auf der Oberfläche dar, was auch erklärt, warum die anderen Punkte eher bei der Referenz von Cu_2O und nicht in der Nähe von CuO liegen. Durch das Sputtern der Probe wird auch der Oxidationszustand des Cu beeinflusst. Daher verschiebt sich der $\text{Cu}2p_{3/2}$ -Peak bereits geringfügig, obwohl noch Cu^{2+} in großer Menge vorhanden ist, wie die Cu-Satelliten-Signale eindeutig belegen. Dass die Punkte alle dicht beieinander liegen, zeigt eine große Homogenität der Probe über die Tiefe hinweg, wie es bei der synthetisierten Probe zu erwarten war. In dem rechten Teil von Abbildung 4.32 ist die *Ox-exp-15 min* Probe aufgetragen, welche eine breitere Streuung der Messpunkte aufweist. Die Oberflächenmessung befindet sich hier sogar links von der CuO -Referenz, was darauf hindeutet, dass sich an der Oberfläche CuSO_4 gebildet hat. Im nächsten Messpunkt hat sich der Auger-Parameter dem Referenzwert von CuS angenähert, was für eine Oberflächenreaktion spricht, wie sie von Hennemann *et al.* [1] vermutet wurde. Im weiteren Verlauf nähern sich die Werte wieder dem Referenzwert von Cu_2O an, was wieder zu der unbehandelten Probe passt.

Auch bei dieser Probenreihe soll noch einmal auf den Anteil von CuSO_4 eingegangen werden. In Abbildung 4.33 sind die Beiträge von S^{2-} und S in SO_4^{2-} -Umgebung dargestellt. Wie zuvor gesehen, steigt das S^{2-} -Signal mit der Expositionszeit an. Das mit SO_4^{2-} -Ionen korrelierte Signal nimmt zwar auch zu, ist jedoch unter 10% des S^{2-} -Signals. Daher kann der Einfluss des CuSO_4 auf die Leitfähigkeit vernachlässigt werden.

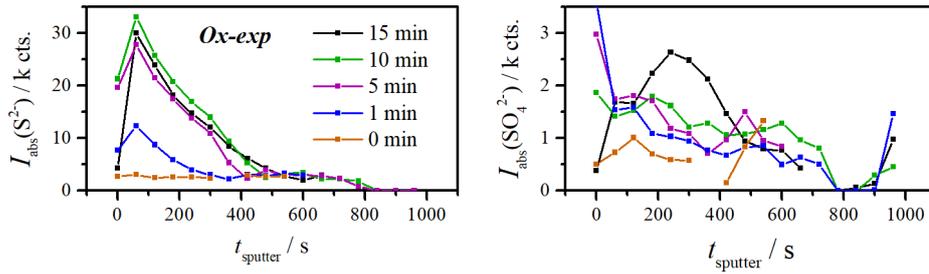


Abbildung 4.33: Beiträge zum S-Signal der XPS-Messung der Probenreihe *Ox-exp*, welche dem S^{2-} (links) und dem SO_4^{2-} -Ion (rechts) zugeordnet werden.

4.2.6 Impedanz-Spektroskopie

Die Expositions-Reihe von thermisch oxidiertem Kupfer (*Ox-exp*) wurde ebenfalls mit Impedanz-Spektroskopie analysiert, um die gemessenen Impedanzen mit denen der Reihe *SP-var* aus Abschnitt 4.1.10 zu vergleichen.

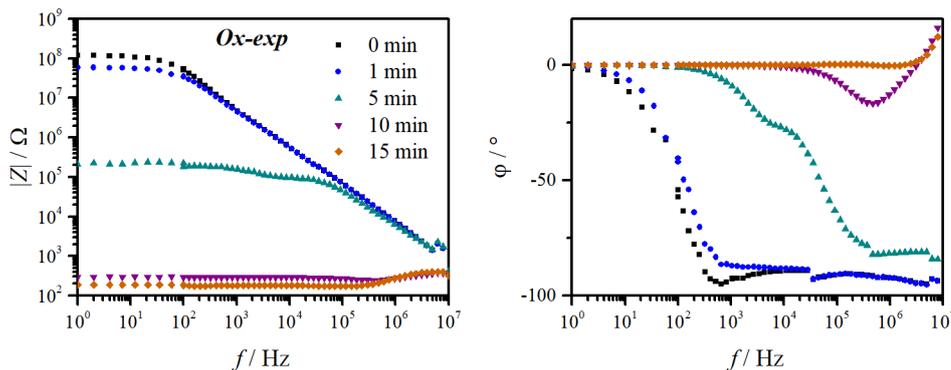


Abbildung 4.34: Impedanz-Spektroskopie-Messungen der Probenreihe *Ox-exp*: Frequenzabhängigkeit des Impedanz-Betrags (links) und Phasenverschiebung (rechts).

In Abbildung 4.34 links zeigen die Impedanzen der exponierten Dünnschichten eine ähnliche Abhängigkeit vom Schwefelanteil, wie es schon bei den *SP-var*-Proben beobachtet wurde. Bei geringer Exposition mit Schwefel ist der Widerstand (Impedanz, $|Z|_{f \rightarrow 0}$) bei *ca.* $10^8 \Omega$ und fällt mit zunehmender Exposition ab. Im Gegensatz zu *SP-var* nimmt der Widerstand nicht kontinuierlich ab, nur eine Probe (*Ox-exp*-5 min) weist einen Widerstandswert im mittleren Bereich auf. Das korreliert mit dem durch

Perkolations-Effekt beschriebenen Verhalten, in dem moderate Widerstände nur für kurze Zeit zu messen sind. Die beiden Proben, die in den Gasmessungen den perkolations-basierten Leitwertsprung aufwiesen, zeigen beide eine Impedanz von wenigen 100Ω .

Die Phasenverschiebung (Abbildung 4.34 rechts) stimmt mit diesen Messungen überein und springt bei kleinen Frequenzen auf 0, was anzeigt, dass in diesem Bereich ein Ohm'scher Widerstand gemessen wird. Der Sprung der Phasenverschiebung ändert sich entsprechend mit steigender Exposition zu höheren Frequenzen. Es fällt auf, dass für geringe Expositionen (*Ox-exp*-0 min und *Ox-exp*-1 min) keine Zwischenstufe in der Phasenverschiebung beobachtet werden kann. Diese Zwischenstufe stellt ein Indiz für eine gebildete Schottky-Barriere zwischen Kontaktelektrode und Probe dar und bildet sich erst mit steigendem S-Gehalt. Da Gold mit p-typischem CuO keine Schottky-Barriere ausbildet, untermauert diese Messung die in Abschnitt 4.1.9 getroffene Annahme, dass der Schwefel entweder die Austrittsarbeit der Proben extrem erhöht oder eine Umwandlung zu einem n-typischen Halbleiter bewirkt. Diese Messungen untermauern die These, dass die *SP-var*-Dünnschichten die Zwischenstufen der Perkolation abbilden können. Da allerdings der Sprung so abrupt geschieht, ist davon auszugehen, dass eine Modellbildung von mehr als zwei Schichten keinen Mehrwert an Information bietet.

4.2.7 Hall-Effekt-Messungen

An den Proben *Ox-exp* wurden Hall-Messungen durchgeführt, um die Ladungsträgerkonzentration Art der Majoritätsladungsträger zu bestimmen. Leider stellten sich diese Messungen aufgrund der Kontaktierung als fehleranfällig dar, weil es sich um ein Mehrlagensystem unterschiedlicher Phasen handelte.

In Abbildung 4.35 zeigen die Ergebnisse der Hall-Messungen an den Dünnschichten der Reihe *Ox-exp*, dass die Bestimmung der Kenndaten einen großen relativen Fehler aufweist. Der Hauptgrund für die Fehleranfälligkeit kann in dem Wechsel des Vorzeichens des Hall-Widerstandes ($\text{sign}(R_{Hall}/\Omega)$) gesehen werden. Dieses ermöglicht die Einteilung der Halbleiter in p-(positives Vorzeichen) oder n-(negatives Vorzeichen)typisches Verhalten. Es sei angemerkt, dass von einer Vielzahl von Messungen nur diese ausgewählt wurden, bei denen beide Teilmessungen das gleiche Vorzeichen im Hall-Widerstand aufwiesen. Bei geringer H_2S -Exposition liegt scheinbar ein n-typisches Verhalten vor, welches nicht zu den Literaturwerten von Cu_xO passt. Anscheinend sind hier kleine Verunreinigungen eingebaut worden, welche durch Dotierung das p-leitende CuO n-typisch

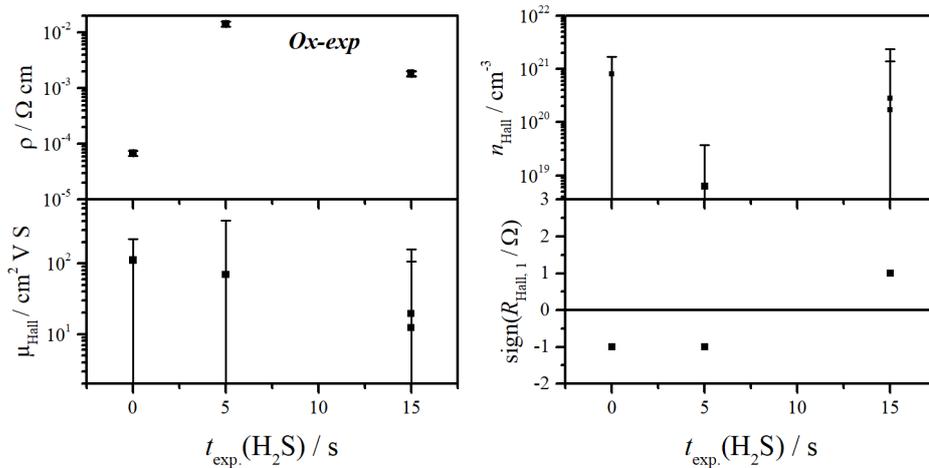


Abbildung 4.35: Werte der Hall-Messungen von Proben der Reihe *Ox-exp*: Spezifischer Widerstand(ρ), Ladungsträgermobilität(μ_{Hall}), Ladungsträgerdichte(n_{Hall}) und Vorzeichen der Hall-Widerstände ($\text{sign}(R_{\text{Hall},1}/\Omega)$).

erscheinen lassen.

Die Ladungsträgermobilität nimmt entgegen der Erwartung mit steigender Exposition kontinuierlich ab. Dass die Ladungsträgerdichte bei geringer H_2S -Exposition abnimmt und erst später ansteigt, korreliert mit der Annahme, dass geringe S-Konzentrationen durch Dotierung Fehlstellen ausheilt und damit die Leitfähigkeit erniedrigt. Der geringe Widerstand der CuO-Probe, welche keinem H_2S ausgesetzt wurde, stimmt jedoch nicht mit den anderen Messungen überein. Wieder ist hier die Fehleranfälligkeit der Messung zu nennen. Zudem wurden bei allen anderen elektrischen Messungen Gold-Elektroden zur Kontaktierung verwendet. Da aber bei den Hall-Messungen der Fehler deutlich größer war, wurden für diese Messungen die Proben mit Silber-Paste kontaktiert. Dies ermöglicht zwar gute Kontakte für n-Typ-Halbleiter, sollte jedoch bei p-typischen Halbleitern einen Schottky-Kontakt ausbilden.[56, 57] Dies ist ein weiterer Grund, warum die Messung der Probe *Ox-exp*-15 min kritisch betrachtet werden sollten. Zudem sind diese Messungen bei Raumtemperatur und ohne H_2S -Exposition durchgeführt worden, was eine deutliche Abweichung von den Messbedingungen darstellt. Eine weitere Fehlerquelle ist die Inhomogenität der Proben, welche selbst auf der geringen Fläche von $4 \times 4 \text{ mm}^2$ unterschiedliche Umsetzung aufweisen.

In weiteren Untersuchungen müssten für diese Probenreihen Hall-Messungen mit definierten Elektrodenstrukturen durchgeführt werden, wobei jede Probe mit vier Silber- und vier Gold-Kontakten versehen werden

müsste, um sicherzustellen, dass sowohl p-typisches als auch n-typisches Verhalten korrekt gemessen werden kann. *In-situ*-Hall-Messungen wären zudem durchzuführen, da damit sichergestellt würde, dass Änderungen der Temperatur oder der Gaszusammensetzung korrekt zugeordnet werden können. Dies würde jedoch einen neu konzipierten Aufbau erfordern.

4.2.8 Raman-Spektroskopie

Mithilfe von Raman-Spektren sollen die Dünnschichten auf ihre Zusammensetzung untersucht werden. Wie Hennemann *et al.* [12] bereits zeigten, können die einzelnen Spezies unterschieden werden. Im Kapitel 4.1.5 zeigte sich jedoch, dass die Messung die Probe erheblich beeinflussen kann. Daher soll hier noch einmal hervorgehoben werden, dass die Ergebnisse kritisch zu interpretieren sind und keine zu detaillierten Zusammensetzung abgeleitet werden sollten.

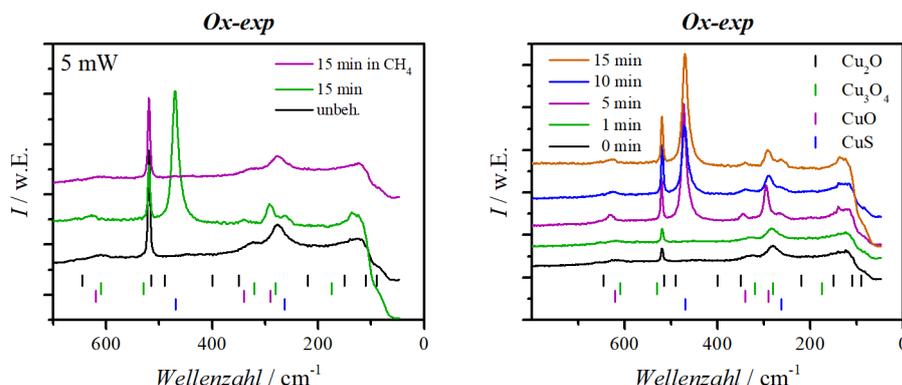


Abbildung 4.36: Raman-Spektren ausgewählter Proben der Reihe *Ox-exp* nach unterschiedlicher H_2S -Exposition, gemessen mit 5 mW Laserleistung.

In Abbildung 4.36 sind Raman-Spektren von Proben vor und nach der Exposition mit H_2S gezeigt. Die Probe vor der Exposition *Ox-exp*-0 min weist, wie zu erwarten war, nur die Banden der Cu_xO -Spezies bei *ca.* 280 cm^{-1} und 320 cm^{-1} in schwacher Form auf. Nach Meyer *et al.* [10] treten diese beiden Banden für alle Kupferoxide auf und erlauben daher keine genauere Zuordnung des Oxides zu einer konkreten Stöchiometrie. Des Weiteren tritt bei 520 cm^{-1} eine für Si [107, 108, 109] charakteristische Bande auf, welche von dem Substrat herrührt. Die Bande bei *ca.* 620 cm^{-1} ist ebenfalls dem CuO zuzuordnen. Nach der Exposition mit H_2S ist im Fall der unter Luft behandelten Probe eine intensive Bande bei *ca.* 470 cm^{-1} entstanden, diese impliziert eine $V(S-S)$ -Schwingung und deutet auf das Entstehen

einer CuS_x -Spezies hin. Unglücklicherweise kommen auf in diesem Fall mehrere Stöchiometrien in Frage und erlauben keine genauere Zuordnung. Im Vergleich zeigt jedoch die Probe *Ox-exp-15 min*+ CH_4 keine $V(S-S)$ -Bande, obwohl die Exposition ebenfalls 15 min betrug und nur unter Methan statt normaler Luft durchgeführt wurde. Es besteht die Möglichkeit, dass die Probe aufgrund des CH_4 langsamer umgesetzt wurde und daher zu wenig CuS_x -Spezies vorhanden ist oder die Messungen an Punkten durchgeführt wurden, welche eine geringe Umsetzung erfahren haben. Auf diesen Aspekt wird in Kapitel 3.3.1 näher eingegangen.

Die zeitliche Änderung des Raman-Spektrums wird in Abbildung 4.36 dargestellt. Es ist zu sehen, dass mit fortschreitender Exposition die $V(S-S)$ -Bande zunimmt, aber für alle Proben Cu_xO -Banden beobachtet werden. Dies deckt sich mit den XPS-Messungen, welche zeigen, dass sich zwar die Oberfläche umsetzt, der Großteil der Schicht auch nach 15 min noch aus CuO besteht.

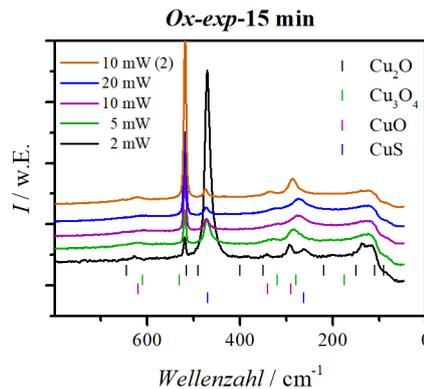


Abbildung 4.37: Raman-Spektren der Probe *Ox-exp-15 min* nach unterschiedlichen Lasereinwirkungen.

Im Kapitel 4.1.5 wurde gezeigt, dass im Fall der gesputterten Dünnschichten die Banden der CuS_x -Spezies an Intensität zunahm, wenn die Laser-Leistung erhöht wurde. Abbildung 4.37 zeigt, dass dieser Effekt bei den thermisch oxidierten Proben nicht auftritt. Es ist sogar der entgegengesetzte Effekt zu beobachten, die Bande wird mit zunehmender Laserintensität verringert. Wieder scheint der Energieeintrag durch die Laserstrahlung eine Erwärmung der Probe zu verursachen, welche ausreichen scheint, um das Gleichgewicht in Richtung der Rückreaktion zu verschieben. So wird durch die Messung selbst der Sensor an diesem speziellen Punkt zurückgesetzt. Es ist jedoch festzuhalten, dass es im Falle der Probenreihe *Ox-exp* möglich ist, die Bildung von Cu_2S mithilfe der Raman-Spektroskopie

zu verfolgen, absolute Verhältnisse aber aufgrund der geringen Intensität der Cu_xO -Banden und dem Energieeintrag in die Schicht nicht möglich sind.

4.2.9 EDX-Messungen

Die EDX-Messungen besitzen zwar im Vergleich zur XPS eine geringere Genauigkeit betreffend der chemischen Zusammensetzung, bieten allerdings eine gute, lokale Auflösung in der x-y-Richtung. Daher sollen überprüft werden, ob die zuvor beobachteten Kristallite auf der Oberfläche (siehe Abschnitt 4.2.1) sich in chemischer Hinsicht von der Dünnschicht selbst unterscheiden.

In Abbildung 4.38 ist auf den REM-Aufnahmen vor und nach der Exposition zu erkennen, dass sich helle Punkte in Form von Kristalliten auf der Oberfläche gebildet haben. Diese hatten im Abschnitt 4.2.1 den Anschein erweckt, dass es sich um kristalline Partikel handelt. Im Vergleich der Cu-Aufnahmen ist zu erkennen, dass sich an den Positionen, an denen sich in den REM-Aufnahmen die Partikel befinden, ebenfalls helle Abschnitte befinden. In diesen Regionen befindet sich eine Anhäufung von Cu. Deutlicher macht sich der Unterschied in dem S-Signal bemerkbar, dort ist bei der nicht exponierten Dünnschicht kaum Schwefel festzustellen. Die exponierte Schicht weist sowohl allgemein als auch speziell an den Stellen, wo auch das Cu-Signal erhöht ist, eine Schwefel-Zunahme auf. Anhand des O-Signals kann keine eindeutige Änderung beobachtet werden. Dies deckt sich mit dem angenommenen Modell. Während sich CuS_x nur an der Oberfläche bildet, bleiben die unteren Lagen CuO und SiO_2 unverändert. Bei den verwendeten Beschleunigungsspannungen von 10 keV beträgt die Messtiefe der EDX-Messung *ca.* 1 μm , daher ist der Anteil der umgesetzten Schicht bei diesen Expositionszeiten gering. Da Schwefel hauptsächlich an den Positionen der Partikel gefunden wird, ist davon auszugehen, dass sich CuS_x an diesen Stellen gebildet hat.

Betrachtet man die Verhältnisse der Kationen untereinander (Abbildung 4.39), korrelieren diese mit einer sukzessiven Umsetzung der Cu_xO -Spezies zu einer CuS_x -Spezies. Es ist zu erkennen, dass das S:Cu-Verhältnis ($I(\text{S})/I(\text{Cu})$) mit der Exposition ansteigt. Messbedingt sind jedoch größere Schwankungen zu erkennen. Das Cu:Si-Verhältnis bleibt logischerweise konstant, weil sich mit der Expositionsdauer die Menge Cu auf der Oberfläche nicht ändert. Besonders ist das O:Cu-Verhältnis hervorzuheben, in dem ein sehr geringer Abfall mit der Expositionszeit zu beobachten ist. Dies unterstreicht nochmal der Oberflächen-Charakter der Reaktion, weil es zeigt, dass die absolute Menge des CuO, welches zu Cu_xO umgesetzt wird, sehr gering ist.

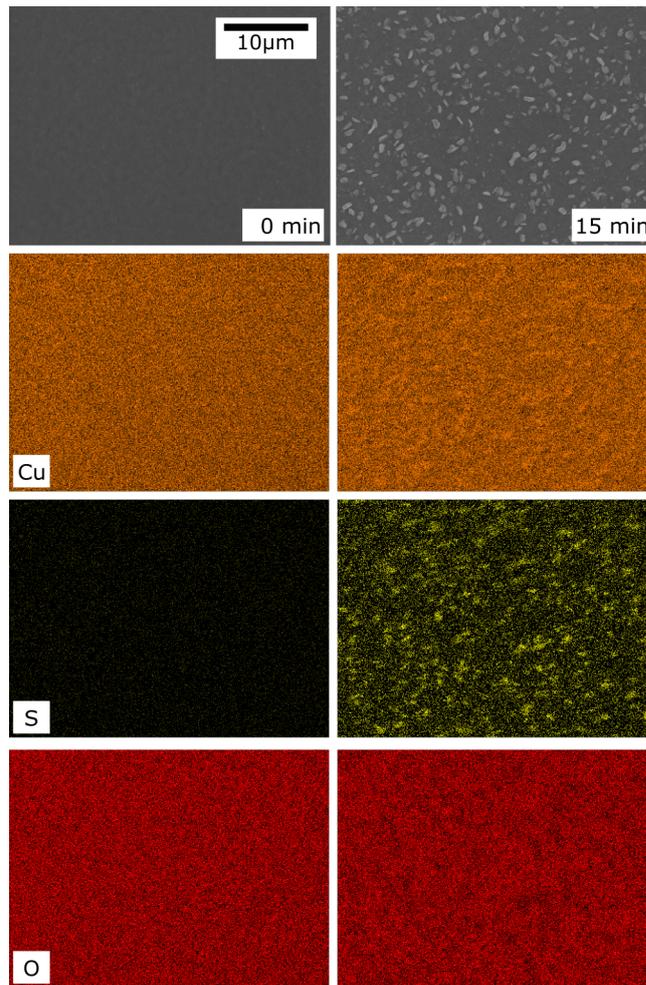


Abbildung 4.38: EDX-Messungen zweier Dünnfilme der Probenreihe *Ox-exp* vor (linke Spalte, 0 min) und nach (rechte Spalte, 15 min) der Exposition mit H_2S .

Diese Beobachtungen decken sich mit dem vorgeschlagenen Modell von Henemann *et al.* [1] nur teilweise, auch hier wird eine Umwandlung von CuO zu Cu_2S beschrieben, doch scheint in diesen Schichten die Reaktion nicht nur homogen an der Oberfläche abzulaufen, sondern auch das Wachstum von Kristalliten an der Oberfläche zu fördern. Diese Kristallite werfen eine Reihe von Fragen auf. In der REM-Abbildung 4.38 ist zu erkennen, dass die Kristallite nur vereinzelt auf der Oberfläche vorliegen. Aus diesem Grund können sie nicht selbst die leitfähigen „*Inseln*“ des Perkolations-Modells darstellen. In Abbildung 4.26 war zu sehen, dass sich anscheinend erst kleinere Partikel bilden, die sich deutlich homogener über die Oberfläche verteilen.

