

Perkolationseffekte in Kupferoxiden

Inauguraldissertation zur Erlangung des Doktorgrades

- Dr. rer. nat. -

des Fachbereichs 07

Mathematik, Informatik, Physik und Geographie der

Justus-Liebig-Universität Gießen

vorgelegt von

Jörg Hennemann

aus Rodheim

Institut für Angewandte Physik

der Justus-Liebig-Universität Gießen

November 2014

Diese Dissertation ist in der Zeit von Oktober 2010 bis November 2014 am Institut für Angewandte Physik in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Claus-Dieter Kohl und im Physikalisch-Chemischen Institut in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Bernd Smarsly angefertigt worden. Die Ergebnisse und die Diskussion basieren auf den in der Publikationsliste angegebenen Arbeiten.

Dekan: Prof. Dr. Peter Jens Klar
1. Berichterstatter: Prof. Dr. Claus-Dieter Kohl
2. Berichterstatter: Prof. Dr. Bernd Smarsly

Tag der mündlichen Prüfung: 09.01.2015

Prüfer: Prof. Dr. Claus-Dieter Kohl
Prof. Dr. Bernd Smarsly
PD. Dr. Stefanie Russ
Prof. Dr. Andreas Schütze

Inhaltsverzeichnis

Abstract	- 4 -
Zusammenfassung.....	- 5 -
Einleitung.....	- 6 -
Physikalische Grundlagen.....	- 7 -
Experimentell – Präparatives	- 29 -
Experimentell – Apparatives	- 52 -
Ergebnisse	- 60 -
Diskussion.....	- 94 -
Modellvorstellung	- 114 -
Publikationsliste	- 115 -
Literaturverzeichnis.....	- 116 -
Abbildungsverzeichnis.....	- 126 -
Tabellenverzeichnis.....	- 129 -
Stichwortverzeichnis	- 130 -
Danksagung	- 134 -
Versicherung	- 136 -

Abstract

This work investigates the reactions of three different semiconducting copper oxides (CuO , Cu_4O_3 and Cu_2O) with gaseous hydrogen sulfide (H_2S) to metallic conducting covellite (CuS). Therefore, samples were prepared by thermal oxidation of copper thin films, sputter deposition, electrospinning and impregnation of silica-nanofibers. Depending on the time of H_2S gas exposure at 160°C - 180°C the conductance shows regimes with different kinetics. These regimes are dominated by chemical reactivity, percolation effects or diffusion. According to sample characteristics these regimes can appear as separated or superimposed. The interpretation of the observed conductance behavior is based on supplementary information from SEM-images, EDX-analysis, Raman spectroscopy, XPS-analysis, and ToF-SIMS results.

Measurements at different H_2S concentrations show a dosimeter type behavior of the samples. Whereas the thin films and the sputter samples are limited to a single use as H_2S gas dosimeter the CuO -nanofibers can be regenerated at 350°C and multiply used for dose measurements. Quasi-continuous measurements can be realised by CuO -/silica nanofibers.

Finally a model is derived describing the observed conductance behavior of the copper oxides under hydrogen sulfide exposure considering also the effects caused by the applied preparations.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Reaktion von drei verschiedenen halbleitenden Kupferoxiden (CuO , Cu_4O_3 und Cu_2O) mit gasförmigen Schwefelwasserstoff (H_2S) zu metallisch leitendem Covellin (CuS) untersucht. Dazu sind Proben mittels thermischer Oxidation von Kupfer-Dünnschichten, Sputterdeposition, Elektrosponning und Imprägnierung von Silica-Nanofasern hergestellt worden. Während des Angebotes von gasförmigen H_2S bei 160°C bis 180°C Probertemperatur weist der elektrische Leitwert in Abhängigkeit von der Zeit Bereiche mit unterschiedlicher Kinetik auf. Diese sind jeweils durch chemische Reaktivität, Perkolation und Diffusion dominiert. Die Bereiche können je nach Probe durch Zwischenregionen separiert sein oder sich überlagern. Neben der Messung des elektrischen Leitwertes werden die Proben durch REM-Aufnahmen, EDX-Analysen, Raman Spektroskopie, XPS-Analysen, ToF-SIMS Untersuchungen und Datenanalysen des elektrischen Leitwertverhaltens charakterisiert.