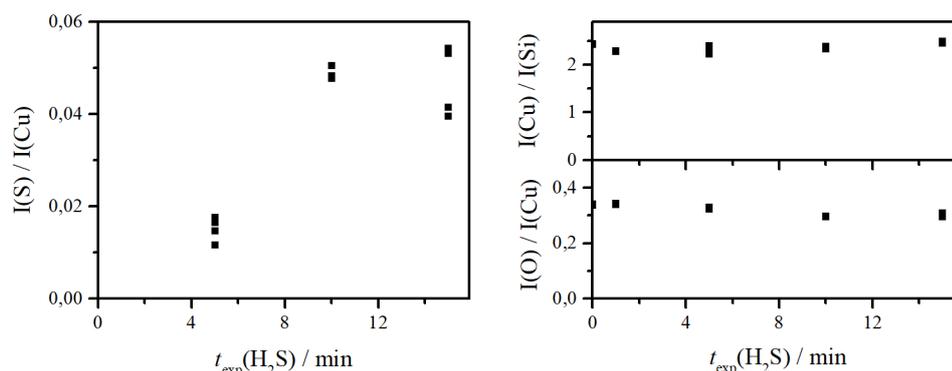


Abbildung 4.39: Intensitätsverhältnisse der Ionen nach den Quantifizierungs-Ergebnissen des EDX für CuO Dünnschichten, welche für unterschiedliche Zeiten 10 ppm H₂S ausgesetzt wurden.

Es ist also möglich, dass sich eine homogene Schicht an der Oberfläche gebildet hat, und die Bildung der größeren Kristallite nur ein Nebeneffekt dieser Schicht ist. Dafür würde auch sprechen, dass laut [20] die Cu-Ionen innerhalb der CuS_x-Schichten erheblich mobiler sind, als das im CuO der Fall ist. Dies würde das Wachstum der Kristallite beschleunigen.

Wie schon angedeutet, scheinen die großen Kristallite nicht direkt zur Leitfähigkeit beizutragen, weil auf den Aufnahmen keine direkte Verbindung zwischen ihnen zu beobachten ist. Dadurch ergibt sich eine Reihe von Möglichkeiten, wie sich die Leitfähigkeit der Probe erklärt. Die einfachste wäre, dass die verbleibende Dünnschicht aus CuS_x ausreicht, um die Ladungsträger zu transportieren. Es wäre aber auch möglich, dass die gewachsenen Kristallite nicht nur eine Nebenerscheinung sind, sondern aktiv zum Leitwert beitragen, obwohl sie nicht verbunden sind. Wie in [20, 110, 111] dargelegt, besitzen die CuS_x-Phasen eine hohe Ladungsträgerdichte, welche durch den Kontakt zu der CuO-Schicht auf diese übertragen werden könnten. Entsprechend der Austrittsarbeiten der beteiligten Phasen ist es auch denkbar, dass hier eine extrinsische Dotierung und Ladungsträgerinjektion in den Halbleiter stattfindet.

4.2.10 AFM-Messungen

Die CuS_x-Kristallite wurden weiterhin mit AFM-Messungen analysiert. Ergänzend zu den REM-Messungen kann mit der AFM-Messungen die Kristallithöhe und ein möglicher Phasenkontrast zwischen unterschiedlichen Materialien beobachtet werden.

Wie bereits in der optischen Mikroskopie zu sehen war, zeigen die AFM-

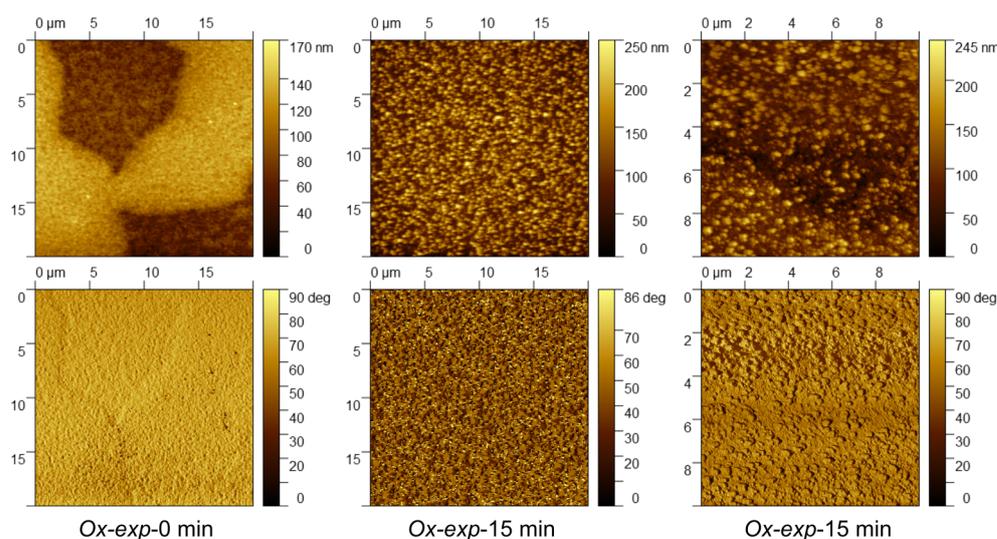


Abbildung 4.40: AFM-Messungen der Proben *Ox-exp-0 min* (linke Spalte) und *Ox-exp-15 min* (mittlere und rechte Spalte). In der oberen Reihe ist die Höheninformation zu sehen, während in der unteren die Phasenverschiebung dargestellt ist.

Messung (Abbildung 4.40) der nicht exponierten Probe (*Ox-exp-0 min*, linke Spalte), dass sich in diesem Falle wieder Strukturen mit einer Breite von 5 bis $10\mu\text{m}$ gebildet haben. Da diese Probe jedoch nicht H_2S ausgesetzt war, kann darauf geschlossen werden, dass sich diese Strukturen bei der Synthese des CuO bilden. Verunreinigungen, z.B. kleine Staubpartikel, haben sich scheinbar vor oder während des Vakuumverdampfens auf die Oberfläche gesetzt und für eine inhomogene Wachstumsrate bzw. Oxidation gesorgt. Auf der anderen Probe (*Ox-exp-15 min*, mittlere und rechte Spalte) sind diese Strukturen nicht zu erkennen. Dafür fallen ein paar andere Unterschiede auf. Auf der exponierten Probe sind die gebildeten Kristallite zu erkennen, welche durch die hellen Punkte der Höheninformation dargestellt sind. Die entsprechende Phaseninformation fluktuiert in der mittleren Abbildung (4.40) sehr stark. In der Vergrößerung rechts ist zu erkennen, dass sich an den Stellen der Kristallite ein Phasenübergang abzeichnet. Der Materialkontrast zwischen CuS und CuO kann also mit der Phasenverschiebung im AFM detektiert werden. Dies unterstreicht jedoch wiederum die Tatsache, dass die gebildeten Strukturen, welche unter dem Mikroskop zu beobachten waren, kein Resultat der Umwandlung von CuO zu CuS sind, sondern viel mehr ein Produkt inhomogener Oxidation oder Beschichtung während der Synthese des CuO sind.

Des Weiteren zeigt diese Messung der Höhenunterschiede erneut, dass nach

15 min Exposition mit 10 ppm H_2S einzelne CuS -Partikel vorliegen. Diese scheinen keinen durchgängigen Pfad zu bilden, obwohl der Perkolations-Sprung bereits nach 7 min erreicht wird. Dies deutet auf einen weiteren Beitrag zur Leitfähigkeit des Films hin, was im Abschnitt 4.3 genauer besprochen wird.

4.2.11 U - I -Kennlinien

Wie in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt wurde, kann durch die Analyse der U - I -Kennlinien der Kontakt von Probe und Kontaktelektroden charakterisiert werden. Die *in-situ*-Messung des Leitwerts ermöglicht es zu untersuchen, ob und wie sich der Kontakt zwischen Probe und Elektrode unter realen Messbedingungen verändert. Hierfür wurde eine Probe der Reihe *Ox-exp* unter konstanter Variation der angelegten Spannung umgesetzt. In Abbildung 4.41 a) wurde der Leitwert aus angelegter Spannung und ge-

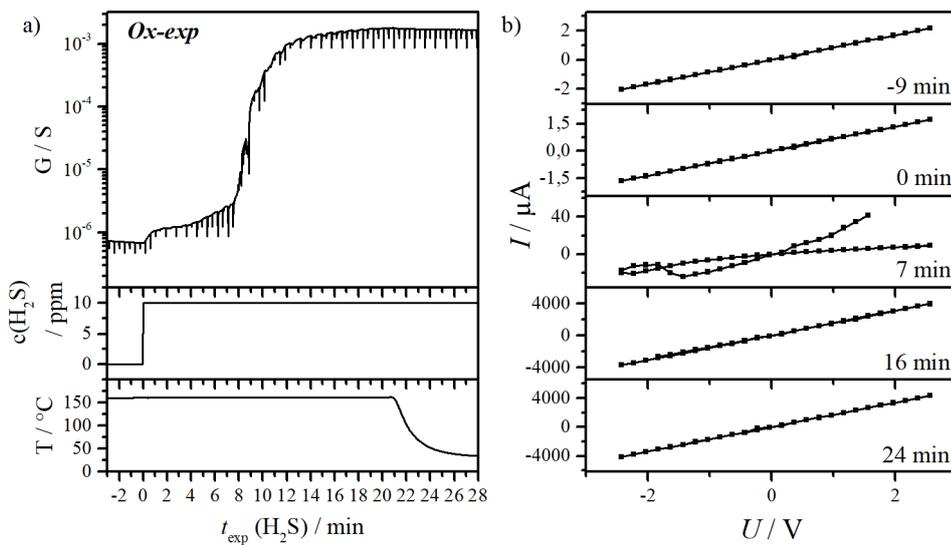


Abbildung 4.41: Berechneter Widerstand aus U - I -Charakteristik (a) und U - I -Kennlinien (b) nach gewissen Zeitintervallen einer Probe der Reihe *Ox-exp*- in einem typischen Messzyklus.

messenem Strom errechnet. Wie bei den vorherigen Widerstandsmessungen (Abschnitt 4.1.8 und 4.2.2), sind die charakteristischen Phasen zu erkennen. Das Aufheizen der Probe bewirkt einen Leitwertanstieg mit anschließendem, geringen Abfall aufgrund der Ausbildung eines Gleichgewichts mit der Atmosphäre. Sobald das H_2S dem Trägergas beigemischt wird, ist ein kleiner

Anstieg des Leitwerts zu beobachten, welcher der Beeinflussung der Zwischenkorngrenzen (siehe Abschnitt 2.3) zuzuordnen ist. Da allerdings der Leitwert zunimmt, kann dies auch als Indiz für einen n-typischen Halbleiter gesehen werden. Nach 9 min ist die Perkolations-Schwelle erreicht und der Leitwert steigt steil an.

Im Verlauf der Messung sind Ausreißer zu erkennen, die auf ein nicht lineares Verhalten des Schicht-Elektroden-Kontaktes hindeuten. Zur genaueren Betrachtung sollen ausgewählte U - I -Kennlinien betrachtet werden. In Abbildung 4.41 b) sind die U - I -Kennlinien für verschiedene Zeitpunkte der Messung aufgetragen. Die U - I -Kennlinien verhalten sich zumeist linear, die einzige Ausnahme bildet die Messung nach 7 min. Diese Messung liegt im Bereich der Perkolations-Zeit, und da die Aufnahme einer U - I -Kennlinie ca. 40 s dauert, ist davon auszugehen, dass sich in dieser Zeit der Leitwert perkolations-bedingt geändert hat, und somit die Abweichung von der Linearität durch die Änderung des Materialwiderstands und nicht durch einen Schottky-Kontakt der Elektroden hervorgerufen wird. Dies steht im Widerspruch zu den Messungen der Probenreihe *SP-var*, bei der die meisten Proben ein Dioden-Verhalten aufwiesen.

Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass in diesem Versuch die Position der Kontaktelektroden über die komplette Dauer nicht verändert wurde. Möglicherweise haben diese die Reaktion mit H_2S in der unmittelbaren Umgebung unterbunden, da die Oberfläche hier bedeckt war. In diesem Fall würden die Elektroden über die ganze Zeit mit nicht reagiertem CuO in Kontakt sein, welche mit Gold keinen Schottky-Kontakt ausbildet. Es ist anzunehmen, dass sich der Übergang von CuO zu Cu_2S graduell ausgebildet hat, wodurch sich keine scharfe Phasengrenze und damit keine Diodenschicht ausbilden können. Des Weiteren sind die Bandverbiegungen der einzelnen Körner in der Schicht förderlich für eine Ohm'sche Verbindung zwischen CuO - und CuS_x -Phase. Diese Methode zur Aufrechterhaltung eines Ohm'schen Kontaktes sollte in zukünftigen Arbeiten für *in-situ*-Messungen berücksichtigt werden.

4.2.12 Einfluss der Gaszusammensetzung

Einer der Hauptaspekte zur Beurteilung eines Gassensors ist seine Selektivität. Es wurde gezeigt, dass diese Eigenschaft für die CuO_xS_y -Systeme herausragend ist, allerdings wurde auch im vorangegangenen Abschnitt gezeigt, dass die Zusammensetzung der Schicht essentiell für die Perkolations-Zeit ist.

In Abbildung 4.42 ist bereits bei REM-Aufnahmen zu erkennen, dass sich die reduzierenden Eigenschaften des Methans auf die Bildung der CuS -

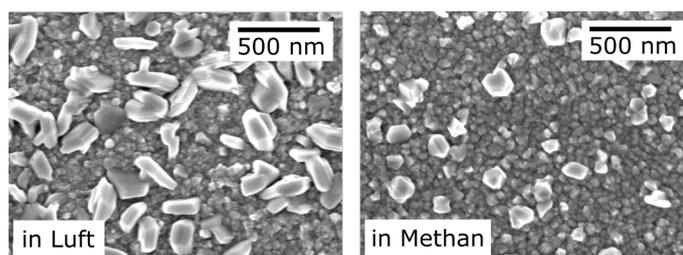


Abbildung 4.42: Elektronen-mikroskopischer Vergleich zwischen CuO-Filmen umgesetzt unter Luft (links) und unter Methan (rechts).

Kristalle auswirkt. In der rechten Abbildung sind kleinere Partikel als in der linken zu erkennen. Zudem besitzen die Partikel im linken Bild eine bevorzugt Plättchen-artige Struktur, während die im rechten Bild eher eine kompakte undefinierte Struktur besitzen. Dies ist durch das Reaktionsgleichgewicht zu erklären, welches durch den Austausch einer oxidierenden zu einer reduzierenden Atmosphäre verschiebt. Zudem können die Oberflächenenergien verschoben werden, wodurch die Plättchen-Bildung unterdrückt wird. Das spiegelt sich auch in der Messung wider. Im Gegensatz zu Proben unter Luft-Atmosphäre, die *ca.* 7 min zum Erreichen der Perkolations-Schwelle benötigen, erreicht die Probe unter Methan erst nach 19,9 min den perkolations-basierten Sprung (siehe Abbildung).

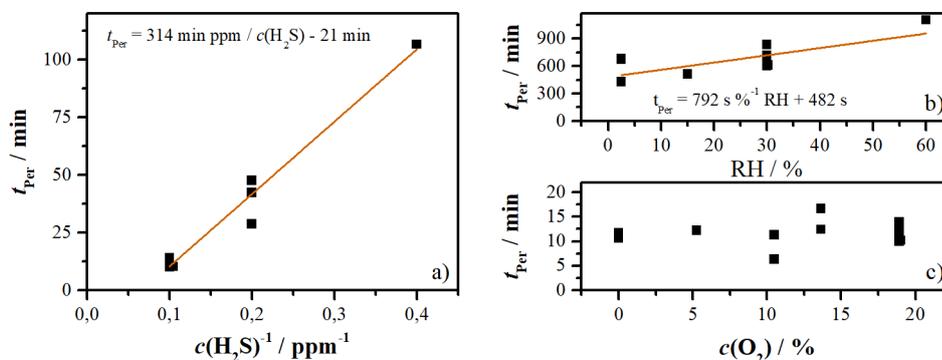


Abbildung 4.43: Auftragung der gemessenen Perkolations-Zeiten der Probenreihe *Ox-exp* in Abhängigkeit der inversen H_2S -Konzentration (a), der relativen Luftfeuchte (RH, b) und Sauerstoff-Partialdruck (c).

Die Abhängigkeit von der H_2S -Konzentration verhält sich entsprechend des von der Perkolations-Theorie erwarteten Verlaufs. Die Dosimeter-Eigenschaften der Dünnschichten durch die Auftragung der Perkolations-Zeit gegen den Kehrwert der Konzentration bewiesen. Die Punkte liegen

auf einer Geraden, die dargestellte Formel beschrieben werden kann. Andere Einflüsse wie die O_2 -Konzentration und die relative Luftfeuchtigkeit werden in Abbildung 4.43 gegenüber gestellt. Besonders die Konzentration des Sauerstoffs scheint einen geringen Einfluss auf die Perkulations-Zeit zu haben. Da für die Reaktion von Cu_xO zu CuS_x kein Sauerstoff benötigt wird. Es ist hervorzuheben, dass es sich bei diesen Werten nur um Einzelmessungen von *Ox-exp-xx*-Proben handelt, welche aus einer Probenreihe entstammen. Da diese Sensoren auf Dünnschichten basieren, kann nur die „Hinreaktion“ betrachtet werden. Bei der „Rückreaktion“, die Reaktion der CuS -Dünnschicht zu CuO bei $350^\circ C$, treten zusätzliche Effekte, wie Schrumpfung und Reißen des Films, auf und einen zuverlässigen Vergleich verhindern. Der Einfluss der Luftfeuchtigkeit (Abbildung 4.43 rechts) zeigt dahingegen einen deutlicheren Einfluss. Hennemann *et al.* [12] zeigten bereits, dass das Vorhandensein von H_2O essentiell für die Rückreaktion ist, jedoch zeigt sich hier, dass es auch einen direkten Einfluss auf die Perkulations-Reaktion hat. Mit steigender relativen Luftfeuchte nimmt die Perkulations-Zeit zu. H_2O hat, wie H_2S auch, das Bestreben die Oberfläche der Cu_xO -Spezies zu bedecken und verdrängt damit das H_2S teilweise, wodurch die quantitative Umsetzung zu CuS_x reduziert wird. In etwaigen Anwendungen ist darauf zu achten, dass die relative Luftfeuchte gleichzeitig gemessen wird.

4.2.13 Temperaturabhängigkeit der Reaktion

Die von Hennemann *et al.* ermittelte Temperatur zur Messung von H_2S betrug in den Experimenten ca. $160^\circ C$ [1], kann aber für die vorhandenen Systeme abweichen, weil die verwendeten Messsonden durch ihre Größe nicht direkt an der Schichtoberfläche messen, sondern die Atmosphäre. In diesem Abschnitt soll die Temperaturabhängigkeit untersucht werden.

In Abbildung 4.44 erkennt man, dass die Perkulations-Zeiten für Temperaturen unterhalb von $170^\circ C$ nahezu konstant bei ca. 500 s liegen. Ab $170^\circ C$ steigt die Perkulations-Zeit sprunghaft an und bleibt konstant auf diesem Niveau. Aus dieser Messung kann geschlossen werden, dass auch niedrigere Temperaturen als $160^\circ C$ für die Detektion von H_2S genutzt werden können. Dies könnte die erforderliche Energie des Sensors senken und auch die Ionenmigration innerhalb der Sensorschicht verringern. Zum anderen kann die Perkulations-Zeit durch erhöhte Temperatur vergrößert werden, was dafür genutzt werden könnte, die Messung genauer durchzuführen bzw. die Messung auf deutlich höhere Konzentrationen H_2S zu übertragen.

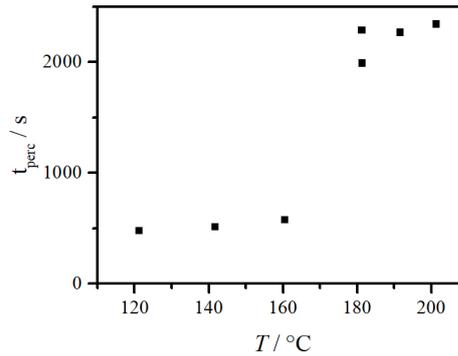


Abbildung 4.44: Perkolations-Zeiten in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur (T).

4.2.14 *In-situ*-Reflektometrie

Wie in Abschnitt 4.1.7 gezeigt, wirkt sich die Zusammensetzung auf die optischen Eigenschaften des Halbleiters aus. Daher wurden Dünnschicht-Proben (*Ox-exp*) hergestellt und *in-situ* mit Reflexionsspektroskopie untersucht.

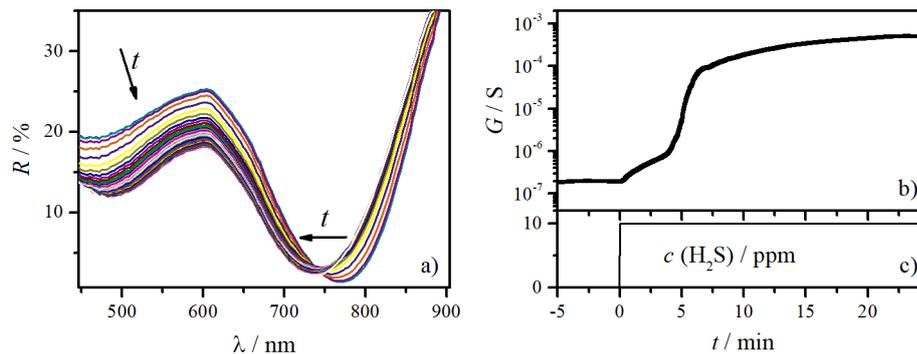


Abbildung 4.45: Variation Reflexionsspektren eines Dünnschlimes der Reihe *Ox-exp* während der H_2S -Exposition(a) und Leitwertverlauf einer gleich behandelten Probe unter gleichen Bedingungen (b) und die entsprechende Konzentration von H_2S (c).

In Abbildung 4.45 sind links die gemessenen Reflexionsspektren und rechts der zeitabhängige Leitwertverlauf aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die Absorbanz für Wellenlängen von $\lambda < 600 \text{ nm}$ mit zunehmender Zeit abnimmt. Bei ca. 760 nm ist ein Minimum der Reflexion zu erkennen. Dieses entsteht durch Interferenzeffekte der Dünnschichten und entspricht der Schichtdicke von CuO. Dieses Minimum verschiebt sich mit der Zeit in

Richtung kleinerer Wellenlängen. Dies würde bei konstanten Brechungsindex bedeuten, dass die Schichtdicke abnimmt, was unter Berücksichtigung der Volumenänderung von CuO zu CuS nicht zu erwarten wäre. Es wurde in dem Abschnitt 4.2.9 diskutiert, dass die Bildung der CuS_x-Spezies die Elektronendichte im CuO erheblich beeinflussen könnte. Zudem bildet sich bei der Reaktion eine oder mehrere neue CuO_xS_y-Phasen aus, welche sich im Brechungsindex von dem Ausgangsmaterial unterscheiden (siehe Abschnitt 2.5.3). Die Effekte der Schichtdickenänderung scheinen in diesem Fall eine untergeordnete Rolle im Vergleich zu denen des Brechungsindex zu spielen. Mit XPS- und EDX-Messungen (siehe Abschnitt 4.2.5) wurde gezeigt wurde, dass sich selbst bei Erreichen der Perkolations-Schwelle ein zu vernachlässigend kleiner Anteil der CuO-Schicht in CuS_x umgewandelt hat. Dementsprechend ist der Effekt der Reaktion auf die Schichtdicke ebenso zu vernachlässigen. Der Leitwertverlauf einer vergleichbaren Probe (4.45 rechts) zeigt ein übliches Perkolations-Verhalten. Um die Absorptionsspektren besser mit dem Leitwertverlauf zu vergleichen wurden die Spektren mit folgender Formel angepasst und anschließend die charakteristischen Werte in Abbildung 4.46 dargestellt.

$$\alpha = m \cdot \lambda + \lambda_{x=0} + A_{Gauss} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(\lambda - \lambda_{Gauss})^2}{2\sigma^2}} \quad (4.1)$$

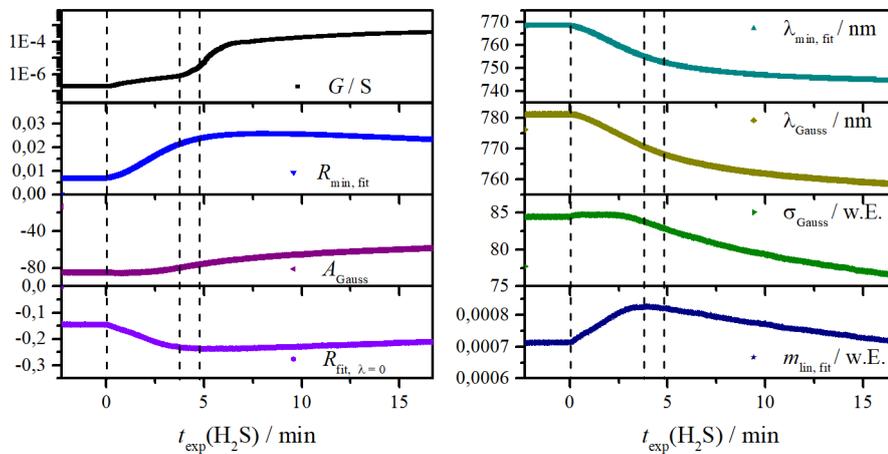


Abbildung 4.46: Die aus dem Reflexions-Fit erhaltenen Kennwerte im Vergleich zum Leitwert (G) einer identisch behandelten Probe.

Im direkten Vergleich des Leitwerts G gegenüber dem Verlauf der einzelnen Anpassungsparameter fällt auf, dass bei den meisten Parametern die größte Änderung bereits sofort bei H₂S-Angebot stattfindet. Die er-

sten beiden Graphen zeigen zum Vergleich den Verlauf des Minimums bei ca. 760 nm in $x(\lambda_{mit,fit})$ - und $y(\alpha_{min,fit})$ -Richtung dar. Das Minimum verschiebt sich in den ersten fünf Minuten bereits um 20 nm zu kleineren λ , danach ist der Abfall deutlich geringer. Gleichzeitig durchläuft der Minimalwert der Absorbanz ein Maximum. Es ist ebenfalls zu beobachten, dass die anfängliche Änderung eine größere Steigung als später aufweist. Das Zentrum des Gauss-Peaks (λ_{Gauss}) verschiebt sich linear zum Minimum der Kurve. Es ist jedoch aus den Rohdaten nicht ersichtlich, dass sich die Breite der Gauss-Verteilung (σ_{Gauss}) ebenfalls parallel verringert, obwohl der Abfall etwas später beginnt. Parallel dazu nimmt die integrale Fläche des Gauss-Peaks (A_{Gauss}) ab und der Verlauf der Steigung ($m_{lin,fit}$) als auch des Achsenabschnittes ($\alpha_{\lambda=0}$) der Geradengleichung folgen dem Verlauf des Absorbanzminimums.

Interessanterweise ändern sich die jeweiligen Steigungen der Verläufe in dem gleichen Zeitabschnitt, in dem auch die Perkolations-Schwelle erreicht wird und die Steigung des Leitwertverlaufs ansteigt. Es kann ausgeschlossen werden, dass die Veränderungen der Reflexion durch die Veränderung der Schichtdicke hervorgerufen werden. Der Großteil der Schichtdickenänderung erfolgt zu Beginn der H₂S-Exposition. Allerdings erscheint es auch unwahrscheinlich, dass sich in dieser kurzen Zeit eine neue Phase gebildet hat, welche die Reflexion dominiert. Die wahrscheinlichste Erklärung ist, dass durch das Angebot einer reduzierenden Atmosphäre die Ladungsträgerdichte durch die oberflächliche Verdrängung von physisorbiertem Sauerstoff geändert wurde. Ähnlich wie die von Amrehn *et al.* [112] verwendeten inversen Opale scheinen die Dünnschichten direkt auf das Gasangebot zu reagieren. Ob nun durch das Erreichen der Perkolations-Schwelle direkt die Ladungsträgerdichte und -mobilität verändert wird oder diese Übereinstimmung nur zufällig auftritt, bleibt noch zu untersuchen. Zudem ist auch ungewiss, wie selektiv diese Änderung des Reflexions-Verhaltens ausfällt.

Diese Art von Oberflächenreaktionen rufen auch andere reduzierende Gase hervor, wodurch die Selektivität reduziert wird, aber für hohe Selektivität spricht, dass durch die favorisierte Reaktion mit H₂S auch schneller Ladungsträger eingefangen werden können. Aufgrund dieser Beobachtungen ist es zu untersuchen, ob durch optisches Auslesen des CuO-Sensors deutlich schneller die Präsenz von H₂S nachgewiesen werden kann. Daraus resultiert auch, dass die Lebensdauer von Dünnschicht-Sensoren gesteigert werden könnte, indem die Reaktion von CuO zu CuS sofort gestoppt wird, wenn das H₂S detektiert wird. Dadurch wäre die Volumenausdehnung pro Zyklus deutlich geringer und die morphologische Änderung damit erheblich

reduziert.

4.2.15 *In-situ*-Ellipsometrie

Die Ellipsometrie soll komplementär zur Reflektometrie ermöglichen, den Brechungsindex und die Schichtdicke der Dünnschicht zu bestimmen. In Abschnitt 4.2.5 wurde gezeigt, dass die Grenzen der Dünnschichten ineinander verlaufen und keinen konkreten Übergang bilden. Daher müsste für eine adäquate Messung jede Mischphase als eigene Dünnschicht betrachtet und angepasst werden (siehe Abschnitt 2.5.3). Bei der verwendeten Apparatur handelte es sich um eine monochromatische Lichtquelle, wodurch auch nur die Eigenschaften dieser Wellenlänge bestimmt werden konnten. Daher wurde versucht, die Schichten mit zwei Modellen zu schreiben.

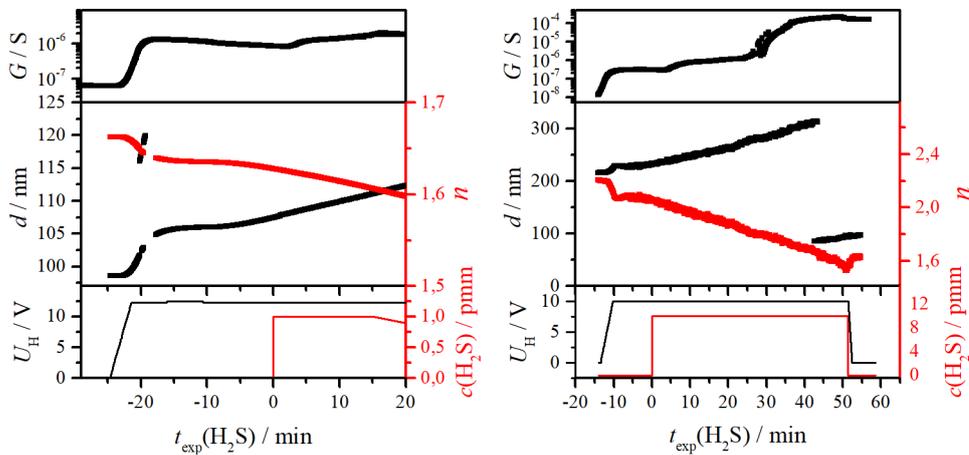


Abbildung 4.47: *In-situ*-Ellipsometrie-Messungen an zwei Proben der Reihe *Ox-exp*: links wurde in das Modell eine Dünnschicht von 120 nm (zuvor bestimmt) SiO_2 gegeben und die CuO -Schichtdicke auf einen Startwert von 100 nm gesetzt. Rechts wurde nur eine CuO -Dünnschicht (Startwert 100 nm) angenommen.

In Abbildung 4.47 sind zwei *in-situ*-Ellipsometrie-Messungen der CuO -Dünnschichten zusammen mit der Leitwertänderung und dem Heizprofil gezeigt. Es wurden beide Messungen an gleich präparierten Proben gemessen, lediglich das Modell wurde variiert. Weil bei dieser Umwandlung nicht klar ist, wie sich die CuS_x -Dünnschicht aufwächst und in der Software immer nur eine Schichtdicke angepasst wird, wurde untersucht, welches Modell sich besser zur Verfolgung der Parameter eignet.

Im linken Modell (Abbildung 4.47) wurde eine zusätzliche 120 nm dicke

Schicht SiO_2 gewählt, deren Dicke vor der CuO -Beschichtung bestimmt wurde. Es ist zu erkennen, dass sich die größte Änderung der Schichtdicke und des Brechungsindex durch Aufheizen der Probe vollzieht. Die Schichtdicke (d) nimmt um *ca.* 5 nm zu und der Brechungsindex (n) um *ca.* 0,05 ab. Danach bleiben beide Werte konstant bis H_2S angeboten wird. Danach steigt die Schichtdicke langsam an, während der Brechungsindex geringfügig abnimmt. Das korreliert mit den Überlegungen aus dem vorangegangenen Abschnitt (4.2.14), in dem diese Verläufe des Brechungsindex und der Schichtdicke erwartet wurden. Allerdings zeigt sich hier auch, dass die Änderung sich kontinuierlich während der gesamten Exposition vollzieht. In Abschnitt 4.2.14 war die größte Änderung zu Beginn der Exposition zu erkennen.

In Abbildung 4.47 rechts ist für die zweite Messung nur eine Dünnschicht für das Modell gewählt. Die Daten zeigen den gleichen Trend: Die Schichtdicke (hier nun $d(\text{CuO}) + d(\text{SiO}_2)$) steigt zuerst durch thermische Ausdehnung schnell und dann bei H_2S -Exposition langsam an. Der Brechungsindex nimmt ebenso ab.

Beim Vergleich zeigt sich, dass das Zweiphasen-Modell, wie in Abbildung 4.47 links gezeigt, eine genauere Bestimmung der Schichtdicke ermöglicht, weil diese mit der gemessenen Schichtdicke vor der Messung besser übereinstimmt. Um den Brechungsindex genauer zu bestimmen, wäre ein komplexeres Modell nötig. Beide Modelle zeigen keinen Sprung im Brechungsindex oder der Schichtdicke, der mit dem Sprung aus Abschnitt 4.2.14 übereinstimmen. Dieser wird folglich auch durch die Bandlücke beeinflusst. Eine genauere Untersuchung muss jedoch mit der spektroskopischen Ellipsometrie anstelle der hier verwendeten Laser-Ellipsometrie durchgeführt werden.

Es ist noch einmal hervorzuheben, dass bei beiden Proben die Zunahme der Schichtdicke eindeutig detektiert werden konnte. Innerhalb des betrachteten Systems kann es nur dann zu einer Schichtdickenzunahme kommen, wenn CuO mit H_2S reagiert. Folglich stellt die Messung der Schichtdicke eine weitere, selektive Möglichkeit dar H_2S zu detektieren.

4.2.16 Zusammenfassung: Dünnschichten durch thermische Oxidation

In diesem Abschnitt wurden durch thermische Oxidation hergestellte CuO -Proben untersucht, wobei sich deutliche Unterschiede zu den sputterdeponierten Dünnschichten zeigen. In REM-Aufnahmen ist eine deutlich rauere Schicht zu erkennen, aus der mit steigender H_2S -Exposition Kristal-

lite herauswachsen. Die H_2S -Expositions-Messungen zeigen, dass nach *ca.* 10 min der perkulations-basierte Leitwertsprung auftritt. Gleichzeitig deuten die Punkte vor Erreichen des Perkulations-Sprung auf ein n-typisches Verhalten hin.

In ToF-SIMS-Messungen wurde gezeigt, dass die Umwandlung der Oberfläche im Vergleich zu der Reihe *SP-exp* geringer in die Tiefe (*ca.* 25 nm) vordringt. Gleichzeitig zeigt sich, dass die Cu-Spezies in das oxidierte Si-Substrat diffundiert. Das beeinflusst jedoch H_2S -Detektion nicht, weil diese Tiefe von der CuS-Spezies bei der Reaktion nicht erreicht wird. In der Röntgenbeugung sind neben den Cu_xO -Hauptreflexen nach einiger Exposition auch der Cu_2O -Reflex bei *ca.* $2\theta = 29^\circ$ zu beobachten. Das Erscheinen dieser Phase deckt sich mit den XPS-Messungen, welche zeigen, dass der Cu-Anteil an der Schichtoberfläche auf *ca.* 66% steigt und die Cu^{2+} -Konzentration abnimmt. Das bedeutet, dass sich Cu_2O und später erst Cu_2S bei der Exposition bilden. Es ist, wie bei den Reihen *SP-exp* und *SP-var* schon beobachtet, die Bildung von SO_4^{2-} -Ionen zu sehen, deren Konzentration jedoch 1/10 der Konzentration der S^{2-} -Ionen ist.

Die Impedanz-Spektroskopie an den *Ox-exp*-Proben zeigen, dass sich der Perkulations-Sprung sehr abrupt vollzieht und nur eine Probe (*Ox-exp*-5 min) mit einem moderaten Leitwert synthetisiert werden konnte. Für alle Proben ist bei nachträglicher Kontaktierung die „Schulter“ im Bode-Plot zu erkennen, was auf die Bildung einer Schottky-Barriere schließen lässt. Obwohl sich die Hall-Messungen als sehr fehleranfällig für diese Probenserie erweisen, deuten die Messungen darauf hin, dass sich bei geringer Exposition eine n-typische Phase ausbildet, was das Schottky-Diodenverhalten mit der Au-Elektrode erklären würde.

In der Raman-Spektroskopie lassen sich ähnliche Tendenzen, wie schon bei der Probenreihe *SP-exp* erkennen. Hervorzuheben ist, dass bei geringer Exposition (*Ox-exp*-1 min) keine $V(S-S)$ -Bande zu beobachten ist, was bedeutet, dass der Schwefel erst dotierend wirkt. Da der Laser des Spektrometers die Probe beeinflusst, sind auch bei diesen Messungen keine quantitativen Aussagen möglich.

Die EDX-Messungen zeigen, dass die gebildeten Partikel auf der Oberfläche der CuO-Filme aus CuS_x -Spezies zusammengesetzt sind. Diese Vermutung wird durch die AFM-Messungen unterstützt. Die Partikel sind in der Höhen- als auch in der Phase-Information der AFM-Messung zu beobachten. Auch auf diesen Schichten wurden große Strukturen beobachtet, welche sich jedoch erneut als Schichtdicken- und nicht als Materialkontrast herausstellten. Daher wird die Strukturbildung einer Verunreinigung auf der Oberfläche zugeschrieben.

4.3. VERGLEICHBARKEIT VON PVD- UND SPUTTER-DEPONIERTEN DÜNNFILMEN

Die U - I -Kennlinien zeigen, dass bei kontinuierlicher Kontaktierung der Probe kein Dioden-Verhalten an den Proben während der Gasexposition beobachten lässt. Dies wurde auf die Bedeckung der Oberfläche mit den Elektroden erklärt, weshalb sich immer ein Ohm'scher Kontakt zwischen Au-Elektrode und unverändertem CuO ausbildete.

Die Betrachtung des Gaseinflusses zeigt, dass die Perkolations-Zeit antiproportional zur H_2S -Konzentration steigt, wie es zu erwarten war. Des Weiteren zeigt sich, dass die O-Konzentration keinen effektiven Einfluss auf die Perkolations-Zeit hat. Wie sich dies bei der „Rückreaktion“ von CuS_x - zu CuO-Dünnschichten verhält, ist an Sensoren zu untersuchen, welche eine Mehrfachverwendung erlauben. Die relative Luftfeuchte zeige einen größeren Einfluss, weil sie die Perkolations-Zeit verdoppelt. Ebenso bewirkt die Exposition unter Methan-Atmosphäre eine drastische Erhöhung der Perkolations-Zeit. Ebenso wurde gezeigt, dass die Temperatur für die H_2S -Detektion herabgesetzt werden kann, wodurch der Energieverbrauch des Sensors verringert werden könnte.

Die *in-situ*-Ellipsometrie- und -Reflektometrie-Messungen zeigen eine starke Reaktion auf das Angebot von H_2S . In der Reflektometrie verschiebt sich das Minimum der Reflexion zu kleineren Wellenlängen, was auf eine Änderung des Brechungsindex, der Bandlücke und der Schichtdicke schließen lässt. Da diese Messung sehr schnell auf das H_2S reagiert, stellt dies eine neue Möglichkeit der H_2S -Detektion dar. Ebenso kann die Ellipsometrie für die schnelle Detektion von H_2S genutzt werden, weil die bestimmte Schichtdicke und der Brechungsindex nach kurzen Zeiten sich ändern. Die Lebensdauer des Sensors könnte durch die Verkürzung der Messzyklen und der Verringerung der chemischen Umsetzung erhöht werden. Beide Methoden sind jedoch noch hinsichtlich ihrer Selektivität und Zyklenstabilität zu untersuchen. Zudem sind diese Methoden aufwendiger umzusetzen als das einfache Prinzip des perkolations-basierten An-Aus-Schalters. Sie geben jedoch Informationen, wie sich die Schicht verändert, was im nächsten Abschnitt besprochen werden soll.

4.3 Vergleichbarkeit von PVD- und sputter-deponierten Dünnschichten

In diesem Kapitel wurden verschiedene Methoden zur Synthese und Auswertung von Modellsystemen untersucht. Sie zeigen, dass die sputter-deponierten Filme es ermöglichen, verschiedene S-Gehalte in der CuO_xS_y -Dünnschicht mit homogener Tiefenverteilung einzustellen. Diese stim-

men sowohl in Zusammensetzung als auch elektrischen Eigenschaften mit den exponierten Dünnschichten (*SP-exp*) überein. Die sputter-deponierten Dünnschichten weisen ein Gemisch von CuO und Cu_2O auf, während die thermisch oxidierten Proben (*Ox-exp*) reines CuO in der Tenorit-Modifikation aufweisen. In allen drei Probenreihen lässt sich die Umwandlung von Cu^{2+} in Cu^+ bei zunehmenden Schwefelgehalt beobachten. Die porösen Proben der Reihe *SP-var* reihen sich zwar gut in die Tendenzen ein, sind jedoch aufgrund der erhöhten Oberfläche gesondert zu betrachten. Bei beiden Expositionen zeigte sich, dass sich an der Oberfläche das Cu_2S ausbildet, was aus dem Ionenverhältnis zu schließen ist.

Ebenfalls zeigen die REM- und AFM-Messungen beider exponierten Proben, dass sich auch nach 15 min H_2S -Exposition nur vereinzelte Kristallite ausgebildet haben, aber trotzdem schon nach 7 bzw. 10 min der perkolations-basierte Leitwertsprung zu beobachten war. Das deutet darauf hin, dass die an der Oberfläche entstandenen Kristallite zur Leitfähigkeit des Films beitragen. Daher wurde das Modell von Hennemann *et al.* (siehe Abbildung 2.13) verfeinert. In Abbildung 4.48 ist eine verfeinerte Version

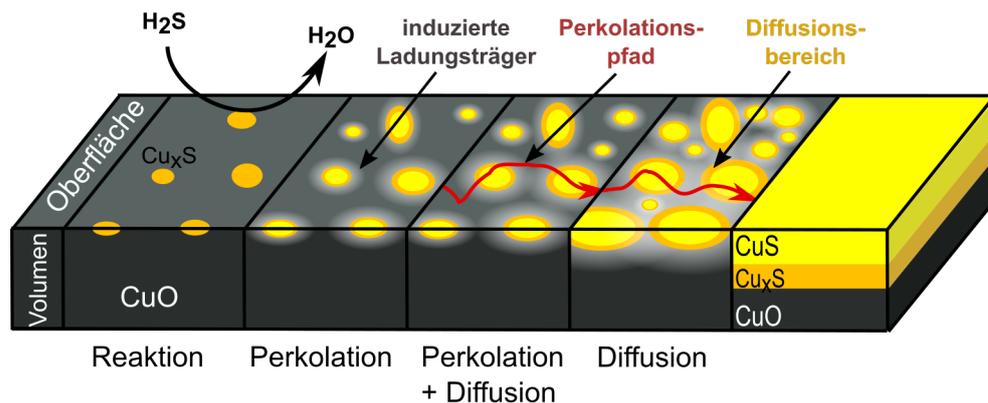


Abbildung 4.48: Verfeinertes Modell der perkolations-basierten Umwandlung eines CuO -Dünnsfilms unter H_2S . Erhellte Bereiche stellen die durch das CuS injizierten Ladungsträger dar.

des Reaktions-Modells dargestellt. Die zentrale Änderung ist, dass sich ein Perkolations-Pfad ausbildet, während die Kristallite an der Oberfläche noch nicht untereinander verbunden sind. In den Abschnitten 4.2.14 und 4.2.15 wurde gezeigt, dass sich die Ladungsträgerdichte relativ früh verändert. Da die Kristallite selbst noch separat vorliegen, ist anzunehmen, dass die Ladungsträger-reichen CuS -Partikel auf der Oberfläche diese Ladungsträger in das umgebende CuO injizieren, wodurch in einem größeren Bereich als der Partikel selbst eine erhöhte Leitfähigkeit hervorgerufen wird. Dies scheint für

4.3. VERGLEICHBARKEIT VON PVD- UND SPUTTER-DEPONIERTEN DÜNNFILME

beide Expositionsreihen der Fall zu sein. Damit könnte man entsprechend dem Modell der Perkulations-Theorie jeden Partikel auf der Oberfläche als Gitterpunkt im 2D-Gitter annehmen. Es müsste nun untersucht werden, wie groß die Anreicherungszone um die Partikel sind. Des Weiteren erklärt dieses Modell den Effekt, dass die Schichten bei jedem Schwefelgehalt die richtige Atmosphäre benötigen, um eine hohe Leitfähigkeit zu zeigen, da die Größe der Ladungsträger-„Wolken“ erheblich von der Gasatmosphäre beeinflusst wird.

In weiteren Experimenten wäre zu untersuchen, wie sich das definierte Aufbringen von CuS-Nanopartikeln auf die CuO-Oberfläche auf den Leitwert auswirkt. Problematisch ist jedoch, dass auch die Gaszusammensetzung variiert werden müsste, um die Leitfähigkeit optimal zu beeinflussen. Als Referenz müssten auch alle Experimente mit reduzierenden Gasen, wie Wasserstoff, verglichen werden, welche keine Bildung von CuS zur Folge haben. Sollte die Ladungsträgerdichte jedoch nur durch H_2S so stark beeinflusst werden, könnten damit die Sensoren optimiert werden, weil die chemische Umsetzung der Dünnschicht in einem Sensorzyklus reduziert würde.

Kapitel 5

Nanostrukturen

In diesem Kapitel soll untersucht werden, inwiefern sich die Beobachtungen der Dünnschichten auf Nanostrukturen wie Nanofasern übertragen lassen. Um Strukturen zu erhalten, die in der Größenordnung zwischen Dünnschichten und Nanofasern liegen, wurden lithographisch Leitungspfade aus CuO analog zu der Reihe *Ox-exp* hergestellt, welche immer den gleichen Querschnitt CuO aufwiesen und somit einen vergleichbaren Leitwert besitzen sollten. Allein die Pfadbreite unterschied sich bei den einzelnen Probenreihen, daher werden die Proben im Länge-zu-Breite-Verhältnis unterschieden. Die Proben tragen die Bezeichnung *Lit-exp-x:x*, wobei *x:x* für das gewählte Aspektverhältnis (Breite (w) : Länge(l)) steht.

5.1 Lithographisch strukturierte Filme

Lithographische Strukturen ermöglichen es, einen Brückenschlag zwischen Dünnschichten und Nanofasern zu erreichen, da sie sich wie Dünnschichten in definierter Form herstellen lassen und dabei den Größenverhältnissen von Nanofasern deutlich näher kommen. Laut der Theorie ist die Dimension der CuO-Matrix entscheidend für den perkolations-basierten Leitwertverlauf. Daher soll in diesem Abschnitt untersucht werden, ob sich Anzeichen von einem Dimensionswechsel bei Pfaden mit der Breite weniger Mikrometer beobachten lassen. Dies soll anhand der kritischen Exponenten μ verifiziert werden.

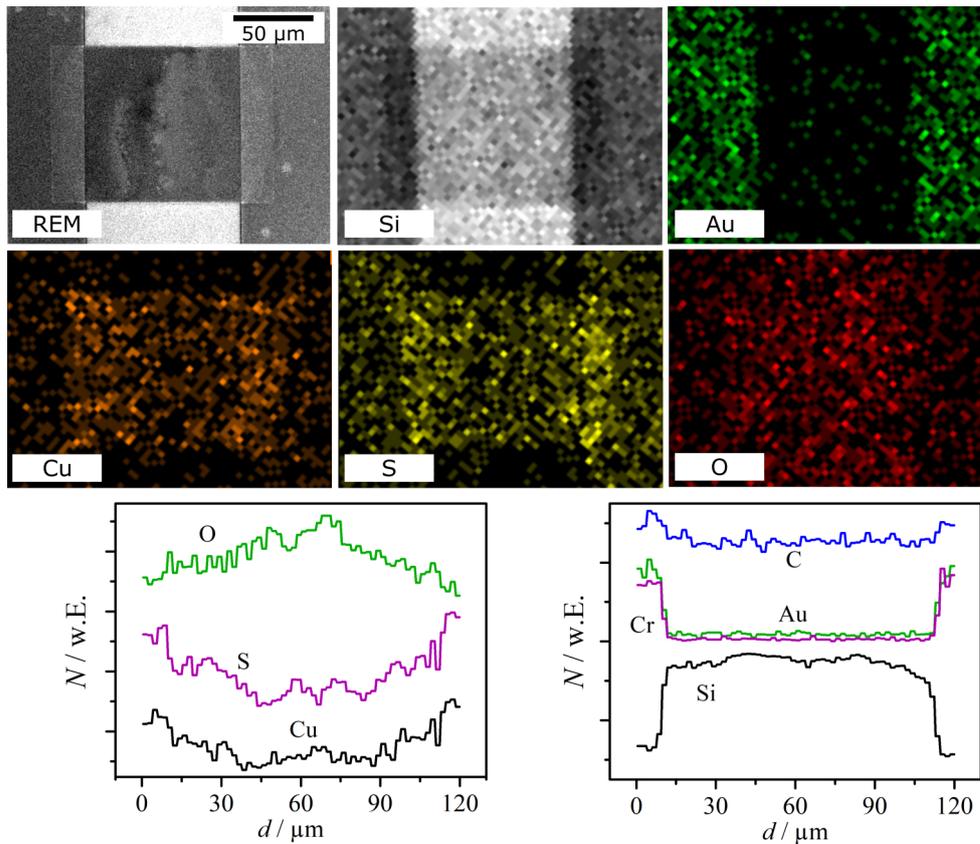


Abbildung 5.1: EDX-Messungen an einer lithographisch hergestellten CuO-Struktur mit dem Aspekt-Verhältnis 1:1 (Probe *Lit-exp-1:1*). Oben sind die REM- und Elementverteilungsbilder dargestellt, unten die entlang des Pfades gemessenen Element-Verteilungsquerschnitte.