Messungen mit unterschiedlichen H_2S -Konzentrationen deuten bei den Proben auf ein Dosimeter Verhalten hin. Während die Dünnschicht- und Schicht-Proben eine Eignung als Einweg H_2S -Gasdosimeter aufweisen, können die CuO -Nanofasern bei 350°C regeneriert und danach für weitere Messungen wieder verwendet werden. Mit den CuO -/Silica-Nanofasern sind auch quasi-kontinuierliche H_2S -Messungen möglich.

Für das Leitwertverhalten der Kupferoxide bei Angebot von Schwefelwasserstoff wird abschließend ein Modell entwickelt, das die unterschiedlichen Präparationsweisen berücksichtigt.

Einleitung

Perkolation spielt in vielen technischen Bereichen eine wichtige Rolle [Sta 95] [Sau 13-2]. Die Perkolationstheorie geht auf Flory und Stockmayer zurück, die mit ihr Polymerisationsprozesse beschreiben [Sta 95]. Heute wird sie unter anderem zur Beschreibung des Verhaltens von Ionenleitern [Bun 05] oder des Leitwertverlaufes beim Aufdampfen von Metallen verwendet [Lia 76] [Che 89] [Wag 08]. Die Anwendungen der Perkolation sind weit gestreut. Sie wird beispielsweise bei reversiblen Polymersicherungen [She 83] und der Detektion von Ruß oder Gasen genutzt [Mar 14].

Im Bereich der Gasetektion wird beispielsweise das Leitwertverhalten von einem Gassensor aus n- und p-leitendem Titanoxid (TiO_2) von Savage et al. durch die Entwicklung eines speziellen Perkulationsmodells erklärt [Sav 01]. Dies ist später von Russ simuliert worden [Rus 14-1]. Bei Ga_2O_3 Sensoren werden Perkolationseffekte als Ursache für das Sensitivitätsverhalten in Abhängigkeit von der angebotenen Wasserstoffgaskonzentration vermutet [Koh 01]. Dankert und Pundt [Dan 02], sowie Lith et al. [Lith 07] arbeiten in ihren Veröffentlichungen an der Idee der induzierten Perkolation von diskontinuierlichen Palladiumfilmen. Sie nutzen die Volumenausdehnung von Palladiumclustern durch die Absorption von Wasserstoff aus. Ein ähnliches Verhalten beobachtet Fremerey et al. bei der Überwachung von Nickel-Katalysatoren unter einem Angebot von Schwefelwasserstoffgas (H_2S) [Fre 12] [Mar 14].

Schwefelwasserstoffgas (H_2S) entsteht beispielsweise bei der Produktion von Biogas und ist gefährlich für Mensch und Umwelt [Wel 00] [Pip 09]. Auch technische Anlagen können durch H_2S beschädigt werden [Pip 09] [Sch 03]. Aufgrund seiner korrosiven Wirkung sind in der Vergangenheit mehrere Untersuchungen zur Reaktion mit Kupfer und dessen Oxiden durchgeführt worden [Sha 80] [Gal 95] [Lar 02]. Gerade Kupfer(II)oxid (CuO) findet wegen seiner besonderen Reaktionseigenschaften mit H_2S seit mehr als 20 Jahren im Bereich der Halbleitersensorik Beachtung [Tam 92].