5.1.1 REM und EDX-Messungen an den umgesetzten Strukturen

In Abbildung 5.1 ist ein 100 μm breiter Pfad gezeigt, welcher zuvor einer H_2S -Atmosphäre ausgesetzt wurde und bereits die Perkolations-Schwelle erreicht hat. Die REM-Aufnahme zeigt einen glatten, definierten Pfad. In der Auftragung der Elementhäufigkeiten entlang des Leitungspfades ist zu erkennen, dass die Elemente des Substrates und der Elektrodenstruktur definierte Kanten aufweisen, wohingegen die „aktiven“ Elemente (Cu, O, S) einen Gradienten in der Verteilung aufweisen.

Die Cu- und S-Signale weisen eine Verarmung in der Mitte des Pfades auf, während das O-Signal dort eine Anreicherung zeigt. Dies deutet auf ei-

ne Migration von Cu- und S-Ionen von der Mitte zu den Elektroden. Das resultierende O-Signal scheint darauf zurückzuführen zu sein, dass dort die CuS-Schicht dünn ist und der Sauerstoff des SiO_2 -Substrates gemessen wird. Durch die hohen Mobilitäten der Ionen im CuS und das homogene elektrische Feld, welches durch die großen Goldelektroden hervorgerufen wird, scheint es im Messprozess zur Elektromigration gekommen zu sein. Die angelegte Spannung reicht aus, um Cu-Ionenmigration hervorzurufen. Durch das alternierende E-Feld werden die Ionen in beide Richtungen abwechselnd beschleunigt. Begünstigt wird die Migration durch die erhöhte Temperatur bei der Messung. Dies wurde bereits von Hennemann *et al.* [12] vermutet und scheint im Einfluss zu steigen, wenn die resultierenden Querschnitte geringer werden. Zudem kann es durch die geringe Querschnittfläche und hohe Leitfähigkeit des CuS zu einer hohen Stromdichte kommen. Diese bewirkt eine Erwärmung des Pfades und erhöht somit die Mobilität der Ladungsträger, verschiebt zugleich aber auch das CuO/CuS-Gleichgewicht. Da die Goldelektroden eine gute thermische Leitfähigkeit besitzen, könnten sie die Wärme abtransportieren, wodurch ein Temperaturgradient, welcher von der Mitte des Pfades abfällt, die Migration der Cu-Ionen begünstigen würde.

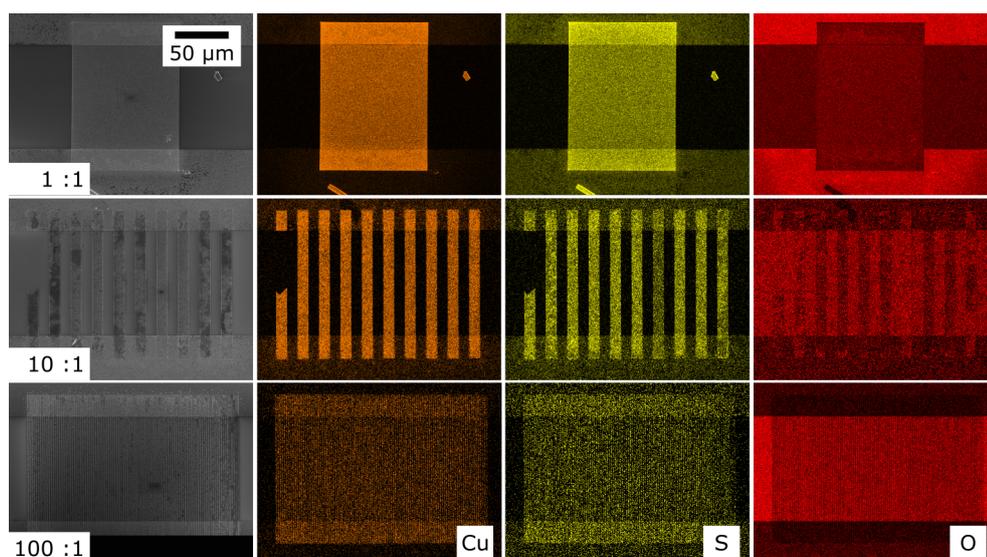


Abbildung 5.2: EDX-Elementverteilungskarten exemplarischer Filme der Probenreihe *Lit-exp* unterschiedlicher Aspekt-Verhältnisse. Oben: 1:1, mitte: 1:10, unten 1:100.

Im Folgenden werden die verschiedenen Aspektverhältnisse vergleichend betrachtet. Um die Ionenmigration zu reduzieren, wurde für diese Messungen ein Schutzwiderstand von 10 k Ω eingefügt, um den Strom zu begrenzen.

In der obersten Reihe von Abbildung 5.2 zeigen die Elementverteilungen nach der H_2S -Exposition, dass sich die CuO -Dünnschicht bei der Reaktion weitgehend zu CuS_x umwandelt. Es ist wenig Sauerstoff zu erkennen, wohingegen Cu und S eine erhöhte Konzentration aufweisen. Dies setzt sich auch für die anderen Aspektverhältnisse fort. Das O-Signal der Probe *Lit-exp-1:1* verdient jedoch besonderer Betrachtung, weil zu erkennen ist, dass hier der größte Teil Sauerstoff in dem Bereich angezeigt wird, an dem sich die Gold-Elektroden befinden. Obwohl diese Abbildungen keine quantitativen Werte darstellen, ist es kontraintuitiv, dass an dieser Stelle der Großteil Sauerstoff vorliegt. Eine mögliche Ursache ist, dass an diesen Stellen die SiO_2 -Schicht, welche vor dem Aufbringen der Goldelektroden hergestellt wurde, durch diese vor der Reaktion mit H_2S geschützt wurde.

Bei dem Aspektverhältnis von 1:10 (Abbildung 5.2 Mitte) ist zum einen zu erkennen, dass sich ein Pfad der Probe abgelöst hat, dies ist durch die geringe Haftung des CuO auf dem SiO_2 zurückzuführen. Des Weiteren ist zu erkennen, dass der vierte Pfad von rechts in dem O-Signal heller und in dem S-Signal dunkler erscheint. Dieser Pfad unterscheidet sich von den anderen. Eine mögliche Erklärung wäre, dass sich dieser Pfad zuerst die größte Leitfähigkeit ausgebildet hat, sich erwärmte und damit die Rückreaktion begünstigt wurde.

Die Probe mit einem Aspektverhältnis von 1:100 (Abbildung 5.2) zeigt keine Auffälligkeiten. Die Pfadbreite beträgt hier $1 \mu\text{m}$, wobei die Pfade, wie zu erwarten, ein Maximum an Cu und S aufweisen, während dort das O-Signal vermindert ist.

5.1.2 Einfluss des Aspektverhältnisses

Da im vorangegangenen Abschnitt gezeigt wurde, dass die gewünschten Strukturen erhalten wurden, soll nun deren Gasexposition genauer betrachtet werden. Die eigentlichen Leitwertverläufe stellen sich alle ähnlich dar (siehe Abbildung 5.1.2). Der einzige Unterschied zu den Proben *Ox-exp* besteht in dem nahezu sofortigem Leitwertsprung. Anscheinend ist dafür die geringe Probenmenge verantwortlich. Während bei den anderen Proben (*Ox-exp*) die CuO -Fläche *ca.* $7 \times 7 \text{ mm}^2$ betrug, ist sie in diesem Falle nur $100 \times 100 \mu\text{m}$. Dies sollte zwar laut Theorie keinen Einfluss auf die Perkolations-Zeit haben, ist jedoch für alle Proben zu beobachten. Es ist möglich, dass hier das Gold einen Einfluss auf die Perkolations-Reaktion darstellt, weil es mit Cu eine Legierung bildet und bereist vor der Oxidation von Cu zu CuO auf der Probe vorhanden war. Des Weiteren muss auch berücksichtigt werden, dass diese Strukturen mit einer Schichtdicke von *ca.* 100 nm ein größeres Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis besitzen und daher

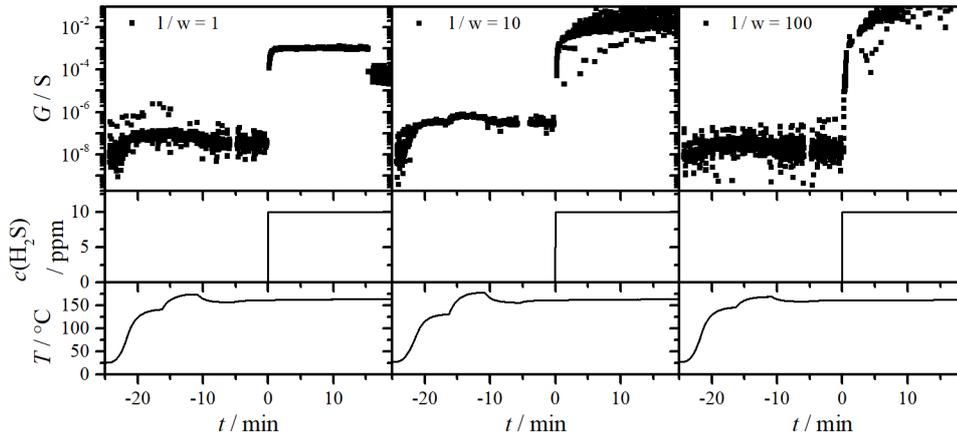


Abbildung 5.3: Leitwertmessungen der Proben *Lit-exp-1:1*, *Lit-exp-1:10* und *Lit-exp-1:100* und 10 ppm H_2S -Exposition.

der Einfluss der Gasatmosphäre erheblich steigt.

Das Ziel der Herstellung von lithographischen Strukturen war die Untersuchung der Änderung des kritischen Exponenten. In Abbildung 5.4 ist ein exemplarischer Fit dargestellt.

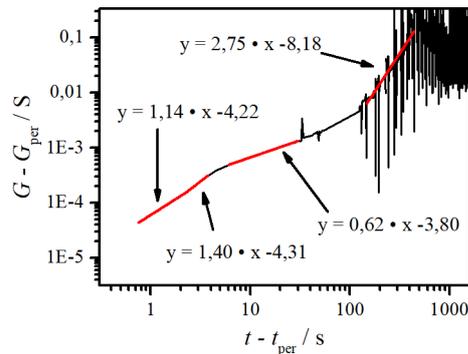


Abbildung 5.4: Exemplarische Anpassung des Leitwerts nach Überschreiten der Perkolations-Schwelle.

Es ist zu erkennen, dass die doppelt-logarithmische Auftragung der Leitwertdifferenz ($\lg(G - G_P)$) zur Zeitdifferenz ($\lg(t - t_P)$) vom Punkt der Perkolationschwelle mehrere Steigungen darstellt. Dies korreliert mit den Messungen der Dünnschichten von Hennemann *et al.* [1] und auch mit den Messungen der Probenreihe *Ox-exp* (siehe 4.2.2). Die erste Steigung von 1,14 liegt im Bereich von 2D-Netzwerken ($\mu = 1,3$). Der nächste lineare Abschnitt weist ein μ von 1,4 auf. Es ist zu vermuten, dass diese beiden Geraden nur

zufällig aufgetreten und durch Schwankung der Messwerte hervorgerufen sind. Mittelt man beide Werte entsprechend, nähert sich dieser der Steigung 1,3 an. Geringe Abweichungen sind aufgrund der Streuung weniger Datenpunkte möglich. In den folgenden 50 s ist ein zweiter linearer Abschnitt zu beobachten, der einen μ -Wert von 0,62 aufweist. Dieser korreliert, wie bereits von Hennemann *et al.* vermutet, mit der Festkörperdiffusion von S^- von der Oberfläche in das Volumenmaterial. Die Abweichung von der idealen Diffusion (Steigung 0,5) ist auch hier der Überlagerung von Effekten zuzuschreiben. Zwei lineare Abschnitte konnten in allen Proben beobachtet werden und werden im Folgenden diskutiert.

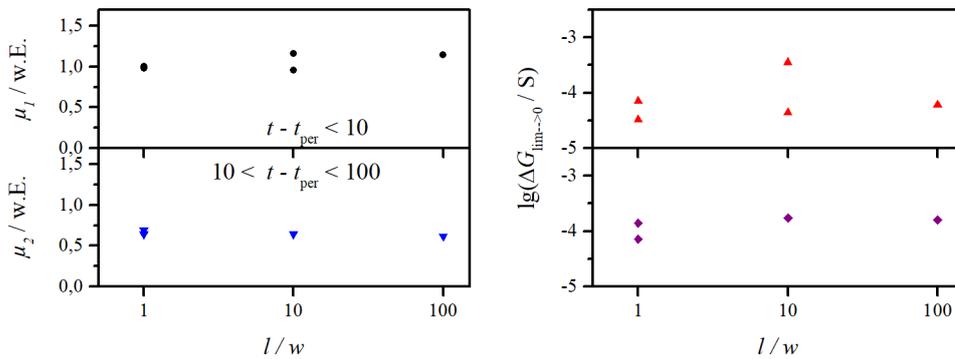


Abbildung 5.5: Anpassungs-Ergebnisse der Perkolations-Auswertung von lithographischen Pfaden in Abhängigkeit der Aspekt-Verhältnisse (Pfad-Länge/Weite, l/w) direkt in der Nähe (oben) und in einem Abstand von der Perkolations-Schwelle (unten).

In Abbildung 5.5 sind die Steigung (links) und der y-Achsenabschnitt (rechts) der linearen Anpassung für beide lineare Abschnitte dargestellt. Es zeigt sich, dass die Werte für alle Aspektverhältnisse nahezu gleich sind und kein Trend erkennbar ist. Die Schwankungen der Werte sind hauptsächlich auf die Ungenauigkeit der Bestimmung der Perkolations-Schwelle zurückzuführen.

Da sich die Werte jedoch für alle drei Aspektverhältnisse nicht ändern, zeigen diese Untersuchungen, dass sich die „Insel“-Bildung, wie sie in der Perkolations-Theorie angenommen wird, entweder auf deutlich kleineren Größenordnungen abspielt oder chemisch kein Äquivalent besitzt. Da von Dräger *et al.* [70] und S. Russ [72] gezeigt wurde, dass ab einer gewissen Größe ganze Kristallite entweder isolierend oder leitend sind, wäre es interessant, den Ansatz der lithographischen Synthese weiter zu optimieren und Strukturen in der Größenordnung der Kristallite, also *ca.* 20 nm zu erstellen. Zudem muss untersucht werden, wie sich die Gold-Elektroden auf

die Messung auswirken. In einem Vergleichsexperiment müssten zuerst die CuO-Strukturen hergestellt und dann mit den Goldelektroden kontaktiert werden. Dies würde jedoch wieder das Problem eröffnen, dass ein Ohm'scher Kontakt zwischen Gold und CuO sichergestellt werden müsste.

5.1.3 ToF-SIMS

Die Probenreihe *Ox-exp* weist unerwarteter Weise einen sofortigen Leitwertsprung bei Beginn der H₂S-Exposition auf. Dieser wurde bisher nur beobachtet, wenn die Probe schon im Voraus mit Schwefel versetzt wurde. Dies ist hier nicht der Fall, daher wurden an einer der Proben ebenfalls ToF-SIMS-Messungen durchgeführt.

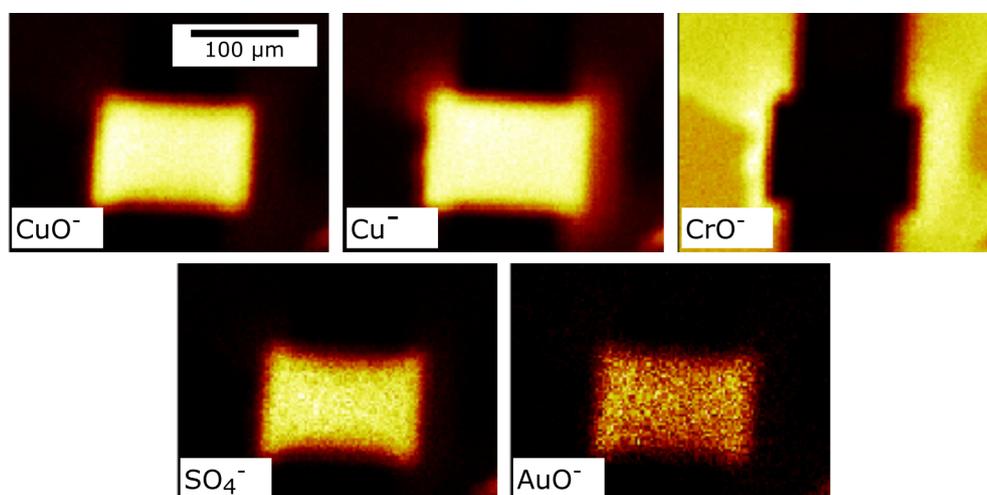


Abbildung 5.6: Elementverteilungen der Ionen Cu^- , CuO^- , SO_4^- und AuO^- bestimmt an der Struktur *Lit-exp-1:1* durch ToF-SIMS-Messungen. Die Farbwerte sind auf den maximalen Messwert des jeweiligen Ions normiert.

In Abbildung 5.6 zeigen die Elementverteilungsbilder von CuO^- und Cu^- das erwartete Bild, dass sich der 100 μm breite Pfad hauptsächlich aus Cu und O zusammensetzt. Ebenfalls zeigt das SO_4^- -Ionen-Verteilungsbild, dass in der umgesetzten CuO-Struktur erneut Sulfat-Ionen detektiert werden, weil S und O in der Probe vorhanden sind. Das Signal von CrO^- -Ionen ist aufgetragen, um die Positionen der Kontaktelektroden darzustellen. Diese bestehen zwar zum Großteil aus Gold, aber das CrO^- -Signal ließ sich aufgrund der verwendeten Parameter deutlicher darstellen. Im Fokus soll das AuO^- -Verteilungsbild stehen, welches sich nicht wie erwartet verhält. Da Au hauptsächlich bei den Elektroden vorliegt, wäre dort

auch das Maximum von möglichen gebildeten AuO^- -Ionen zu erwarten. Die ToF-SIMS-Messung zeigt jedoch, dass diese Ionen nur in der CuO-Schicht vorkommen. Dieses Vorkommen kann zwar gering sein, weil die Farbwerte nur eine relative Intensität des Messsignals aufweisen. Da die Ionen so deutlich nur in der CuO-Schicht zu erkennen sind, ist davon auszugehen, dass hier eine Au-Dotierung vorliegt. Vor dem Hintergrund, dass Au und Cu Legierungen ausbilden, erscheint die Annahme sinnvoll, dass bereits bei der Oxidation des Cu zu CuO (bei 550°C) Au-Ionen durch das Cu diffundiert sind.[113] Umgekehrt sind auch die Cu-Ionen in das Au gewandert, wie an dem Cu^- -Signal in Abbildung 5.6 zu erkennen ist. An den Ecken der CuO-Struktur sind erhöhte Cu^- -Ionen-Konzentrationen festzustellen, obwohl dort keine Erhöhung der CuO^- -Ionen beobachtet werden kann. Ob die AuO^- -Ionen direkt in dem Material vorliegen oder sich erst durch das Sputtern gebildet haben, kann nicht eindeutig geklärt werden. Ebenfalls ist anzunehmen, dass die Au-Ionen nur in sehr geringen Konzentrationen (einige ppm) auftreten. Diese Mengen Au könnten allerdings ausreichen, um das CuO zu dotieren. Bis jetzt sind zwar viele Arbeiten zu Legierungen von Cu und Au erschienen, jedoch finden sich keine Arbeiten, in denen CuO mit Au dotiert wurde.

Es ist nochmal hervorzuheben, dass auch andere Effekte wie z.B. die geringe Strukturgröße den sofortigen Leitwertanstieg nach Beginn der H_2S -Exposition erklären könnten. Es müsste daher tiefer gehend untersucht werden, ob das systematische Einbringen von Au in CuO-Dünnschichten zum einen möglich ist und zum anderen deren Leitungseigenschaften beeinflusst.

5.2 Nanofasern

Da Nanofaser-Sensoren deutlich einfacher als lithographische Strukturen hergestellt werden können, wurden sie für die Mehrfachanwendung hergestellt und die Veränderung der Nanofasern mit zunehmender Zyklenzahl beobachtet. Dafür wurden mehrere Sensoren präpariert und für unterschiedliche Zahlen von Zyklen unter H_2S umgesetzt. Daher wird für dieses Kapitel die Probenbezeichnung *NF-exp-xx* gewählt, wobei *xx* für die Zahl der durchlaufenen Zyklen steht.

5.2.1 REM

In 5.7 ist zu erkennen, dass die Fasern nach der Kalzinierung immer noch ihre Struktur behalten und einen Durchmesser von *ca.* 280 nm aufweisen. Zudem scheinen diese Fasern nicht nur durch die Zwischenfaser-Hohlräume eine große Porosität zu besitzen, bei großer Vergrößerung erwecken die Fasern den Eindruck aus Partikeln aufgebaut zu sein, welche dann auch Hohlräume ausbilden. Die dunklen Flecken auf den Fasern deuten auf diese Hohlräume hin. Diese Vermutung konnte allerdings an ähnlich kalzinierten Fasermatten nicht bestätigt werden.[104] Dieses charakteristische Erscheinungsbild ermöglicht jedoch die Veränderung der Fasern zu verfolgen.

Über die ersten Zyklen ist keine Veränderung zu beobachten, da auch für die Probe *NF-exp-10* die Partikel und Hohlräume deutlich zu erkennen sind. Die Nanofasern erscheinen in der Vergrößerung etwas rauer, aber sonst ist kein Unterschied auszumachen. Werden jedoch die Fasern nach 41 Zyklen (*NF-exp-41*) betrachtet, sind die Veränderungen deutlicher. Die Fasern sind in kleinere Stücke zerbrochen und bilden ein loses Netzwerk von Teilstücken. In der Vergrößerung ist zu erkennen, dass diese Teilstücke nun auch erheblich größere Partikel aufweisen. Dies ist zum einen Sinter zuzuschreiben, weil die Proben stündlich auf 350°C geheizt wurden. Zum anderen kommt hier die chemische Umwandlung ($\text{CuO} \rightarrow \text{CuS} \rightarrow \text{CuO}$) in jedem Zyklus zum Tragen. Die Volumenausdehnung wird zwar durch die Porosität kompensiert, aber trotzdem resultiert die häufige chemische Umwandlung in einer Reorganisation der Morphologie, bei der die Bildung von großen Partikeln scheinbar bevorzugt wird.

Dieser Trend setzt sich auch bei längerer Exposition fort. Bei der nach 560 Zyklen gestoppten Probe (*NF-exp-560*) sind keine Fasern mehr zu erkennen. Es haben sich große Agglomerate von Partikeln gebildet und Porosität ist nur noch im Ansatz zu erkennen. Umso bemerkenswerter ist es, dass selbst bei dem kompletten Strukturverlust, welcher sich bereits nach 40 Zyklen andeutet, die Fasern trotzdem noch H_2S detektieren können. Es ist nur

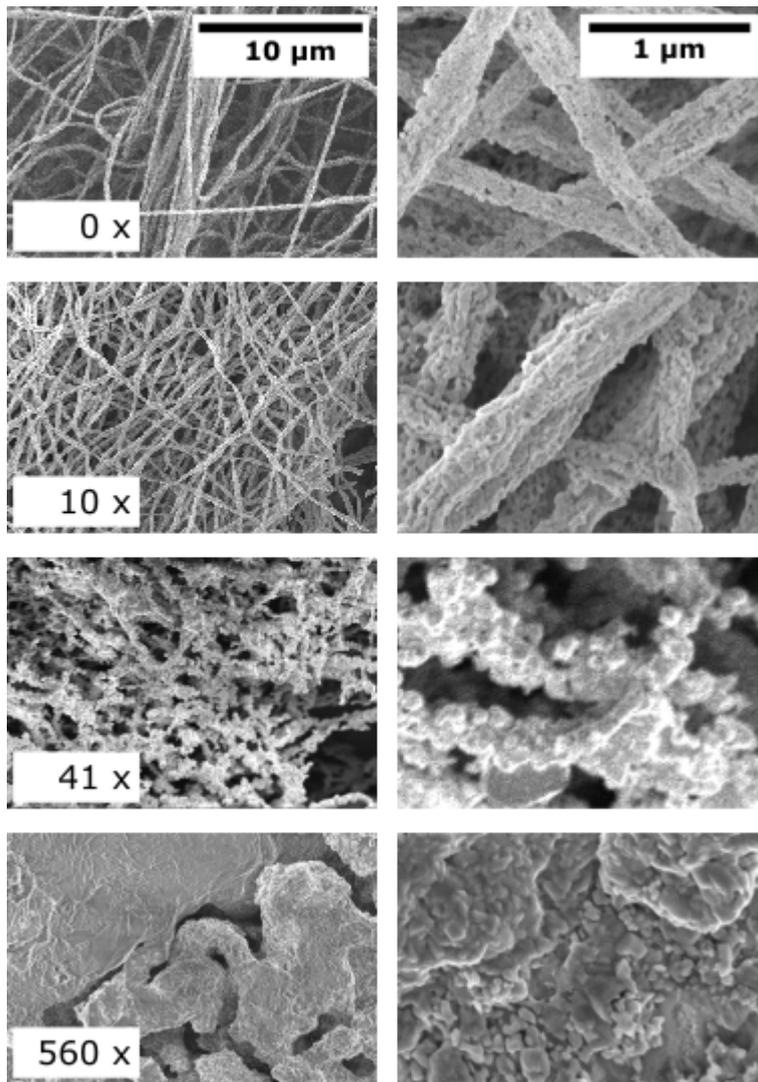


Abbildung 5.7: REM-Übersichtsbilder von verschiedenen Fasermatten (*NF-exp*) nach unterschiedlicher Zahl von Expositionszyklen (0, 10, 41, 560) in H_2S -Atmosphäre. (Reproduziert nach [114])

noch ein Bruchteil der Oberfläche der ursprünglichen Fasern exponiert, was sich jedoch auch im Messsignal bemerkbar macht. Es bleibt aber festzuhalten, dass durch das Einbringen der Porosität in das CuO -Material, die Zyklenzahl der Sensoren auf ca. 500 erhöht werden konnte (siehe Abschnitt 5.2.4).

5.2.2 Röntgenbeugung an Sensoren

Um die Phasenzusammensetzung der Sensoren zu analysieren, wurde versucht, diese mit Röntgen-Diffraktion zu analysieren. Die Diffraktogramme

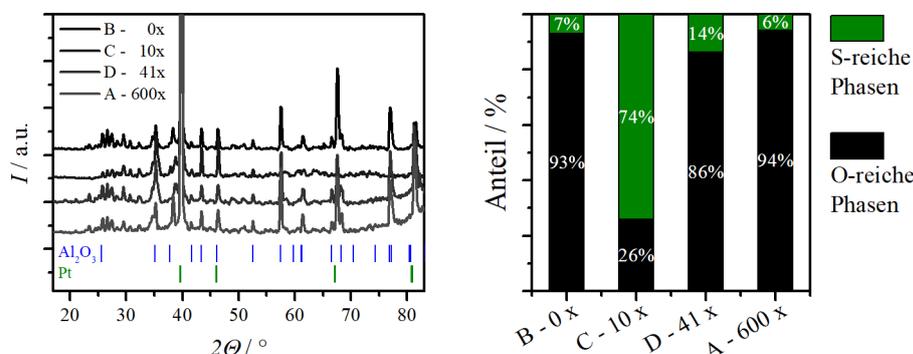


Abbildung 5.8: Röntgenbeugung an Sensoren ($NF-exp$) nach unterschiedlichen Expositionszeiten (links) und angepasste Anteile von Cu_xO - und CuS_x -Spezies. (Reproduziert nach [114])

(Abbildung 5.8 a) ähneln sich stark und von der Cu-Phase sind nur die beiden Hauptreflexe bei $2\Theta = 35,3^\circ$ und $38,3^\circ$ zu erkennen. Die restlichen Reflexe rühren von dem Saphir-Substrat des Sensorsockels oder dessen Pt-Elektrodenstruktur her. Eine Quantifizierung gestaltet sich daher schwierig. Unter Zuhilfenahme von mehreren möglichen Cu_xO - und CuS_x -Strukturen wurde durch die automatische Anpassung der Diffraktogramme eine wahrscheinliche Zusammensetzung ermittelt. Aufgrund der Ähnlichkeiten der Phasen soll hier nur zwischen Cu_xO - und CuS_x -Spezies unterschieden werden. Für die Sensoren $NF-exp-0$, $NF-exp-41$ und $NF-exp-500$ sind kaum Unterschiede zu erkennen, was bedeutet, dass die Proben über die gesamte Zyklenzahl immer wieder ähnliche Kompositionen annehmen. Einzig der Sensor $NF-exp-10$, welche nach der H_2S -Exposition analysiert wurde, weist einen deutlich erhöhten Anteil an CuS_x -Spezies auf. Dies zeigt, dass der Sensor innerhalb des Zyklus zu einem Großteil in eine andere Phase übergeht. Dies stellt einen gravierenden Unterschied zu den Dünnschichten dar, bei denen die Umwandlung der Phase nur einen geringen Teil ausmachte. Es ist jedoch zu bedenken, dass auch aufgrund der geringen Signal-Intensitäten und ähnlichen Reflexlagen die relativen Anteile einen großen Fehler aufweisen. Um eine genauere Aussage über die Zusammensetzung der Probe treffen zu können, müssten die Sensoren mit „microbeam“-XRD untersucht werden. Mit dieser Methode wäre es möglich, den Röntgenstrahl nur auf die CuO_xS_y -Phasen zu fokussieren und damit die Beiträge des Sockels aus-

zublenden. Leider stand diese Methode hier nicht zur Verfügung.

5.2.3 TEM-Messungen an exponierten Nanofasern

TEM-Messungen betrachten zwar nur einen sehr begrenzten Bereich der Probe, können aber trotzdem zu dem Verständnis der Prozesse beitragen.

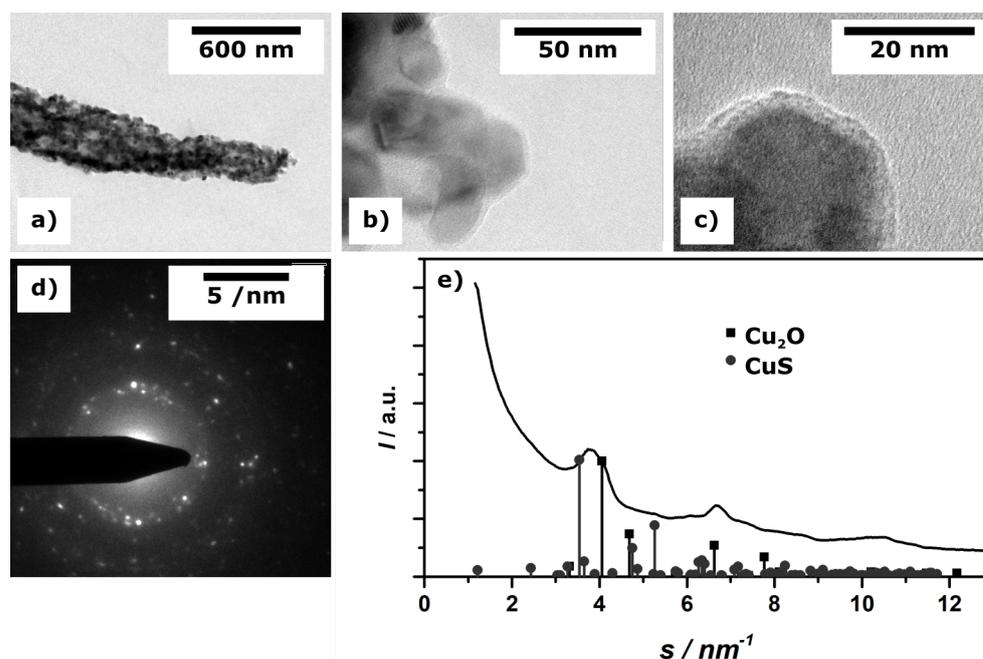


Abbildung 5.9: TEM-Aufnahmen (a-c), SAED (d) und radial integriertes Intensitätsprofil(e) gewonnen aus (d) von CuO -Nanofasern nach der Exposition. (*NF-exp-10x*, reproduziert nach [114])

In Abbildung 5.9 a) ist eine einzelne Nanofaser der Probe *NF-exp-10* zu sehen, der entsprechende Sensor wurde direkt nach der Exposition mit H_2S gestoppt und analysiert. Der partikuläre Aufbau zeigt Partikel von der Größe von 15 bis 20 nm. In der Aufnahme c) ist ein einzelner Partikel der Faser abgebildet. Es ist zu erkennen, dass die Oberfläche einen geringeren Kontrast als das Zentrum des Partikels aufweist. Die Schicht auf der Oberfläche scheint aus einer anderen Phase zu bestehen, welche eine andere Elektronendichte besitzt, was sich durch diesen Kontrastunterschied darstellt. Da der Sensor nach der Exposition untersucht wurde, ist anzunehmen, dass es sich um eine CuS_x -Phase handelt.

In der Elektronenbeugung sind mehrere Reflexe zu erkennen, aber auch gewisse radial Bereiche mit erhöhter Intensität. Für eine bessere

Übersichtlichkeit wurde die Intensität radialsymmetrisch integriert, um ein Quasi-Beugungsbild zu erhalten. In dieser Beugung sind zwei Reflexe bei $s = 4,0$ und $6,7 \text{ nm}^{-1}$ zu erkennen. Der Reflex bei $4,0 \text{ nm}^{-1}$ kann als eine Überlagerung des Hauptreflexes von CuS und Cu₂O interpretiert werden. Der andere bei $6,7 \text{ nm}^{-1}$ kann ebenfalls Cu₂O zugeordnet werden. Bei Betrachtung der Referenzen sind noch weitere Schultern auszumachen, welche ebenfalls für diese Phasen sprechen würden. Die zweitstärksten Reflexe sind nicht in dem Beugungsbild zu erkennen, da es sich bei der Elektronenbeugung ebenfalls um eine sehr lokale Methode handelt und daher nicht Kristallite in jeder Orientierung in dem Strahl liegen. Diese Messung verdeutlicht, dass beide Phasen essentiell in der Detektion von H₂S sind. Da sich diese Zusammensetzung auch nach mehreren Zyklen einstellt, scheint CuO bei erhöhten Temperaturen auch unter H₂S-Atmosphäre und CuS bei niedrigeren Temperaturen die thermodynamisch stabilste Phase darzustellen.

5.2.4 Gas-Messungen

Die Nanofaser-basierten Sensoren weisen vielversprechende Porosität auf und wurden im Langzeittest auf die Zyklisierbarkeit untersucht. Der Sensor *NF-exp-560* vollführte über 500 Zyklen die Leitwertmessungen sind in Abbildung 5.10 dargestellt.

Die Übersicht (Abbildung 5.10 a) zeigt, dass der Leitwert für fast die gesamte Messzeit über mehrere Größenordnungen variiert. Es sind einige Abschnitte bei *ca.* 2, 4, 13, 22, 26 und 27 Tagen zu erkennen, in dem die Zyklisierung unterbrochen wurde. Dort sinkt die Heizspannung auf 0 V ab und es sind keine Sprünge zu beobachten. Ein weiterer Bereich nach 25 Tagen weist nur Leitwerte kleiner 10^{-8} S auf. Dies deutet auf das Fehlen von perkulations-induzierten Leitwertsprüngen hin und soll später diskutiert werden. Allerdings konnte nach Abkühlen des Sensors zwei Tage erneut ein perkulations-basiertes Signal beobachtet werden.

Die Änderung des Sensors lässt sich an exemplarischen Ausschnitten (5.10 b - d) der Langzeitmessung deutlicher beobachten. Zu Beginn der Messung sind in (b) deutliche Zyklen zu erkennen, bei erhöhter Heizspannung liegt der Leitwert des Sensors zwischen 10^{-7} und 10^{-5} S . Wenn die Heizspannung erniedrigt wird, sinkt auch der Leitwert, weil sich das Sensormaterial abkühlt. Nach geringer Zeit ist ein großer Anstieg auf Werte größer 10^{-3} S zu erkennen, welcher das Erreichen der Perkulationsschwelle darstellt. Nach 30 min wird die Heizspannung wieder erhöht, wodurch der Leitwert wieder absinkt, weil das gebildete CuS wieder zu CuO oxidiert wird. Dieser Zyklus wiederholt sich regelmäßig und die Leitwerte der jeweiligen Zyklus-

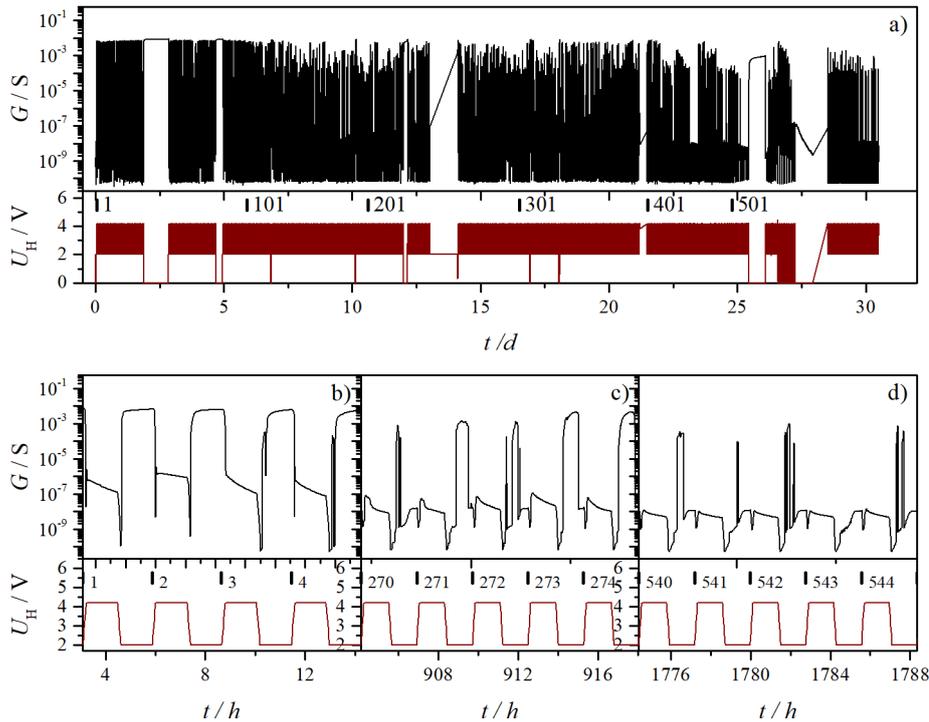


Abbildung 5.10: Langzeitmessung eines CuO-Nanofaser-Sensors (*NF-exp*) unter konstanter Atmosphären-Zusammensetzung (10 ppm H₂S). a) Leitwert (G , schwarz) und Heizspannung (U_H , rot) über die gesamte Messdauer mit Ausschnitten zu Beginn(b), etwa nach halber Messzeit(c) und am Ende der Messung(d). (Reproduziert nach [114])

phase bleiben im gleichen Bereich.

Im mittleren Bereich (c) ist zu erkennen, dass die Zyklen unregelmäßiger und verrauschter sind. Die temperaturbedingte Leitwertänderung fällt deutlich geringer aus und die Absolutwerte sind geringer. Die perkulationsinduzierten Sprünge treten noch nach konstanten Zeiten auf, führen jedoch nicht zu einer konstanten Leitwerterhöhung. Der Leitwert springt immer wieder zurück auf den Ausgangswert vor dem Erreichen der Perkolation. Aus den REM-Aufnahmen (siehe Abschnitt 5.2.1) war zu erkennen, dass nach dieser Zeit die Faserstruktur nicht mehr erhalten ist. Dies geht mit einer erheblichen Verringerung der Oberfläche einher und eröffnet das Problem, dass sich weniger Leitungspfade bei Erreichen der Perkolation ausbilden. Das bewirkt wiederum, dass der effektive Querschnitt des leitenden Materials erheblich reduziert wird, wodurch sich die aus dem Stromfluss resultierende Wärme auf weniger Volumen auswirkt und eine stärkere Erwärmung

der Leitungspfade hervorruft. Somit geschieht das gleiche, wie bei der kontrollierten Rücksetzung des Sensors bei erhöhten Temperaturen: Das Reaktionsgleichgewicht verschiebt sich zugunsten des CuO, CuS wird oxidiert und die Leitungspfade brechen auf. Dieser Effekt ist zum Ende der Messung noch ausgeprägter zu beobachten, wodurch die Annahme unterstützt wird, dass die geänderte Messkurve auf den Strukturverlust zurückzuführen ist. Nun soll der Abschnitt bei 25 Tagen betrachtet werden. Die perkolations-induzierten Sprünge des Sensors bleiben aus, es ist davon auszugehen, dass sich die Struktur so verändert hat, dass sich keine leitfähigen CuS -Pfade bilden können. Interessanterweise ist zu beobachten, dass nach *ca.* einem Tag Ruhephase der Sensor nach einigen Temperaturzyklen wieder die Funktion aufnimmt und perkolations-basierte Leitwertänderung zu beobachten ist. Das Abkühlen des Sensors hat scheinbar bewirkt, dass sich wieder leitfähige Pfade gebildet können. Dieses Verhalten wurde auch bei anderen Sensoren beobachtet, wie im Abschnitt 4.2.2 bereits gezeigt wurde. Auch hier scheint die Interaktion von H₂S mit der Halbleiteroberfläche den Grund darzustellen, dass sich beim Abkühlen wieder leitfähige Pfade bilden. Möglich ist auch, dass die Strukturen durch das Abkühlen Verspannungen ausbilden, welche hier Risse bilden und damit die Halbleiteroberfläche wieder erhöhen. Es soll aber auch nicht außer Acht gelassen werden, dass es sich bei diesen kompakten Strukturen um ein rein statistisches Phänomen handeln könnte, ob der Perkolations-Sprung auftritt oder nicht. Im Folgenden sollen einige der Messzyklen exemplarisch dargestellt und verglichen werden. Es sind jeweils die vorgeschlagenen Korrekturen von Henemann *et al.* [12] angewendet.

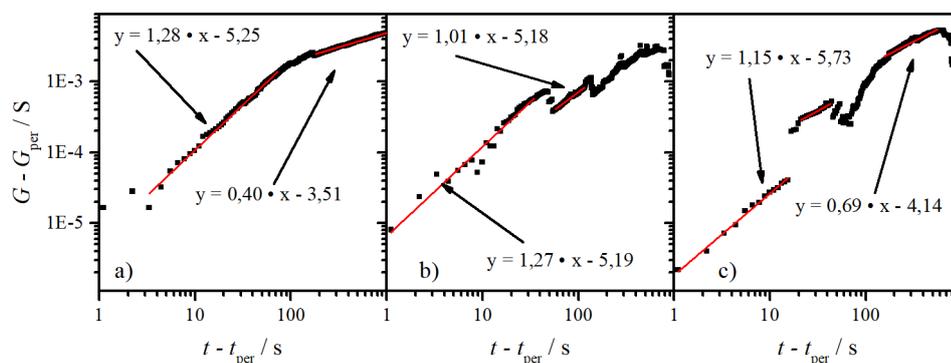


Abbildung 5.11: Exemplarische Zyklen des Langzeittest eines Nanofaserbasierten Sensors (*NF-exp-560x*) und deren Anpassungen der linearen Bereiche: a) dritter, b) 300'ster und c) 500'ster Zyklus.

In Abbildung 5.11 a) ist zu erkennen, dass sich auch in dem Fall von

Nanofasern zwei lineare Regime ausbilden, wie es bereits von Hennemann *et al.* für Dünnschichten beschrieben wurde. Die erste Steigung des logarithmischen Leitwerts direkt nach der Perkulations-Schwelle ($G > 10^{-4}$ S) sich über einen relativ langen Zeitraum von *ca.* 100 s erstreckt und dann in einen zweiten, relativ linearen Abschnitt übergeht. Zuerst ist zu erkennen, dass der erste Abschnitt eine Steigung von $\mu = 1,28$ aufweist, was besonders nahe an der theoretischen Steigung von 2D-Perkulations-Modellen von 1,3 liegt. Im zweiten Abschnitt wechselt die Steigung auf einen Wert von 0,40, was ebenfalls nahe an dem Wert für diffusionsbedingten Anstieg (0,5) des Leitwerts von Dünnschichten ähnelt.

Für alle drei Beispiele in Abbildung 5.11 zeigt sich eine ähnliche Steigung direkt nach dem Überschreiten der Perkulations-Schwelle, wobei auffällt, dass die Abweichungen von linearem Verhalten mit der Zyklenzahl zunehmen. Dies repräsentiert ebenfalls die morphologische Änderung der Fasern von definierten Einzelfasern, über eine Knäuel-artige Struktur bis hin zu einer einheitlichen Masse. Die Konstanz des kritischen Exponenten deutet hier darauf hin, dass die Messung in allen Fällen mit einem zweidimensionalen Perkulations-Gitter verglichen werden kann. Das ist insbesondere für die anfänglichen Fasern interessant, da dies im Umkehrschluss bedeutet, dass selbst bei Faserdurchmessern von *ca.* 280 nm keine 1D Effekte bestimmt werden können und damit die Größe der „Inseln“, welche in dem Perkulations-Modell angenommen werden, deutlich geringer als der Faserdurchmesser sein muss. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den lithographisch synthetisierten Strukturen.

Des Weiteren zeigt das Auftreten eines zweiten kritischen Exponenten, welcher mit Diffusionsprozessen verglichen werden kann, dass die Diffusion in das Volumenmaterial deutlich langsamer abläuft. Nach der Bildung eines Perkulations-Pfades steigt der Leitwert noch lange diffusionsbedingt an. Das bedeutet, dass nur eine minimale Oberflächenschicht zu dem Zeitpunkt der Perkulation umgesetzt wurde und der Leitungspfad noch weiter durch die Umwandlung von CuO in CuS_x im Volumenmaterial anwachsen kann. Dies ist ein entscheidender Punkt für die weitere Anwendung der Nanofasern als Sensor, weil durch dieses Indiz erneut gezeigt wird, dass nur ein minimaler Anteil des CuO umgesetzt werden muss. Würden die Sensoren in genau diesem Moment in den Regenerationszustand überführt, würde sich die absolute Volumenänderung reduzieren und so möglicherweise den Verfall des Sensors verlangsamen.

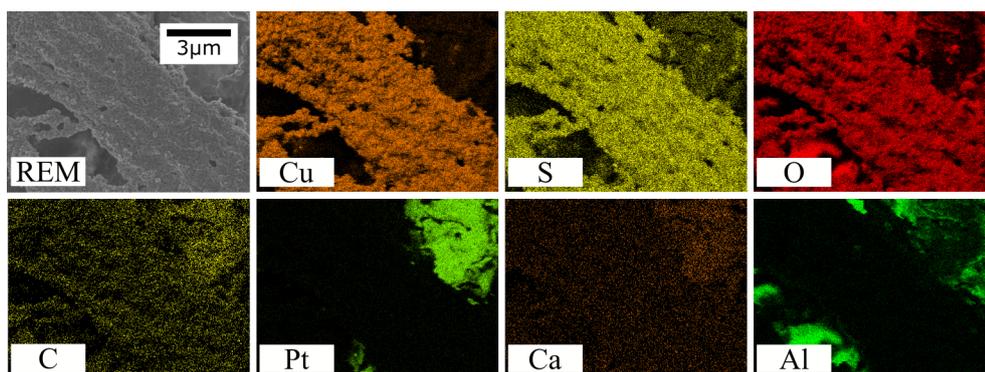


Abbildung 5.12: EDX-Messungen des Sensors *NF-exp-41x* nach Abschluss der Messungen.

5.2.5 EDX-Analyse

In Abbildung 5.12 sind die Elementverteilungen der EDX-Analyse dargestellt und zeigen einen Sensor der Reihe *NF-exp* nach 40 Zyklen. Im Vergleich mit der REM-Aufnahme ist zu erkennen, dass sich die Faserstrukturen aus Cu, O und S zusammensetzen. An den Ecken der EDX-Aufnahmen ist zu erkennen, dass sich dort das Substrat (Saphir, Al_2O_3 und Platin, Pt) befindet. Die Verteilungsbilder von Cu, O und S zeigen, in Rahmen der Messgenauigkeit, dass sich die Struktur homogen umgesetzt hat und sich keine Diffusionsgradienten beobachten lassen. Leider ist die Auflösung zu gering, um die Oberflächenbeladung, wie im TEM gemessen, zu beobachten.

5.2.6 Spannungsabhängiger Widerstand

Bei Verwenden eines Standard-Multimeters wurde festgestellt, dass die Perkolations-Schwelle sich als stark fehleranfällig darstellte. Um der Vermutung nachzugehen, dass sich Ladungsträgerdichte und Leitungsverhalten während der Reaktion ändern, wurde eine Messung mit linearer Spannungsänderung aufgenommen. In folgenden Abbildungen wird auf diese Eigenschaft eingegangen.

In Abbildung 5.13 a) ist der errechnete Leitwert der Messung in Abhängigkeit von der Messzeit dargestellt. Die Heizspannung (U_H) ist in Abbildung 5.13 b) zum Vergleich aufgetragen. Zuerst ist der Leitwert hoch, weil dieser Sensor bereits vor dieser Messung mit H_2S umgesetzt wurde. Nach dem Aufheizen der Probe sinkt der Leitwert und fällt weiter ab, wenn die Heizspannung wieder herabgesetzt wird. Dieses Verhalten entspricht dem normalen, perkolations-basierten Sensorzyklus.