In den letzten Jahren sind einige Arbeiten veröffentlicht worden, in denen ausschließlich CuO für die Gasetektion erforscht wird. Dabei finden unter anderem Untersuchungen an CuO -Dünnschichten [Ram 10], Nanoblättchen [Zha 10] und Nanodrähten [Ste 13-1] statt. Bei Betriebstemperaturen unterhalb von 200°C wandeln sich die halbleitenden CuO -Sensoren bei einem H_2S -Angebot zu metallisch-leitfähigem Kupfer(II)sulfid (CuS) um [Che 08] [Ram 10] [Ste 13-1].

Der daraus resultierende Leitwertanstieg von mehreren Größenordnungen ist in einigen Arbeiten [Hen 12-1] [Hen 12-2] [Hen 12-3] [Sau 13-1] [Sau 13-2] [Hen 14-1] [Hen 14-2] [Bec 14] und dieser Dissertation, in Bezug auf Perkolationseffekte, chemische Reaktionen, Diffusion sowie einer Überlagerung dieser Mechanismen genauer untersucht worden. Dabei zeigt sich, dass die Präparation der Proben einen Einfluss darauf hat, wie deutlich die einzelnen Mechanismen sichtbar werden. Abschließend wird auch ein Modell vorgeschlagen.

Physikalische Grundlagen

Inhalt:

Halbleitersensoren

Elektrische Leitfähigkeit im Kristallvolumen

Oberflächenleitfähigkeit

Adsorptionsmechanismen

Kupfer(II)oxid (CuO) in der Halbleitersensorik

Gasdosimeter

Reaktionen zwischen H₂S und Kupferoxiden

Eignung von Kupferoxid für die H₂S-Detektion

Oberflächenreaktionen

Bulkreaktionen

Perkolation

Grundlagen der Perkolationstheorie

Leitfähigkeit

Bestimmung und Abweichungen des kritischen Exponenten μ

Perkolationseffekte in der Gassensorik

Diffusionsprozesse

Zweites Fick'sches Gesetz und parabolische Ratengleichung

Diffusion im Kupfersulfid-/Kupferoxid-System

Halbleitergassensoren

In den 1950er Jahren haben Garrett, Brattain [Gar 55] und Heiland [Hei 57] entdeckt, dass sich der elektrische Widerstand von halbleitenden Metalloxidoberflächen durch die Adsorption von Gasen signifikant verändert.

Seither werden in der Forschung viele Metalloxidverbindungen als Material für Halbleitergassensoren untersucht [Koh 01]. Hauptsächlich sind dies n-leitende Materialien. Dazu zählen beispielsweise Zinnoxid (SnO_2), Zinkoxid (ZnO) [Hei 81], Wolframoxid (WO_3) [Pac 13] oder Indiumoxid (In_2O_3) [Wag 13-2]. Seltener werden p-leitende Materialien untersucht. Hier sind unter anderem Chromoxid (Cr_2O_3) [Pok 08], Kobaltoxid (Co_3O_4) [Wöl 03] oder Kupfer(II)oxid (CuO) [Li 08] zu nennen. Bei n-leitenden Materialien führen reduzierende Gase wie Kohlenmonoxid (CO), Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) oder Schwefelwasserstoff (H_2S) zu einem Widerstandsabfall [Koh 89]. Oxidierende Gase, wie beispielsweise Ozon (O_3), führen hingegen zu einem Widerstandsanstieg [Wag 11]. Im Fall von p-leitenden Materialien ist dies umgekehrt [Bar 10]. Bei Angebot eines oxidierenden Gases wie Wasserstoffperoxid (H_2O_2) verzeichnen sie einen Widerstandsabfall [Hen 13] und bei einem reduzierenden Gas wie Wasserstoff (H_2) einen Widerstandsanstieg [Hoa 10]. Die Anwendungen dieser Sensoren sind breit gefächert. Neben der klassischen Branderkennung [Koh 01] beschäftigt sich die Forschung heute unter anderem auch mit der Detektion von Pheromonen [Weh 13-2] oder Volatilen [Kan 05].