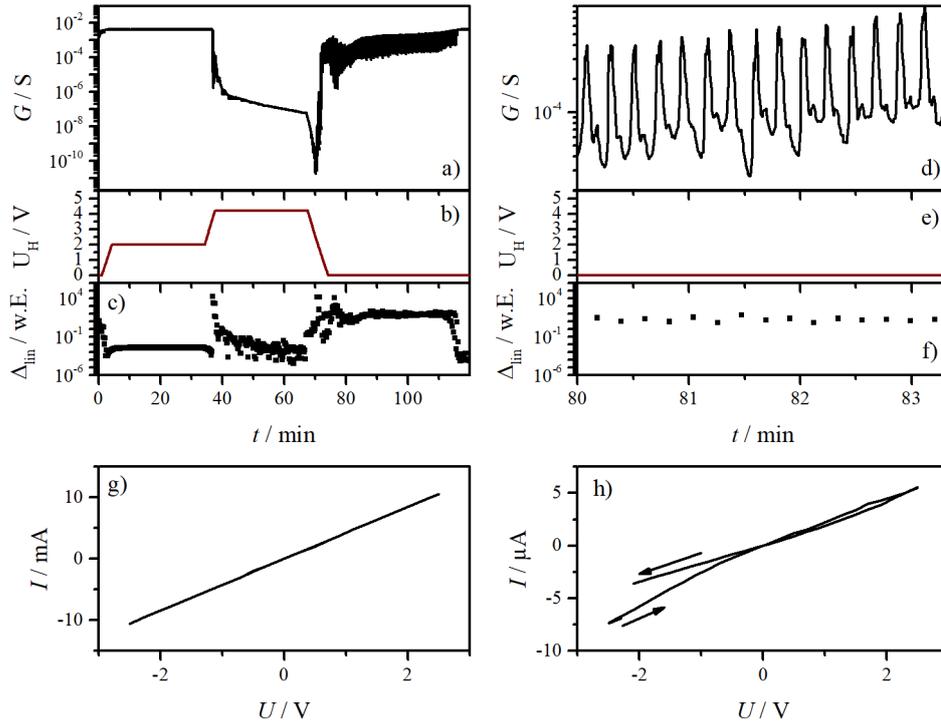


Abbildung 5.13: a,d) Errechneter Leitwert (G) aus den *in-situ*- $U-I$ -Messungen, b,e) angelegte Heizspannung (U_H), c,f) quadratische Abweichung von der angepassten Geraden (Δ_{lin}), $U-i$ -Kennlinie bei ca. 20 min (g) und 80 min (h).

Kurz nach Erreichen der niedrigen Temperatur ist der perkolationsinduzierte Leitwertsprung über 6 Größenordnungen zu beobachten. Im Vergleich zu Leitwertmessungen an Dünnschichten zeigt diese Messung eine kontinuierliche Schwankung, welche in Abbildung 5.13 d) vergrößert dargestellt ist. Es handelt sich um regelmäßige Leitwertschwankung. Die auftretende Frequenz der Schwankung ist mit der Frequenz der Spannungsvariation identisch. Die Probe zeigt in diesem Zeitabschnitt ($t > 80$ min) einen nicht-linearen Widerstand. In Abbildung 5.13 g) und h) sind Spannungszyklen vor und nach dem Perkolations-Sprung dargestellt. In g) weist die $U-I$ -Kennlinie ein lineares Verhalten auf, in h) ist dagegen zu erkennen, dass sich eine S-förmige Kurve ausbildet, die für steigende und fallende Spannungswerte unterschiedlich verläuft.

Die Auftragung des Abweichungsquadrates (Abbildung 5.13 c) von einem linearen Fit einer jeden $U-I$ -Kennlinie ermöglicht, den Übergang von Ohm'schen zu Dioden-Verhalten zu betrachten. Da die Diodenkennlinie im

Gegensatz zur Widerstandskennlinie keinen linearen Zusammenhang von Strom und Spannung besitzt, steigt das Fehlerquadrat erheblich an. In Abbildung 5.13 c) ist dies deutlich zu erkennen. Zu Anfang ist die relative Abweichung bei ca. 10^{-2} , da zum einen der Widerstand sehr groß, bzw. der Leitwert klein ist, und zum anderen ein rein Ohm'sches Verhalten vorliegt. Nach 38 min ist ein rapider Anstieg zu beobachten, welcher auf die Änderung des Leitwerts zurückzuführen ist. Allerdings sinkt das Abweichungsquadrat erneut. Erst ab ca. 70 min bleibt der Wert auf 10^2 S, da hier das oben beschriebene Diodenverhalten dominiert. Als Grund für die Ausbildung einer Schottky-Diode gibt es zwei Möglichkeiten. Zum einen könnte sich die Austrittsarbeit des CuO_xS_y -Komposites erhöht haben, wodurch die Austrittsarbeit von Platin als Kontaktmaterial nicht ausreichend ist, um einen Ohm'schen Kontakt zu garantieren. Zum anderen kann sich der Halbleiter so verändert haben, dass er im Gegensatz zu vorher nun n-typisches Verhalten aufweist. Zur Verdeutlichung ist die Abweichung von der Linea-

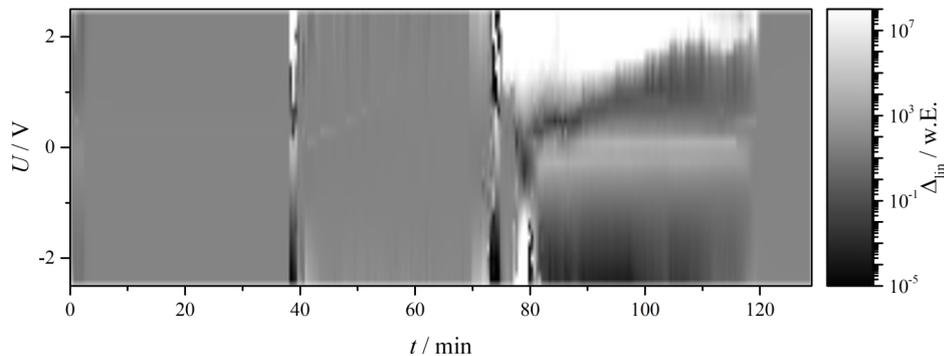


Abbildung 5.14: 3D-Auftragung der quadratischen Abweichung der U - I -Kennlinie von der angepassten Geraden.

rität der U - I -Kennlinie noch einmal in einer 3-D-Abbildung (Abbildung 5.14) aufgetragen. Hier ist zu erkennen, dass die Messung zu Beginn eine lineare Kennlinie aufweist, weil hier eine homogene Farbe zu beobachten ist. Wie zuvor in Abbildung 5.13 a) ist nach ca. 40 min ein Bereich zu erkennen, welcher einen Helligkeitsverlauf und damit eine nicht-lineare Kennlinie aufweist. Dies ist jedoch nur für den Sprung sichtbar und kann so, wie bereits in Abschnitt 4.1.9 erläutert, eher darauf zurückgeführt werden, dass die Messung direkt am Perkolations-Sprung stattfand und somit die Messdauer beide, geringe und große, Leitwerte erfasste. Danach ist das Verhalten wieder linear. Nach ca. 70 min beginnt ein neuer Helligkeitsverlauf. Da nun die Perkolations-Zeit überschritten ist, wird wieder ein Dioden-artiges Verhalten beobachtet.

Anhand dieser Auftragung kann erkannt werden, dass die Abweichung von der Linearität nicht nur von der Messzeit sondern auch von der angelegten Spannung abhängt. Dies erklärt auch, warum normale Multimeter diese Messung fehlerhaft durchführen. Sie prägen einen voreingestellten, meist kleinen Strom ein und messen die erforderliche Spannung. Da diese Spannung wenige Millivolt beträgt ist sie zu gering, um die perkolationsinduzierten Änderungen zu messen, weil diese ebenfalls für ein Diodenverhalten sorgen und damit die Messung nur die Schottky-Diode vermisst, nicht aber direkt den Perkolations-Effekt. Abbildung 5.14 zeigt, dass im Bereich um 0 V die Abweichung von der Linearität erhöht ist, wodurch bei Messungen in diesem Bereich ein großer Fehler entsteht.

Ebenfalls sind zu große Spannungen nicht ratsam, nicht nur, weil große Spannungen auch mehr Wärmeenergie einbringen und Ionenmigration fördern, sondern auch weil in diesem Bereich die Abweichung sehr hoch ist. In diese Messung scheint 1 V eine vertretbare Messspannung darzustellen, weshalb sie in den meisten Messungen verwendet wurde.

Es ist jedoch auch noch mal hervorzuheben, dass sich dieser Verlauf insofern von Messungen an Dünnschichten unterscheidet, dass in diesem Fall trotz kontinuierlicher Verbindung zu den Kontaktelektroden sich eine Schottky-Barriere ausbilden konnte. Dies ist wahrscheinlich auf die reduzierten Dimensionen der Nanofasern zurückzuführen, welche bewirken, dass sich die Leitungsbänder des halbleitenden Materials komplett verschieben. Diffusion spielt ebenfalls eine größere Rolle, so dass sich auch Material in Nähe der Elektroden umwandeln kann. Zuletzt ist noch zu erwähnen, dass im Falle der Nanofasern Platin-Kontaktstrukturen genutzt wurden, welches eine um 0,3 eV höhere Austrittsarbeit als Gold besitzt. So wäre die ausgebildete Schottky-Barriere im Falle des Platins größer, wenn sich durch Dotierung doch ein n-typischer Halbleiter bildet. Leider ist die Bestimmung der Majoritätsladungsträger in Nanofasern aufgrund der reduzierten Größe sehr aufwendig. Es wäre möglich, dies über Feldeffekt- oder Mott-Schottky-Messungen zu bestimmen. Allerdings ist der Aufbau eines Nanofaser-Feldeffekt-Sensors sehr kompliziert und bei Mott-Schottky-Messungen stellt sich die Frage, ob der verwendete Elektrolyt einen Einfluss auf den Halbleiter besitzt.

5.3 Zusammenfassung: Nanostrukturen

In diesem Kapitel wurden CuO-Nanostrukturen hergestellt und für die H₂S-Detektion genutzt. Wie Hennemann *et al.* [7] zeigten, bewirkt die Nanostrukturierung in elektrogenen Nanofasern eine Erhöhung der

Zyklenstabilität. Im Vergleich zu Hennemann *et al.* konnte die Stabilität der Fasern von *ca.* 50 auf über 500 Zyklen erhöht werden. Dabei wurde herausgefunden, dass die Fasermorphologie keine Notwendigkeit darstellt, sondern die daraus resultierende Porosität entscheidend ist. Die Faserstruktur war bei den Sensoren bereits nach 40 Zyklen erheblich verändert, nach 500 Zyklen waren keine Nanofasern mehr zu erkennen. Des Weiteren wurde gezeigt, dass auch eine Ruhephase für ein paar Tage dazu führen kann, dass ein Sensor nach vormaligen Versagen den H₂S-induzierten Perkolations-Effekt erneut zeigt. Dies wird auf Rissbildung während des Abkühlens begründet. Die Qualität der Messkurven zeigte ebenfalls eine Verschlechterung mit steigender Messzeit, was durch den Zusammenbruch der Struktur erklärt wird.

U-I-Kennlinien zeigten jedoch, dass die Nanofasern in der Niedrigtemperatur-Phase des Sensorzyklus eine Schottky-Diode mit der Pt-Kontaktstruktur ausbilden. Dies deutet auf eine n-Dotierung des Materials oder eine Verschiebung der Austrittsarbeit hin. Die Messungen zeigen, dass die Wahl der Messspannung entscheidet, ob der Perkolations-Effekt beobachtet wird oder nicht. Für die Messungen an CuO-Nanofasern wurde eine optimale Messspannung von 1 V ermittelt.

Die Strukturen zeigen eine homogene Umsetzung unter H₂S-Atmosphäre, wobei sich zeigt, dass die Reduktion des effektiven Leitungspfadquerschnitts zu einer lokalen Temperaturerhöhung führt, womit eine Rückreaktion zu CuO begünstigt wird. Die Untersuchung der kritischen Exponenten des perkolations-induzierten Leitwertsprungs zeigt, dass auch die verwendeten Nanostrukturen dem Perkolations-Effekt eines zweidimensionalen Gitters folgen, da der kritische Exponent $\mu = 1,3 \pm 0,15$ beträgt. Somit bleibt zu untersuchen, ob kleinere Strukturen in der Größenordnung von wenigen 10 nm eine Änderung des kritischen Exponenten bewirken, oder ob es sich bei dem Gitter um ein Modell handelt, dessen „Inseln“ nicht mit einer chemischen Spezies oder mit Kristalliten gleichgesetzt werden können.

Die lithographisch strukturierten Proben zeigten einen sofortigen Leitwertsprung nach Gasexposition, was nicht mit den Nanofasern oder Dünnschichten übereinstimmt. Nanofasern zeigten zwar auch geringere Perkolations-Zeiten, aber ein sofortiger Wechsel konnte nicht beobachtet werden. Diese Beobachtung legt nahe, dass auch die Menge CuO sich auf die Perkolations-Zeit auswirkt. Zudem wurden bei den lithographischen Strukturen die Goldelektroden vor der Oxidation des Cu aufgebracht, daher könnte sich bei den erhöhten Temperaturen eine Gold-Dotierung in der Schicht gebildet haben, was dazu führt, dass die elektrischen Eigenschaften der Schicht verändert werden. Zudem ist Gold, wie Kupfer

auch, ein Element, was oft genutzt wird, um die Selektivität von Halbleiter gegenüber H_2S zu erhöhen.

Unabhängig wodurch diese extreme Verkürzung der Perkolations-Zeit hervorgerufen wird, stellt diese Herstellungsmethode eine Möglichkeit dar, H_2S -Sensoren mit deutlich geringerer Schaltzeit herzustellen. Da zu vermuten ist, dass in diesem Fall die prozentuale Umwandlung von CuO in CuS geringer als bei den anderen Dünnschichten ist, würde auch die geringere Volumenänderung im Messzyklus den Sensor weniger beschädigen. Sollte die verkürzte Perkolations-Zeit durch die Au-Dotierung hervorgerufen werden, ist zu untersuchen, ob CuO -Nanofasern mit Au-Dotierung dies ebenfalls zeigen.

Kapitel 6

Fazit und Ausblick

In dieser Arbeit wurden unterschiedliche CuO-Proben für die Anwendung als perkolations-basierte H₂S-Sensoren synthetisiert und als H₂S-Sensoren angewendet. Der Fokus lag dabei in der Synthese von Modellsystemen und deren Vergleichbarkeit mit real anwendbaren Sensoren. Als erstes wurden Dünnschichten durch Sputter-Deposition und thermische Oxidation von Cu hergestellt. Es zeigte sich durch XPS-, ToF-SIMS-, Impedanz-Messungen und *U-I*-Kennlinien, dass sich die CuO-Schichten zwischen beiden Synthesen leicht unterscheiden. Die sputter-deponierten Schichten (*SP-var*) weisen mehrere Phasen Cu_xO auf und lassen sich mit einem S-Anteil von 0 bis 15% mit homogener Tiefenverteilung herstellen. Dabei zeigt sich, dass der synthetisierte Konzentrationsbereich ausreicht, um den kompletten Leitwertbereich des Perkolations-Effektes auf einer CuO-Schicht abzubilden.

Die Exposition von Dünnschichten zeigt, dass sich die Oberfläche fast vollständig zu CuS_x umwandelt. Dabei wachsen Kristallite aus der Oberfläche, die aus CuS bestehen und wegen ihrer großen Ladungsträgerdichte die Ladungsträger in das CuO injizieren. So zeigen die exponierten Dünnschichten bereits einen perkolations-bedingten Leitwertsprung, obwohl die Kristallite des leitfähigen CuS nicht untereinander in Verbindung stehen. Das Einbringen von geringen Mengen Schwefel zeigt, dass sich noch keine CuS-Phase ausbildet, da die charakteristische $V(S - S)$ -Bande nicht in der Raman-Spektroskopie zu beobachten war. Die geringen Mengen Schwefel dotierten das CuO, wodurch sich ein n-typisches Halbleiterverhalten beobachten lässt. Dies deckt sich mit den Messungen der *U-I*-Charakteristiken und der Hall-Spannung, die bei nachträglicher Kontaktierung häufig eine Schottky-Barriere zwischen CuO_xS_y-Spezies und Au-Kontaktelektrode ausbildeten.

Kontinuierliche Messungen zeigen diesen Effekt nicht, weil die Kontaktfläche zwischen CuO_xS_y und Elektrode durch ebendiese verdeckt wird und

es in diesem Bereich so zu keiner Reaktion kommt. *In-situ*-Messungen der Dünnschichten mit Ellipsometrie und Reflektometrie untermauern die Annahme, dass sich Schichtdicke und Brechungsindex der Proben sofort bei H_2S -Exposition verändern, wodurch diese beiden Messungen weitere schnelle Detektionsmethoden darstellen.

Durch die Verfolgung des Brechungsindex wurde gezeigt, dass sich die Ladungsträgerdichte relativ schnell ändert. Damit wurde zusammen mit den bildgebenden Verfahren ein verfeinertes Modell der Umsetzung einer CuO-Dünnschicht erstellt. Dieses geht davon aus, dass CuS_x -Spezies mit hoher Ladungsträgerdichte vereinzelt auf der Oberfläche vorkommen, aber ihre Ladungsträger in das darunterliegende CuO-Schicht injizieren und damit die Leitfähigkeit erhöhen. In Zukunft ist zu untersuchen, ob dieser Effekt gezielt genutzt werden kann und beispielsweise CuS in Form von Nanopartikeln schon auf der Oberfläche vorzulegen, um damit die Perkolations-Zeit zu steuern.

Es wurde des Weiteren gezeigt, dass allein die Perkolations-Zeit von einer Reihe Einflussfaktoren bestimmt ist. So ist der Sauerstoff-Anteil in der Atmosphäre für die Detektionsreaktion zu vernachlässigen, muss allerdings bei der Regeneration des Sensors separat beachtet werden. Problematischer ist, dass die Methan-Konzentration und die relative Luftfeuchte jeweils die Perkolations-Zeit um den Faktor 2 erhöhen können. Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass diese Werte separat gegengemessen werden müssen. Als Vorteil zeigt sich, dass die verwendete Messtemperatur keinen zu starken Einfluss auf die Reaktion besitzt solange sie unter 170°C bleibt.

Im Anschluss wurden lithographisch strukturierten CuO-Dünnschichten unterschiedliche Pfadbreiten auf ihr Perkolations-Verhalten untersucht. Das Anlegen großer Spannungen über lange Zeitabschnitte zeigte, dass bei solch geringen Leitungsquerschnitten zum einen die Erhitzung der Probe ein Rücksetzen des Sensors bewirkt und zum anderen, dass in diese Strukturen Elektromigration von Cu-Ionen stattfindet. Beides sorgt dafür, dass die Pfade in der Mitte zwischen den Elektronen schmaler werden. Bei Einfügen eines Schutzwiderstand und Verkürzen der Messperiode konnte dieser Effekt reduziert werden.

Die Vermessung der unterschiedlichen Pfadbreiten in der Anwendung der H_2S -Detektion zeigte dabei, dass alle Strukturen den Perkolations-Effekt zeigten. Dieser tritt kurz nach Gasexposition erheblich schneller als bei vergleichbar hergestellten Dünnschichten auf. Die geringe CuO-Menge scheint dafür verantwortlich zu sein und eröffnet so eine weitere Möglichkeit, die Schaltzeit zu variieren. Die anschließende Analyse des kritischen Exponenten zeigt, dass für alle Strukturen der kritische Exponent um 1,3 liegt und

damit das Perkulations-Modell eines zweidimensionalen Gitters anzunehmen ist. Die erwartete Änderung des Exponenten wurde nicht beobachtet, was bedeutet, dass entweder keine „Inseln“ wie im Modell angenommen werden können, oder sich diese Inseln auf einer kleineren Größenordnung bilden. Um dies zu unterscheiden müssten weitere Strukturen mit Pfadbreiten von wenigen 10 nm hergestellt und vermessen werden. Aufgrund der Pfadbreite wären diese Strukturen jedoch deutlich anfälliger, sich bei der Messung zu erhitzen.

Im letzten Teil der Arbeit wurde gezeigt, dass CuO-Nanofasern mit den richtigen Heizparametern eine Zahl von 560 Messzyklen durchlaufen und auch H₂S-bedingten Perkulations-Effekt zeigen, obwohl gleichzeitig die Faserstruktur zerstört wird. Einzig die Porosität scheint Einfluss auf die Zyklenstabilität zu haben, da gezeigt wurde, dass die Detektion nicht mehr zuverlässig geschieht, sobald die Fasern sich zu einer unporösen Masse zusammengefügt haben. An einzelnen Fasern konnte beobachtet werden, dass sich nur die Oberfläche der Fasern scheinbar zu CuS umwandelt. Dies erhöht die Mobilität der Ionen und fördert die Umwandlung der Fasern. Auch diese Fasern zeigten nur einen kritischen Exponenten von 1,3 und sind ebenfalls dem zweidimensionalen Perkulations-Modell zuzuordnen. Die Größe der Strukturen von ca. 300 nm ist damit ebenfalls größer als die möglichen „Inseln“ des Perkulations-Modells. Zudem zeige der elektrische Kontakt der Fasern zu der Platin-Kontaktstruktur während der Messung eine Änderung von Ohm'schen Verhalten zu einem Schottky-Diode-Verhalten. Das bedeutet, dass sowohl Kontaktstrukturen als auch Messelektronik an diesen speziellen Sensor angepasst werden müssen.

Für die längere Anwendung der Nanofasern, sollte die Struktur, wie von Beck *et al.* [115] und Wagner *et al.* [73] vorgeschlagen, mittels einer rigiden Matrix eingeschlossen werden und so die Volumenausdehnung des aktiven Materials abgefangen werden. Eine weitere Methode wäre, die Fasern durch Anpassung der Temperatur immer in einem Gleichgewichtszustand nahe der Perkulations-Schwelle zu halten, wodurch der Leitwert immer um den der Perkulations-Schwelle fluktuiert.

In dieser Arbeit wurden erfolgreich sowohl Modellsysteme, als auch anwendungsbezogene Nanofasensensoren hergestellt. Anhand der durch die genaue Analytik der Phasenzusammensetzung und der elektronischen Strukturen gewonnenen Daten konnte das einem 2D-Modell entsprechende Perkulations-Verhalten mit den physikalisch-chemischen Prozessen während der Reaktion erklärt werden. Das bisher angenommene Bild eines sich aufbauenden Pfades von reinem CuS wurde zu einer detaillierteren Darstellung verfeinert. Mit Hilfe der gewonnen Erkenntnisse konnte bereits ein

Sensor mit über 500 erfolgreichen Messzyklen hergestellt und weitere Optimierungsmöglichkeiten wie die Gold-Dotierung, Größenreduktion und Anpassung der Messelektronik identifiziert werden. Somit wurde in dieser Arbeit der Grundstein für die zeitnahe Entwicklung eines kommerziell einsetzfähigen, mehrfach verwendbaren H_2S -Sensors auf Basis von CuO gelegt.

Literaturverzeichnis

- [1] J. Hennemann, C.-D. Kohl, B. M. Smarsly, H. Metelmann, M. Rohnke, J. Janek, D. Reppin, B. K. Meyer, S. Russ, T. Wagner, Copper oxide based H₂S dosimeters – Modeling of percolation and diffusion processes, *Sensors and Actuators B: Chemical* 217 (2015) 1–10. doi:10.1016/j.snb.2015.02.001.
- [2] D. Schieder, P. Quicker, R. Schneider, H. Winter, S. Prechtel, M. Faulstich, Microbiological removal of hydrogen sulfide from biogas by means of a separate biofilter system: Experience with technical operation, *Water Science and Technology* 48 (4) (2003) 209–212.
- [3] A. Wellinger, A. Lindberg, P. Wheeler, J. B. Holm-Nielsen, T. Jaatinen, A. Wellinger, A. Lindberg, A. Pettigrew, *Biogas Upgrading and Utilisation*, IEA Bioenergy (1999) 3–20.
- [4] P. Jeroschewski, C. Steuckart, M. Kühl, An Amperometric Microsensor for the Determination of H₂S in Aquatic Environments, *Analytical chemistry* 68 (24) (1996) 4351–4357. doi:10.1021/ac960091b.
- [5] P. J. Moore, R. W. Spitler, *Hydrogen Sulfide Measurement and Detection* (2003) 118–123.
- [6] D. Haydt, *H₂S DETECTION AND DETERMINATION*, Tech. rep., Galvanic Applied Sciences, Houston (2000).
- [7] J. Hennemann, T. Sauerwald, C.-D. Kohl, T. Wagner, M. Bogwitzki, A. Greiner, Electrospun copper oxide nanofibers for H₂S dosimetry, *Physica Status Solidi A* 209 (5) (2012) 911–916. doi:10.1002/pssa.201100588.
- [8] T. Sauerwald, J. Hennemann, C.-D. Kohl, T. Wagner, S. Russ, H₂S detection utilizing percolation effects in copper oxide, *AMA Conferences 2013* (2013) 656–660doi:10.5162/sensor2013/E6.4.