Die Sensitivität ist eine wichtige Größe bei Sensoren. Bei Halbleitergassensoren ist dies die Zu- oder Abnahme des elektrischen Widerstandes unter Gasangebot gegenüber dem Widerstandswert ohne Gasangebot. Eine Methode die Sensitivität gegenüber bestimmten Gasen zu erhöhen ist beispielsweise die Dotierung der Metalloxide werden [Yam 83]. Dazu kommen häufig Edelmetalle wie Palladium oder Platin zum Einsatz [Yam 91]. Eine andere Möglichkeit zur Erhöhung der Sensitivität ist die Vergrößerung der sensitiven Oberfläche [Wag 06]. Dies kann auch durch Nanocasting der Metalloxide erreicht werden. Mit dieser Methode können Metalloxidpulver mit einer Oberfläche von über 100 m^2 pro Gramm hergestellt werden. Diese hohen Oberflächen haben zusätzlich den Vorteil, dass sich auch die Reaktions- und Erholungszeiten des Sensors verkürzen können [Wag 13-1].

Eine weitere wichtige Größe ist die Selektivität des Sensors gegenüber anderen Gasen. Diese könnten gegebenenfalls auch eine Änderung des elektrischen Widerstandes hervorrufen. Um dies auszuschließen oder zumindest zu verringern gibt es verschiedene Methoden. Eine ist der temperaturzyklische Betrieb der Gassensoren [Pac 13]. So konnten beispielsweise durch den Vergleich des Leitwertverhältnisses zweier Punkte, einem während des Aufheiz- und einem während des Abkühlvorganges, mit einem Referenzpunkt Vorbrandstadien von Holz erkannt werden. Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung von Algorithmen mit Mustererkennung. Die PLSDA (Partial Least Squares Discriminant Analysis) wird zum Beispiel für die Brandgasdetektion eingesetzt [Höf 12].

Bei den Halbleitergassensoren spielen auch Metalloxid-Nanofasern eine besondere Rolle. Vor allem ihre vielseitigen Möglichkeiten, wie beispielsweise die Eigenheizung der Fasern, machen sie für die Forschung interessant [Com 10].

Im Folgenden wird die Funktionsweise eines Halbleitergassensors kurz dargestellt. Für eine tiefer gehende Betrachtung wird auf entsprechende Literatur wie zum Beispiel [Mad 89] [Yam 91] [Koh 89] [Koh 01] verwiesen.

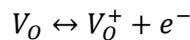
Elektrische Leitfähigkeit im Kristallvolumen

Die Leitfähigkeit σ im Kristallvolumen setzt sich aus dem Anteil der zur elektrischen Leitung beitragenden Elektronen und Löcher zusammen:

$$\sigma = n_e \cdot q \cdot \mu_e + n_p \cdot q \cdot \mu_p$$

Dabei ist n_e die Konzentration und μ_e die Mobilität der leitfähigen Elektronen im Kristallvolumen. Für die Löcher wird Analog n_p und μ_p verwendet. Der Buchstabe q steht hier für die elektrische Ladung.

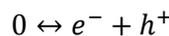
Bei Metalloxid-Halbleitern mit exakter Stöchiometrie tritt nur eine intrinsische Leitfähigkeit auf. Diese wird allein durch die thermische Anregung der Elektronen bestimmt. Im Fall von unterstöchiometrischen Metalloxiden, wie im Bereich der Gassensorik, ist dies anders. Die Abweichung in der Stöchiometrie führt zu Sauerstofffehlstellen (V_O), die wiederum als Donatoren wirken. Durch den fehlenden Sauerstoff verlieren die Bindungselektronen der benachbarten Kationen ihr stabiles Bindungsorbital in der Nähe des Sauerstoffes. Diese Elektronen können so leicht von dem Kation entfernt werden und in das Leitungsband gelangen. Analog kann eine Kation-Fehlstelle zu einem Akzeptor werden. Die benachbarten Sauerstoff Atome haben dann ein leeres Orbital, welches sehr anziehend auf Elektronen wirkt. In diesem Fall werden Elektronen vom Valenzband gebunden, wodurch sich in diesem Löcher ausbilden. Die Entstehung und das Verschwinden von Elektronen und Löchern kann wie folgt ausgedrückt werden [Mad 89]:



und



mit



Dabei steht die letzte Gleichung für die Elektron-Loch Rekombination [Mad 89].

Oberflächenleitfähigkeit

In der Halbleitergassensorik werden überwiegend polykristalline Metalloxidschichten eingesetzt. Dies hat bei n-leitenden Materialien zur Folge, dass die Leitfähigkeit nicht über das Volumen, sondern über die Korngrenzen dominiert wird. Bei normaler Umgebungsluft adsorbiert Sauerstoff an der Oberfläche des Metalloxides, wodurch zusätzliche Akzeptorzustände entstehen. Diese Akzeptorzustände werden durch Elektronen aus dem Leitungsband besetzt. Das hat zur Folge, dass sich die Oberfläche negativ auflädt und ein elektrisches Feld zwischen ihr und den im Bulk zurückbleibenden positiv geladenen Donatoren ausbildet. Dieser Bereich wird auch als Raumladungsschicht bezeichnet. Die entstandene Doppelladungsschicht ist letztendlich für eine Bandverbiegung verantwortlich. In Abb. 1 ist das dazugehörige Bandschema mit Oberflächenakzeptorzustand und Verarmungsschicht dargestellt. Hier ist x eine Längenskala, bei der sich links die Oberfläche und rechts das innere des Kristalls befinden. Die breite der Verarmungsschicht wird durch x_0 dargestellt. Senkrecht befindet sich die Energieskala. E_V ist das Valenzband, E_F das Fermi-niveau und E_C das Leitungsband. Unterhalb des Leitungsbandes befinden sich die flachen Donatoren und oberhalb die

thermisch aktivierten Elektronen. Der Oberflächenakzeptorzustand ist links oberhalb des Fermi-niveaus angezeichnet und qV_s gibt die Höhe der Bandverbiegung an [Mad 89].

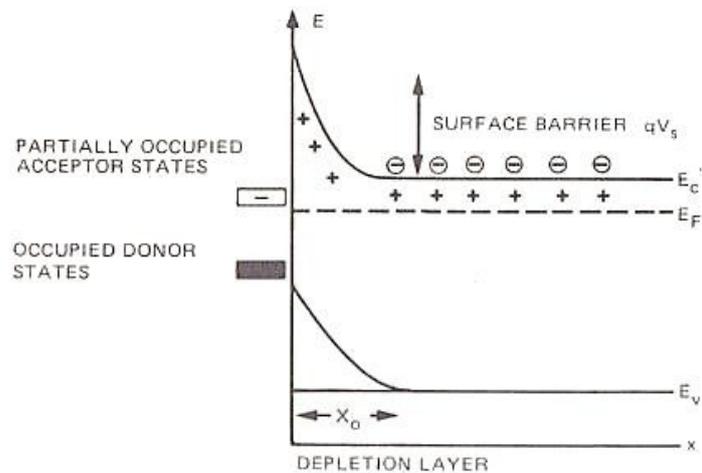


Abb. 1 Bandschema eines n-leitenden Metalloxides mit teilweise besetzten Akzeptorzuständen an der Oberfläche und der daraus resultierenden Verarmungsrandschicht; aus [Mad 89]

Das Schema einer Polykristallinen Schicht mit adsorbiertem Sauerstoff und der Verarmungsrandschicht ist in Abb. 2 a) dargestellt. Abb. 2 b) zeigt das dazugehörige Bandschema mit den entstehenden Barrieren zwischen den Körnern, welche von einem elektrischen Strom überwunden werden müssen [Mad 89].