- [9] J. Hennemann, C.-D. Kohl, B. M. Smarsly, T. Sauerwald, J.-M. Teissier, S. Russ, T. Wagner, CuO thin films for the detection of H₂S doses: Investigation and application, *Physica Status Solidi (a)* 212 (6) (2015) 1281–1288. doi:10.1002/pssa.201431735.
URL <http://doi.wiley.com/10.1002/pssa.201431735>
- [10] B. K. Meyer, A. Polity, D. Reppin, M. Becker, P. Hering, P. J. Klar, T. Sander, C. Reindl, J. Benz, M. Eickhoff, C. Heiliger, M. Heinemann, J. Bläsing, A. Krost, S. Shokovets, C. Müller, C. Ronning, Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices, *Physica Status Solidi (B)* 249 (8) (2012) 1–23. doi:10.1002/pssb.201248128.
URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pssb.201248128>
- [11] W. Gao, H. Gong, J. He, A. Thomas, L. Chan, S. Li, Oxidation behaviour of Cu thin films on Si wafer at 175 – 400 C, *Materials Letters* 51 (October) (2001) 78–84.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X01002683>
- [12] J. Hennemann, Perkolations-effekte in Kupferoxiden, Ph.D. thesis, Justus-Liebig-Universität Gießen (2014).
- [13] L. Liao, Z. Zhang, B. Yan, Z. Zheng, Q. L. Bao, T. Wu, C. M. Li, Z. X. Shen, J. X. Zhang, H. Gong, J. C. Li, T. Yu, Multifunctional CuO nanowire devices: p-type field effect transistors and CO gas sensors., *Nanotechnology* 20 (8) (2009) 085203. doi:10.1088/0957-4484/20/8/085203.
- [14] L. Chabane, N. Zebbar, M. L. Zeggar, M. S. Aida, M. Kechouane, M. Trari, Effects of CuO film thickness on electrical properties of CuO/ZnO and CuO/ZnS hetero-junctions, *Materials Science in Semiconductor Processing* 40 (2015) 840–847. doi:10.1016/j.mssp.2015.07.080.
URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2015.07.080>
- [15] T. Minami, T. Miyata, Y. Nishi, Cu₂O-based heterojunction solar cells with an Al-doped ZnO/oxide semiconductor/thermally oxidized Cu₂O sheet structure, *Solar Energy* 105 (2014) 206–217. doi:10.1016/j.solener.2014.03.036.
URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2014.03.036>

- [16] M. Yin, S. Liu, Synthesis of CuO microstructures with controlled shape and size and their exposed facets induced enhanced ethanol sensing performance, *Sensors and Actuators, B: Chemical* 227 (2016) 328–335. doi:10.1016/j.snb.2015.12.066.
URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2015.12.066>
- [17] J.-N. Nian, C.-C. Tsai, P.-C. Lin, H. Teng, Elucidating the Conductivity-Type Transition Mechanism of p-Type Cu₂O Films from Electrodeposition, *Journal of The Electrochemical Society* 156 (7) (2009) H567. doi:10.1149/1.3125800.
URL <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.3125800>
- [18] K. M. Jayathilaka, A. M. Jayasinghe, G. U. Sumanasekara, V. Kapaklis, W. Siripala, J. K. Jayanetti, Effect of chlorine doping on electrodeposited cuprous oxide thin films on Ti substrates, *Physica Status Solidi (B) Basic Research* 252 (6) (2015) 1300–1305. doi:10.1002/pssb.201451646.
- [19] D. O. Scanlon, G. W. Watson, Undoped n-type Cu₂O: Fact or fiction?, *Journal of Physical Chemistry Letters* 1 (17) (2010) 2582–2585. doi:10.1021/jz100962n.
- [20] D. J. Chakrabarti, D. E. Laughlin, The Cu-S (Copper-Sulfur) system, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 4 (3) (1983) 254–271. doi:10.1007/BF02868665.
- [21] IFA, GESTIS Substance Database (2016).
URL <http://limitvalue.ifa.dguv.de>
- [22] F. DI BENEDETTO, M. BORGHERESI, A. CANESCHI, G. CHASTANET, C. CIPRIANI, D. GATTESCHI, G. PRATESI, M. ROMANELLI, R. SESSOLI, First evidence of natural superconductivity : covellite, *European Journal of Mineralogy* 18 (3) (2006) 283–287.
URL <http://dx.doi.org/10.1127/0935-1221/2006/0018-0283>
- [23] Y. B. He, A. Polity, I. Österreicher, D. Pfisterer, R. Gregor, B. K. Meyer, M. Hardt, Hall effect and surface characterization of Cu₂S and CuS films deposited by RF reactive sputtering, *Physica B: Condensed Matter* 308-310 (2001) 1069–1073. doi:10.1016/S0921-4526(01)00851-1.
- [24] S. W. Goh, A. N. Buckley, R. N. Lamb, Copper(II) sulfide?, *Minerals Engineering* 19 (2) (2006) 204–208. doi:10.1016/j.mineng.2005.09.003.

- [25] P. A. Ajibade, N. L. Botha, Synthesis and structural studies of copper sulfide nanocrystals, *Results in Physics* 6 (2016) 581–589. doi:10.1016/j.rinp.2016.08.001. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.rinp.2016.08.001>
- [26] S. Gupta, Y. Batra, B. R. Mehta, V. R. Satsangi, Study of charge separation and interface formation in a single nanorod CdS–Cu_xS heterojunction solar cell using Kelvin probe force microscopy, *Nanotechnology* 24 (25) (2013) 255703. doi:10.1088/0957-4484/24/25/255703. URL <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-4484/24/25/255703/meta>
- [27] F. Zhuge, X. Li, X. Gao, X. Gan, F. Zhou, Synthesis of stable amorphous Cu₂S thin film by successive ion layer adsorption and reaction method, *Materials Letters* 63 (8) (2009) 652–654. doi:10.1016/j.matlet.2008.12.010. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2008.12.010>
- [28] L. C. Burton, H. M. Windawi, Thermally induced changes of Cu_xS films and effect on CdS–Cu_xS solar-cell response, *Journal of Applied Physics* 47 (10) (1976) 4621–4626. doi:10.1063/1.322388. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/47/10/10.1063/1.322388>
- [29] I. Grozdanov, M. Najdoski, Optical and Electrical Properties of Copper Sulfide Films of Variable Composition (1995). doi:10.1006/jssc.1995.1070. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459685710705>
- [30] M. Urbanová, J. Kupčák, P. Bezdička, J. Šubrt, J. Pola, Room-temperature sulfidation of copper nanoparticles with sulfur yielding covellite nanoparticles, *Comptes Rendus Chimie* 15 (6) (2012) 511–516. doi:10.1016/j.crci.2012.03.014.
- [31] K. Tezuka, W. C. Sheets, R. Kurihara, Y. J. Shan, H. Imoto, T. J. Marks, K. R. Poeppelmeier, Synthesis of covellite (CuS) from the elements, *Solid State Sciences* 9 (1) (2007) 95–99. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2006.10.002.
- [32] Ž. Živković, N. Štrbac, D. Živković, V. Velinovski, I. Mihajlović, Kinetic study and mechanism of chalcocite and covellite oxidation process,

- Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 79 (3) (2005) 715–720.
doi:10.1007/s10973-005-0601-1.
- [33] L. Hmurcik, L. Allen, R. A. Serway, The effects of heat treatments on the transport properties of Cu_xS thin films, *Journal of Applied Physics* 53 (12) (1982) 9063–9072. doi:10.1063/1.330417.
URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/53/12/10.1063/1.330417>
- [34] J. Hennemann, C.-D. Kohl, S. Reiser, P. Kirchner, M. J. Schöning, Copper oxide nanofibres for detection of hydrogen peroxide vapour at high concentrations, *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science* 210 (5) (2013) 859–863. doi:10.1002/pssa.201200775.
URL <http://doi.wiley.com/10.1002/pssa.201200775>
- [35] D. Wu, Q. Zhang, M. Tao, LSDA+U study of cupric oxide: Electronic structure and native point defects, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 73 (23) (2006) 1–6. doi:10.1103/PhysRevB.73.235206.
- [36] W. E. Teo, S. Ramakrishna, A review on electrospinning design and nanofibre assemblies., *Nanotechnology* 17 (14) (2006) R89–R106. doi:10.1088/0957-4484/17/14/R01.
URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19661572>
- [37] M.-J. Jin, T. Ma, T. Ling, S.-Z. Qiao, X.-W. Du, Three-dimensional networks of ITO/CdS coaxial nanofibers for photovoltaic applications, *Journal of Materials Chemistry* 22 (26) (2012) 13057. doi:10.1039/c2jm32173d.
URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2jm32173d>
- [38] C. Dunkel, M. Wark, T. Oekermann, R. Ostermann, B. M. Smarsly, Electrodeposition of zinc oxide on transparent conducting metal oxide nanofibers and its performance in dye sensitized solar cells, *Electrochimica Acta* 90 (2013) 375–381. doi:10.1016/j.electacta.2012.12.048.
URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468612020075>
- [39] P. Hiralal, H. E. Unalan, G. a. J. Amaratunga, Nanowires for energy generation, *Nanotechnology* 23 (19) (2012) 194002. doi:10.1088/0957-4484/23/19/194002.
URL <http://stacks.iop.org/0957-4484/23/i=19/a=194002?key=crossref.ecb5490f8237161e61b0dc8c7530f68b>

- [40] N. G. Cho, I.-D. Kim, NO₂ gas sensing properties of amorphous InGaZnO₄ submicron-tubes prepared by polymeric fiber templating route, *Sensors and Actuators B: Chemical* 160 (1) (2011) 499–504. doi:10.1016/j.snb.2011.08.017.
URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400511007404> <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2011.08.017>
- [41] C. Seitz, G. Beck, J. Hennemann, C. Kandzia, K. P. Hering, A. Polity, P. J. Klar, A. Paul, T. Wagner, S. Russ, B. M. Smarsly, H₂S dosimeter with controllable percolation threshold based on semi-conducting copper oxide thin films, *J. Sens. Sens. Syst.* 6 (2017) 163–170. doi:10.5194/jsss-6-163-2017.
URL www.zenodo.org
- [42] P. Cop, S. Kitano, K. Niinuma, B. M. Smarsly, H. Kozuka, In-plane stress development in mesoporous thin films, *Nanoscale* 10 (15) (2018) 7002–7015. doi:10.1039/c8nr00793d.
- [43] R. Ostermann, R. Zieba, M. Rudolph, D. Schlettwein, B. M. Smarsly, Electrospun antimony doped tin oxide (ATO) nanofibers as a versatile conducting matrix, *Chemical Communications* 47 (44) (2011) 12119. doi:10.1039/c1cc13724g.
URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22003493>
- [44] S. Pandey, K. Kim, K. Tang, A review of sensor-based methods for monitoring hydrogen sulfide, *Trends Anal. Chem.* 32 (2012) 87–99.
- [45] C. Schultealbert, T. Baur, A. Schütze, S. Böttcher, T. Sauerwald, A novel approach towards calibrated measurement of trace gases using metal oxide semiconductor sensors, *Sensors & Actuators: B. Chemical* 239 (2017) 390–396. doi:10.1016/j.snb.2016.08.002.
URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2016.08.002>
- [46] M. Bastuck, A. Schütze, T. Sauerwald, A new approach to self-monitoring of amperometric oxygen sensors, *Sensors and Actuators, B: Chemical* 214 (2015) 218–224. doi:10.1016/j.snb.2015.02.116.
URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2015.02.116>
- [47] M. Leidinger, J. Huotari, T. Sauerwald, J. Lappalainen, A. Schütze, Selective detection of naphthalene with nanostructured WO₃ gas sensors prepared by pulsed laser deposition, *Journal of Sensors and Sensor*

- Systems 5 (1) (2016) 147–156. doi:10.5194/jsss-5-147-2016.
URL <http://www.j-sens-sens-syst.net/5/147/2016/>
- [48] Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, G. Yang, H. Huang, F. Nie, C. Liu, S. Yang, CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications, *Progress in Materials Science* 60 (1) (2014) 208–237. doi:10.1016/j.pmatsci.2013.09.003.
URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.09.003>
- [49] M. A. Kozhushner, V. L. Bodneva, T. V. Belysheva, G. N. Gerasimov, V. F. Gromov, M. I. Ikim, Y. Paltiel, E. Y. Spiridonova, L. I. Trakhtenberg, Sensory properties of oxide films with high concentrations of conduction electrons, *Russian Journal of Physical Chemistry A* 91 (3) (2017) 572–576. doi:10.1134/S0036024417030153.
URL <http://link.springer.com/10.1134/S0036024417030153>
- [50] C. Yang, X. Cao, S. Wang, L. Zhang, F. Xiao, X. Su, J. Wang, Complex-directed hybridization of CuO / ZnO nanostructures and their gas sensing and photocatalytic properties, *Ceramics International* 41 (2015) 1749–1756. doi:10.1016/j.ceramint.2014.09.120.
URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.09.120>
- [51] T. Wagner, S. Haffer, C. Weinberger, D. Klaus, M. Tiemann, Mesoporous materials as gas sensors, *Chem. Soc. Rev.* 42 (9) (2013) 4036–4053. doi:10.1039/C2CS35379B.
URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=C2CS35379B>
- [52] T. Xu, N. Scafa, L.-P. Xu, S. Zhou, K. Abdullah Al-Ghanem, S. Mahboob, B. Fugetsu, X. Zhang, Electrochemical hydrogen sulfide biosensors, *The Analyst* 141 (4) (2016) 1185–1195. doi:10.1039/C5AN02208H.
URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5AN02208H>
- [53] D. Kohl, Function and applications of gas sensors, *Journal of Physics D: Applied Physics* 34 (19) (2001) R125–R149. doi:10.1088/0022-3727/34/19/201.
- [54] A. Varga, Z. Bozóki, M. Szakáll, G. Szabó, Photoacoustic system for on-line process monitoring of hydrogen sulfide (H₂S) concentration in natural gas streams, *Applied Physics B: Lasers and Optics* 85 (2-3) (2006) 315–321. doi:10.1007/s00340-006-2388-6.

- [55] S. M. Rosolina, T. S. Carpenter, Z. L. Xue, Bismuth-Based, Disposable Sensor for the Detection of Hydrogen Sulfide Gas, *Analytical Chemistry* 88 (3) (2016) 1553–1558. doi:10.1021/acs.analchem.5b04489.
- [56] H. Ibach, H. Lüth, 12. Halbleiter, in: *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen*, Springer-Lehrbuch, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2009. doi:10.1007/978-3-540-85795-2. URL <http://link.springer.com/10.1007/978-3-540-85795-2>
- [57] W. Demtröder, 14. Halbleiter, in: *Experimentalphysik3 Atome, Moleküle und Festkörper*, 3rd Edition, Springer Berlin Heidelberg, Kaiserslautern, 2005, pp. 455–474.
- [58] N. Barsan, C. Simion, T. Heine, S. Pokhrel, U. Weimar, Modeling of sensing and transduction for p-type semiconducting metal oxide based gas sensors, *Journal of Electroceramics* 25 (1) (2010) 11–19. doi:10.1007/s10832-009-9583-x.
- [59] H. Ibach, H. Lüth, 9. Bewegung von Ladungsträgern und Transportphänomene, in: *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin Heidelberg, 2009.
- [60] A. Bejaoui, J. Guerin, J. A. Zapien, K. Aguir, Theoretical and experimental study of the response of CuO gas sensor under ozone, *Sensors and Actuators, B: Chemical* 190 (2014) 8–15. doi:10.1016/j.snb.2013.06.084. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2013.06.084>
- [61] N. Yamazoe, K. Shimano, New perspectives of gas sensor technology, *Sensors and Actuators, B: Chemical* 138 (1) (2009) 100–107. doi:10.1016/j.snb.2009.01.023.
- [62] I. Marr, A. Groß, R. Moos, Overview on conductometric solid-state gas dosimeters, *Journal of Sensors and Sensor Systems* 3 (1) (2014) 29–46. doi:10.5194/jsss-3-29-2014. URL <http://www.j-sens-sens-syst.net/3/29/2014/jsss-3-29-2014.html>
- [63] N. Yamazoe, J. Tamaki, N. Miura, Role of hetero-junctions in oxide semiconductor gas sensors, *Materials Science and Engineering: B* 41 (1996) 178–181. doi:10.1016/S0921-5107(96)01648-0.
- [64] D. R. Miller, S. A. Akbar, P. A. Morris, Nanoscale metal oxide-based heterojunctions for gas sensing: A review, *Sensors and Actuators, B:*

Chemical 204 (2014) 250–272. doi:10.1016/j.snb.2014.07.074.
URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2014.07.074>

- [65] A. Geupel, D. Schönauer, U. Röder-Roith, D. J. Kubinski, S. Mulla, T. H. Ballinger, H. Y. Chen, J. H. Visser, R. Moos, Integrating nitrogen oxide sensor: A novel concept for measuring low concentrations in the exhaust gas, *Sensors and Actuators, B: Chemical* 145 (2) (2010) 756–761. doi:10.1016/j.snb.2010.01.036.
- [66] A. Groß, D. Hanft, G. Beulertz, I. Marr, D. J. Kubinski, J. H. Visser, R. Moos, The effect of SO₂ on the sensitive layer of a NO_x dosimeter, *Sensors and Actuators, B: Chemical* 187 (x) (2013) 153–161. doi:10.1016/j.snb.2012.10.039.
URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2012.10.039>
- [67] A. Bunde, J. W. Kantelhardt, Diffusion and conduction in percolation systems, in: P. Heitjans, J. Kärger (Eds.), *Diffusion in Condensed Matter: Methods, Materials, Models*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2005, pp. 895–914. doi:10.1007/3-540-30970-5.
- [68] D. Stauffer, A. Amnon, *Perkolationstheorie: Eine Einführung*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1995.
- [69] T. Sauerwald, S. Russ, Percolation Effects in Metal Oxide Gas Sensors and Related Systems, in: *Gas Sensing Fundamentals*, Springer-Verlag, 2013. doi:10.1007/5346_2013_53.
- [70] J. Draeger, S. Russ, T. Sauerwald, C.-D. Kohl, A. Bunde, Percolation transition in the gas-induced conductance of nanograin metal oxide films with defects, *Journal of Applied Physics* 113 (22) (2013) 223701. doi:10.1063/1.4809572.
- [71] J. Hennemann, C.-D. Kohl, B. Smarsly, T. Sauerwald, J.-m. Teissier, S. Russ, T. Wagner, CuO Thin Films for the Detection of H₂S Doses - Investigation and Application, *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science* 212 (6) (2015) 1281–1288.
- [72] S. Russ, Percolation model for a selective response of the resistance of composite semiconducting np- systems with respect to reducing gases, *Physical Review E* 90 (2) (2014) 022141. doi:10.1103/PhysRevE.90.022141.
URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.90.022141>

- [73] T. Wagner, Mündliche Mitteilung: Bestimmung der korrekten Perkolationszeit (2018).
- [74] S. P. Sharma, Reaction of copper and copper oxide with H₂S, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1) (1980) 21–26. doi:10.1149/1.2129622.
URL <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.2129622>
- [75] J. Tamaki, M. Tomoki, N. Miura, N. Yamazoe, CuO - SnO₂ element for highly sensitive and selective detection of H₂S, *Sensors & Actuators: B.* 9 (1992) 197–203.
- [76] S. Virji, J. Fowler, C. Baker, J. Huang, R. Kaner, B. Weiller, Polyaniline Nanofiber Composites with Metal Salts: Chemical Sensors for Hydrogen Sulfide, *SMall* 1 (6) (2005) 624–627.
- [77] S. Russ, Percolation model for a selective response of the resistance of composite semiconducting np-systems towards reducing gases, *Physical Review E* 1 (2014) 8–11. arXiv:arXiv:1308.6442v1, doi:10.1103/PhysRevE.90.022141.
URL <http://arxiv.org/abs/1308.6442>
- [78] J. Kneer, J. Woellenstein, S. Palzer, Specific, trace gas induced phase transition in copper(II)oxide for highly selective gas sensing, *Applied Physics Letters* 105 (7) (2014) 073509. doi:10.1063/1.4893736.
URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/105/7/10.1063/1.4893736>
- [79] J. Kneer, S. Knobelspies, B. Bierer, J. Woellenstein, S. Palzer, New method to selectively determine hydrogen sulfide concentrations using CuO layers, *Sensors and Actuators, B: Chemical* 222 (2016) 625–631. doi:10.1016/j.snb.2015.08.071.
URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2015.08.071>
- [80] D. Meschede, Elektromagnetismus: Ladungen und Ströme, in: *Gerthsen Physik*, 2006, pp. 293–271.
- [81] A. A. Ramadan, R. D. Gould, A. Ashour, On the Van der Pauw method of resistivity measurements, *Thin Solid Films* 239 (2) (1994) 272–275. doi:10.1016/0040-6090(94)90863-X.
- [82] L. J. van der Pauw, A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape (1958). arXiv:arXiv:1011.1669v3, doi:537.723.1:53.081.7+538.632:083.9.
URL <http://www.mendeley.com/research/method-measuring-resistivity-hall-coefficient>

- [83] W. Demtröder, Experimentelle Methoden der Atom- und Molekülphysik, in: Experimentalphysik3 Atome, Moleküle und Festkörper, 3rd Edition, Springer Berlin Heidelberg, Kaiserslautern, 2005, Ch. Experiment, pp. 339–375.
- [84] C. V. Raman, K. S. Krishnan, A new class of spectra due to secondary radiation Part I, Indian Journal of Physics 2 (1928) 399–419.
- [85] P. Y. Yu, M. Cardona, Photoelectron Spectroscopy, in: Fundamentals of Semiconductors, 3rd Edition, Springer International Publishing, Berlin, Heidelberg, New York, 2005, Ch. Photoelect, pp. 427–468.
- [86] M. Fleischmann, P. J. Hendra, a. J. McQuillan, Raman spectra from electrode surfaces, J. Chem.Soc, Chem. Commun. (80) (1973) 80–81. doi:10.1039/c39730000080.
URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=c39730000080>
- [87] W. Kiefer, Recent Advances in linear and nonlinear Raman spectroscopy I, Journal of Raman Spectroscopy 38 (April) (2007) 1538–1553. arXiv:arXiv:1011.1669v3, doi:10.1002/jrs.
URL <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.1902>
- [88] B. Minceva-Sukarova, M. Najdoski, I. Grozdanov, C. Chunnillall, Raman spectra of thin solid films of some metal sulfides, Journal of Molecular Structure 410-411 (96) (1997) 267–270. doi:10.1016/S0022-2860(96)09713-X.
URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002228609609713X>
- [89] M. Pal, N. R. Mathews, E. Sanchez-Mora, U. Pal, F. Paraguay-Delgado, X. Mathew, Synthesis of CuS nanoparticles by a wet chemical route and their photocatalytic activity, Journal of Nanoparticle Research 17 (7) (2015) 1–12. doi:10.1007/s11051-015-3103-5.
- [90] J. Tauc, R. Grigorovici, a. Vancu, Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium, Physica Status Solidi (B) 15 (2) (1966) 627–637. doi:10.1002/pssb.19660150224.
URL <http://doi.wiley.com/10.1002/pssb.19660150224>
- [91] H. Ibach, H. Lüth, 11. Dielektrische Eigenschaften der Materie, in: Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen, Springer Berlin Heidelberg, Berlin Heidelberg, 2009.

- [92] D. Meschede, 10. Wellenoptik, in: Gerthsen Physik, 23rd Edition, Springer Berlin Heidelberg, Bonn, 2006, pp. 519–566.
- [93] W. Demtröder, Vielstrahlinterferenz, in: Laserspektroskopie, 5th Edition, Springer Berlin Heidelberg New York, Kaiserslautern, 2007, Ch. 4. Experim.
- [94] I. An, H. Arwin, C. Chen, R. W. Collins, A. S. Ferlauto, J. N. Hilfiker, J. Humlicek, E. A. Irene, J. Gerald E. Jellison, J. Lee, F. A. Modine, A. Röseler, M. Schubert, H. G. Tompkins, J. A. Zapien, Handbook of Ellipsometry, 2005. arXiv:arXiv:1011.1669v3, doi:10.1007/3-540-27488-X.
URL <http://link.springer.com/10.1007/3-540-27488-X>
- [95] G. E. J. Jellison, Ellipsometry Data Analysis: a Tutorial (2000).
- [96] W. Demtröder, Bestimmung der Atommassen: Massenspektrometer, in: Experimentalphysik3 Atome, Moleküle und Festkörper, 3rd Edition, Springer Berlin Heidelberg New York, Kaiserslautern, 2005, Ch. Entwicklun, pp. 46–58.
- [97] D. Meschede, 18.1.2 Massendefekt, Isotopie und Massenspektroskopie, in: Gerthsen Physik, 23rd Edition, Springer Berlin Heidelberg, Bonn, 2006, Ch. Kerne und, pp. 971–973.
- [98] G. Moretti, Auger parameter and Wagner plot in the characterization of chemical states by X-ray photoelectron spectroscopy: a review, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 95 (2-3) (1998) 95–144. doi:10.1016/S0368-2048(98)00249-7.
URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0368204898002497>
- [99] S. K. Chawla, N. Sankarraman, J. H. Payer, Diagnostic spectra for XPS analysis of CuOSH compounds, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 61 (1) (1992) 1–18. doi:10.1016/0368-2048(92)80047-C.
- [100] A. Galtayries, J. Bonnelle, Xps and Iss Studies on the Interaction of H2S with Polycrystalline Cu, Cu2o and Cuo Surfaces, Surface and Interface Analysis 23 (3) (1995) 171–179. doi:10.1002/sia.740230308.
- [101] T. Fischer, XPS Reference Table Of Elements.
URL <https://xpssimplified.com/periodictable.php>

- [102] G. Panzner, B. Egert, H. P. Schmidt, The stability of CuO and Cu₂O surfaces during argon sputtering studied by XPS and AES, *Surface Science* 151 (2-3) (1985) 400–408. doi:10.1016/0039-6028(85)90383-8.
- [103] A. Portz, Analyse von Cu₂O und CuO mittels XPS, Tech. rep., 1. Physikalisches Institut, Gießen (2011).
- [104] M. Einert, T. Weller, T. Leichtweiß, B. M. Smarsly, R. Marschall, T. Leichtweiss, B. M. Smarsly, R. Marschall, Electrospun CuO Nanofibers: Stable Nanostructures for Solar Water Splitting, *ChemPhotoChem* 1 (7) (2017) 326–340. doi:10.1002/cptc.201700050. URL <http://doi.wiley.com/10.1002/cptc.201700050>
- [105] P. Pedrosa, A. Ferreira, J. M. Cote, N. Martin, M. A. P. Yazdi, A. Billard, S. Lanceros-Mendez, F. Vaz, Influence of the sputtering pressure on the morphological features and electrical resistivity anisotropy of nanostructured titanium films, *Applied Surface Science* 420 (2017) 681–690. doi:10.1016/j.apsusc.2017.05.175. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.175>
- [106] B. Lacroix, V. Godinho, A. Fernández, The nanostructure of porous cobalt coatings deposited by magnetron sputtering in helium atmosphere, *Micron* 108 (December 2017) (2018) 49–54. doi:10.1016/j.micron.2018.02.004. URL <https://doi.org/10.1016/j.micron.2018.02.004>
- [107] R. J. Kobliska, S. A. Solin, Raman spectrum of wurtzite silicon, *Physical Review B* 8 (8) (1973) 3799–3802. doi:10.1103/PhysRevB.8.3799.
- [108] T. P. Nguyen, S. Lefrant, Raman spectra of silicon monoxide, *Solid State Communications* 57 (4) (1986) 235–236. doi:10.1016/0038-1098(86)90146-8.
- [109] Q. Li, W. Qiu, H. Tan, J. Guo, Y. Kang, Micro-Raman spectroscopy stress measurement method for porous silicon film, *Optics and Lasers in Engineering* 48 (11) (2010) 1119–1125. doi:10.1016/j.optlaseng.2009.12.020. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.optlaseng.2009.12.020>
- [110] H. Nozaki, K. Shibata, N. Ohhashi, Metallic hole conduction in CuS, *Journal of Solid State Chemistry* 91 (2) (1991) 306–311. doi:10.1016/0022-4596(91)90085-V.

- [111] A. B. F. Martinson, S. C. Riha, E. Thimsen, J. W. Elam, M. J. Pellin, Structural, optical, and electronic stability of copper sulfide thin films grown by atomic layer deposition, *Energy & Environmental Science* 6 (6) (2013) 1868. doi:10.1039/c3ee40371h.
URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ee40371h>
- [112] S. Amrehn, X. Wu, T. Wagner, Tungsten Oxide Photonic Crystals as Optical Transducer for Gas Sensing, *ACS Sensors* 3 (1) (2018) 191–199. doi:10.1021/acssensors.7b00845.
- [113] J. G. McMullin, J. T. Norton, On the Structure of Gold-silver-copper Alloys, *Metals Transactions* (1949) 46–48doi:10.1021/ic302047z.
- [114] C. Seitz, S. Werner, R. Marschall, B. M. Smarsly, Electrospun CuO Nanofibre Assemblies for H₂S Sensing, *Zeitschrift für physikalische Chemie*doi:https://doi.org/10.1515/zpch-2017-1097.
- [115] G. Beck, J. Hennemann, C. Wessel, B. M. Smarsly, C.-D. Kohl, T. Wagner, CuO-Infiltrated Electrospun Silica Nanofibers for H₂S Detection, in: *EnFi*, Paderborn, Germany, 2014.

Kapitel 7

Anhang

7.1 Publikationsliste

C. Seitz, S. Werner, R. Marschall, B. M. Smarsly, *Zeitschrift für Phys. Chemie* **2018**, DOI 10.1515/zpch-2017-1097.

C. Seitz, G. Beck, J. Hennemann, C. Kandzia, K. P. Hering, A. Polity, P. J. Klar, A. Paul, T. Wagner, S. Russ and B. M. Smarsly, *J. Sens. Sens. Syst.*, **2017**, DOI 10.5194/jsss-6-163-2017.

P. Dolcet, S. Diodati, F. Zorzi, P. Voepel, C. Seitz, B. M. Smarsly, S. Mascotto, F. Nestola and S. Gross, *Green Chemistry*, **2018**, 26, DOI 10.1039/C8GC00086G

P. Voepel, C. Seitz, J. M. Waack, S. Zahn, T. Leichtweiß, A. Zaichenko, D. Mollenhauer, H. Amenitsch, M. Voggenreiter, S. Polarz and B. M. Smarsly, *Cryst. Growth Des.* **2017**, DOI 10.1021/acs.cgd.7b01231.

D. Kuzmicz, S. Prescher, F. Polzer, S. Soll, C. Seitz, M. Antonietti and J. Yuan, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2014**, 53, 1062–1066, DOI 10.1002/anie.201307459

Konferenzbeiträge

C. Seitz, G. Beck, J. Hennemann, C. Kandzia, P. Hering, A. Polity, A. Paul, T. Wagner, S. Russ, B. M. Smarsly: „H₂S-Dosimeter mit einstellbarer Schaltschwelle auf Basis von Kupferoxid Halbleiterschichten“, in *18. Fachtagung Sensoren Und Messsyst.*, **2016**. (Vortrag)

C. Seitz, B. M. Smarsly: „Sol-gel derived Amorphous Transparent Conductive Oxides with mesoporous structure as flexible electrodes“, in *28. Dtsch. Zeolith-Tagung*, Gießen, **2016**. (Posterpräsentation)

C. Seitz, T. von Graberg, S. Sallard, B. M. Smarsly: „Polymerization of Poly(aniline) in Mesoporous ITO Films with Optimized Porosity“, in *5th Int. Symp. Transparent Conduct. Mater.*, **2014**. (Posterpräsentation)

C. Seitz, T. v. Graberg, S. Sallard and B. Smarsly: „Mesoporous ITO: On the Influence of Mesostructure on Electrical and Electrochemical Properties in Tin-doped Indium Oxide (ITO) Thin Films“, in *24. Dtsch. Zeolith-Tagung, Magdeburg*, **2012**. (Posterpräsentation)

Sonstige

P. Voepel, C. Seitz, B. M. Smarsly, „Hybrid nanostructures of inorganic nanoparticles and carbon fibers“, <http://www.beilstein.tv/video/conductive-textiles-of-hard-matter-by-electrospinning-hybrid-nanostructures-of-inorganic-nanoparticles-and-carbon-fibers/>, **2015** (Video-Tutorial)

7.2 Neuer Messaufbau

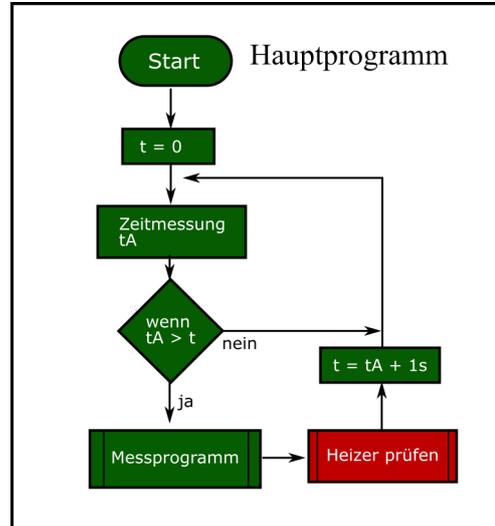


Abbildung 7.1: Flussdiagramm des Hauptprogramms des neuen Messaufbaus für perkolations-basierte H₂S-Detektion.

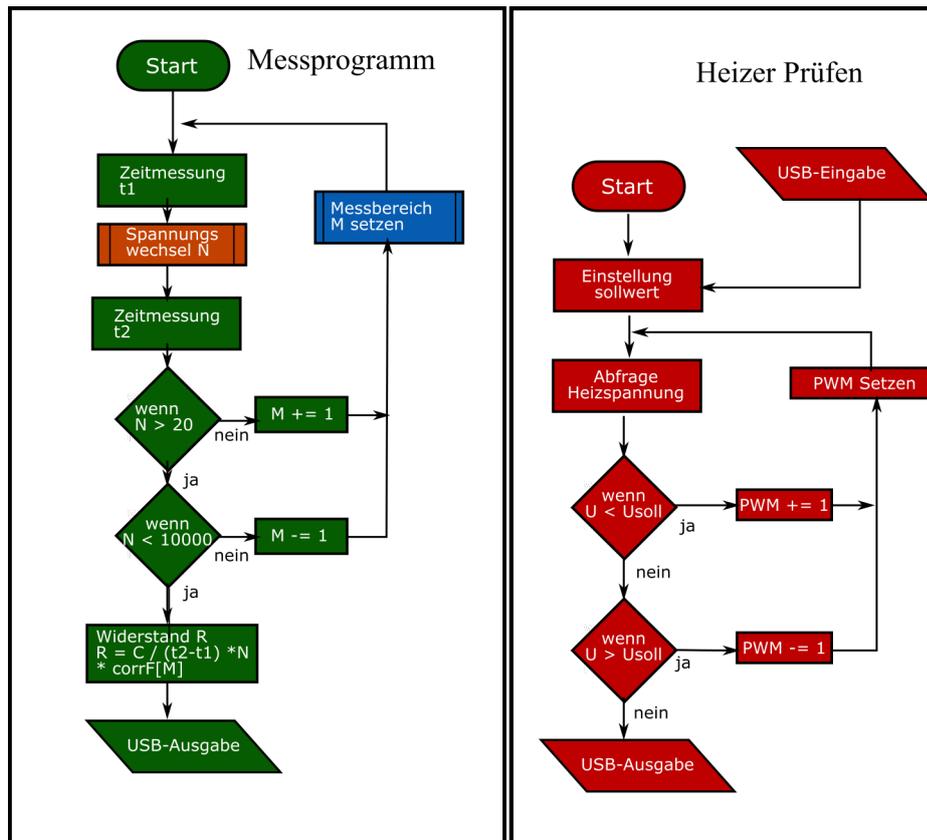


Abbildung 7.2: Flussdiagramm des ersten und zweiten Unterprogramms des neuen Messaufbaus für perkulations-basierte H₂S-Detektion.

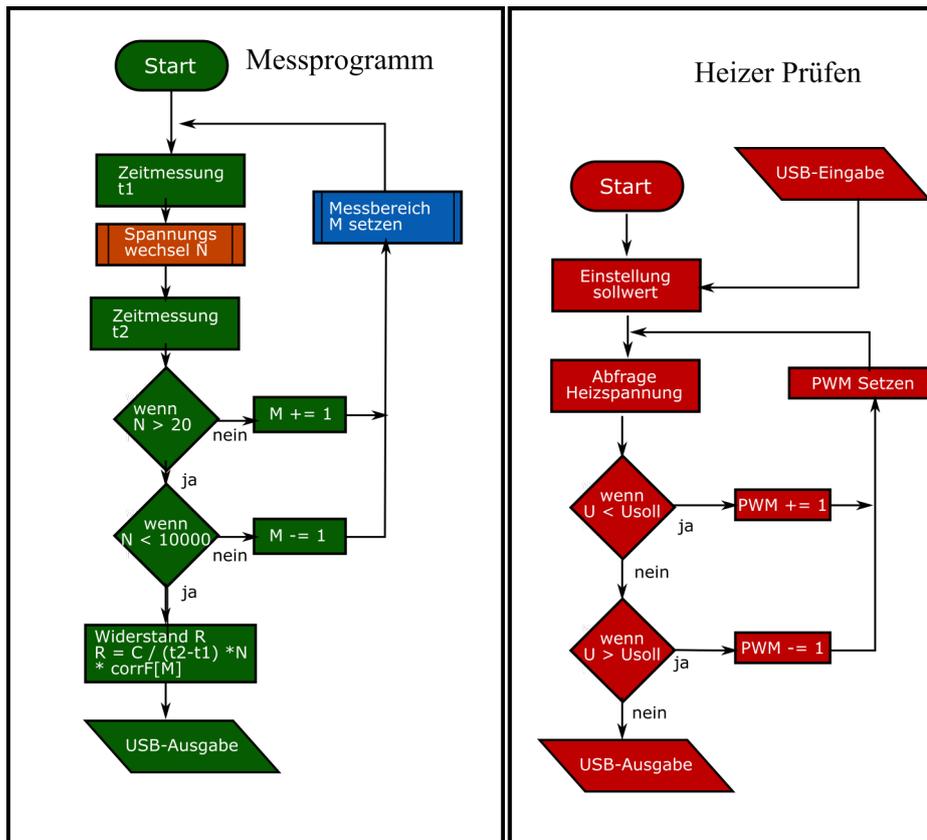


Abbildung 7.3: Flussdiagramm des dritten und vierten Unterprogramms des neuen Messaufbaus für perkulations-basierte H₂S-Detektion.

7.3 Neue MFC-Controller

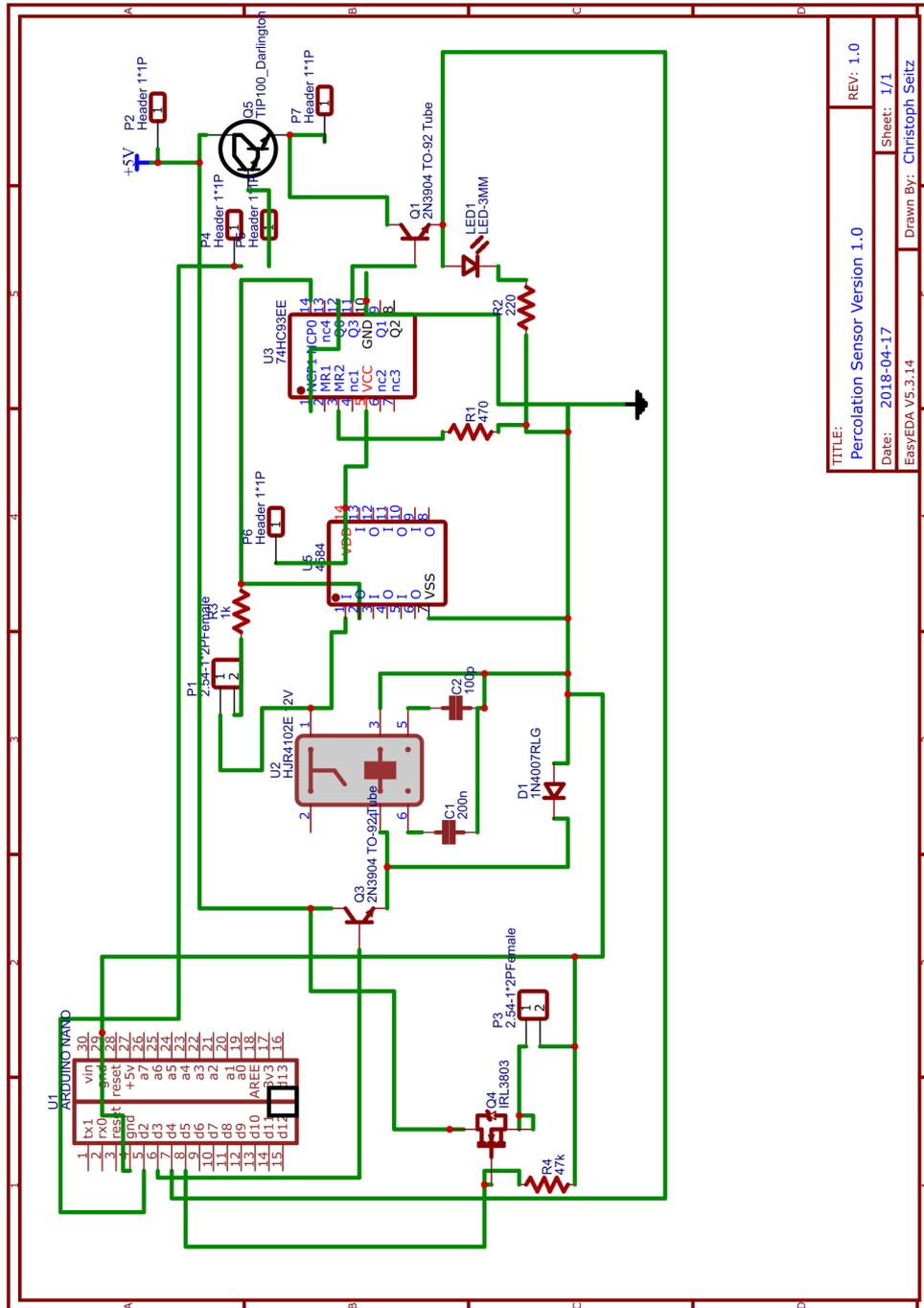


Abbildung 7.4: Schaltplan des neuen Messaufbaus für perkulations-basierte H₂S-Detektion.

7.4 Arduino-Temperaturlogger

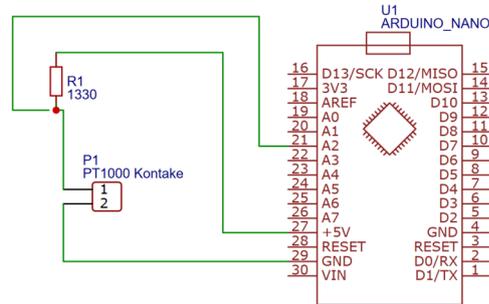
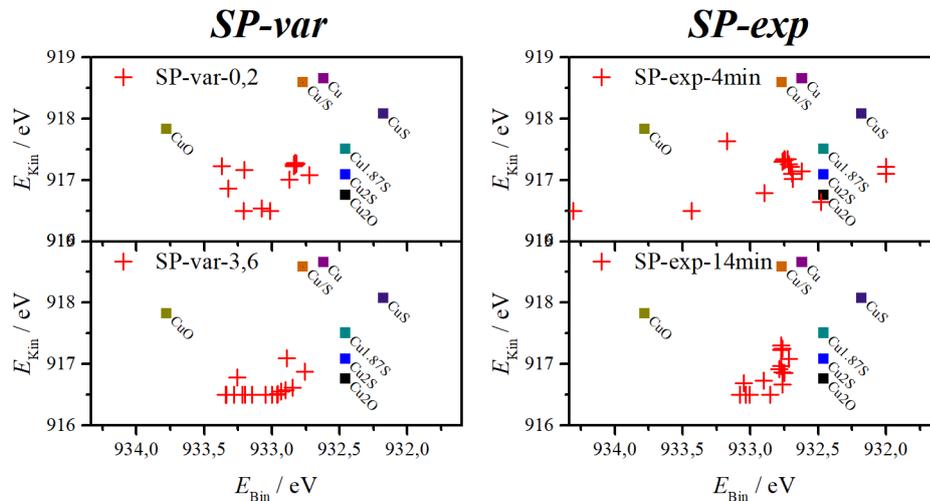


Abbildung 7.6: Schaltplan des Arduino-basierten Temperaturloggers.

7.5 Zusätzliche Abbildungen

Abbildung 7.7: Wagner-Plots der synthetisierten (*SP-var*, links) bzw. exponierten (*SP-exp*, rechts) nach H_2S -Flussraten von 0,2 und 3,6 sccm bzw. nach Exposition in H_2S -Atmosphäre für 4 und 14 min.

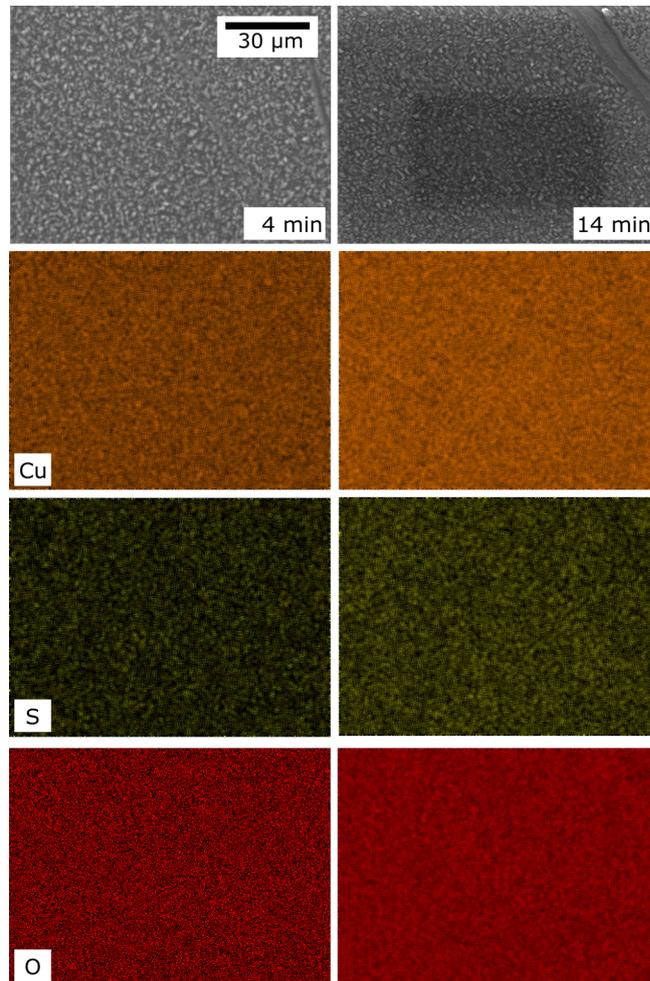


Abbildung 7.8: Elementverteilungen von Cu, S und O der EDX-Messung nach 4 min (linke Spalte) bzw. 14 min (rechte Spalte) H₂S-Exposition.

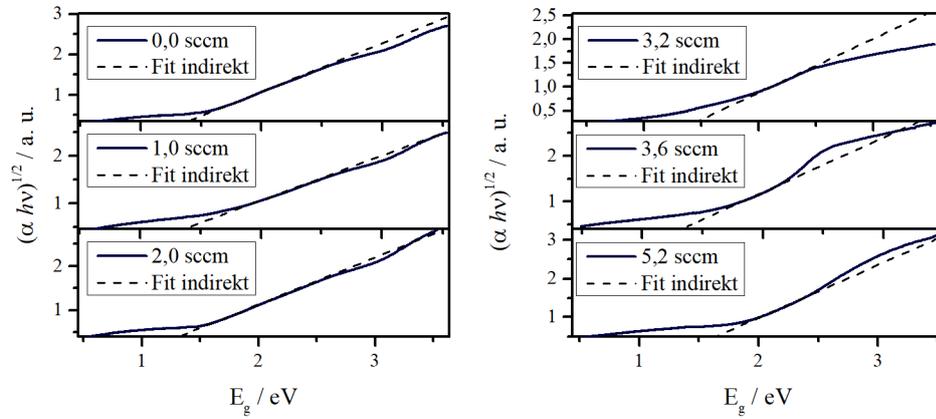


Abbildung 7.9: Tauc-Plots der Bestimmung der indirekten Bandlücken der Probenreihe *SP-var*.

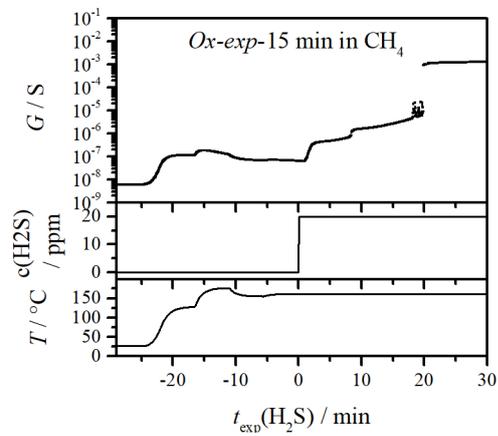


Abbildung 7.10: Leitwertmessung der Probe *Ox-exp-15 min* in CH_4 (exponiert unter Methan-Atmosphäre).