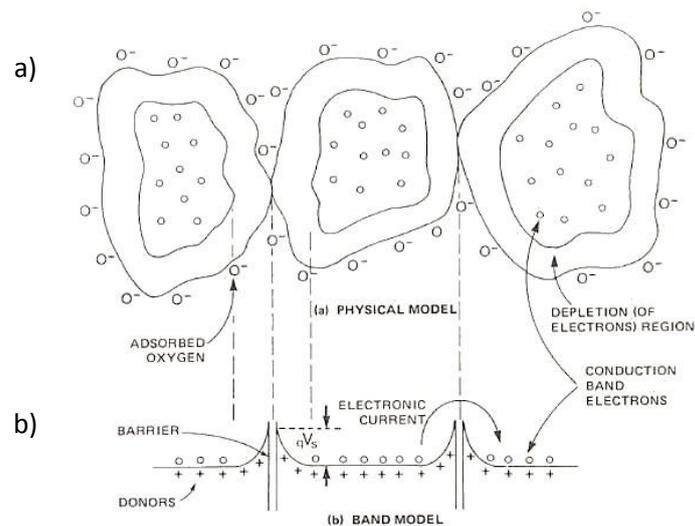


Abb. 2 a) Modell einer Polykristallinen n-leitenden Metalloxidschicht mit adsorbiertem Sauerstoff und Verarmungsrandschicht; b) dazugehöriges Bandmodell; aus [Mad 89]

Wenn nun ein reduzierendes Gas mit dem adsorbierten Sauerstoff reagiert, gelangen die in dessen Akzeptorzustand gebundenen Elektronen von der Oberfläche zurück in das Leitungsband und die Verarmungsrandschicht bzw. Bandverbiegung verringert sich. Durch die Abnahme der Barrierenhöhe kann der elektrische Strom leichter durch die Schicht fließen, was wiederum eine Abnahme des elektrischen Widerstandes zur Folge hat [Mad 89].

Für die p-leitenden Metalloxide wird im Folgenden ein Modellvorschlag von Barsan et al. kurz dargestellt [Bar 10].

Bei p-leitenden Metalloxiden erfolgt die elektrische Leitung mittels Löchern im Valenzband, welche durch Akzeptorzustände hervorgerufen werden [Mad 89]. Im Fall von Kupferoxid sind dies Kupferfehlstellen [Mey 12]. In Abb. 3 ist das Bandschema nach Barsan et al. für verschiedene Bedingungen dargestellt [Bar 10]. Horizontal befindet sich wieder die Längenskala und vertikal die Energieskala. Die Abbildung zeigt links den sogenannten Flachbandzustand vor jeglicher Oberflächenreaktion. Da es sich um einen p-Typ-Halbleiter handelt sind hier die Akzeptorzustände (E_A) oberhalb des Valenzbandes und die resultierenden Löcher darunter eingezeichnet. Zusätzlich sind noch E_{Vac} (ein Energieniveau der Elektronen weit entfernt vom Halbleiter) und Φ (die Austrittsarbeit) eingezeichnet. Das X an der Seite steht für die Elektronenaffinität des Halbleiters. Die Oberflächenakzeptorzustände sind unterhalb des Valenzbandes angedeutet. In der mittleren Abbildung ist die Bandsituation nach der Adsorption von Sauerstoff bei normaler Umgebungsluft dargestellt. In diesen zusätzlichen Oberflächenakzeptorzuständen werden Elektronen aus dem Valenzband gebunden. Das führt zu einem Anstieg von Löchern in der Nähe der Oberfläche und zur Ausbildung einer Anreicherungsschicht. Dadurch sinkt der elektrische Widerstand gegenüber der Flachbandsituation. Im rechten Bild ist die Bandsituation bei Angebot eines reduzierenden Gases dargestellt. Wenn dieses nun mit dem adsorbierten Sauerstoff reagiert, gelangen Elektronen zurück in das Valenzband und rekombinieren dort mit den Löchern. Dadurch nimmt die Bandverbiegung ab (dargestellt durch $q\Delta V_s$ und $\Delta\Phi$) und der elektrische Widerstand steigt wieder.

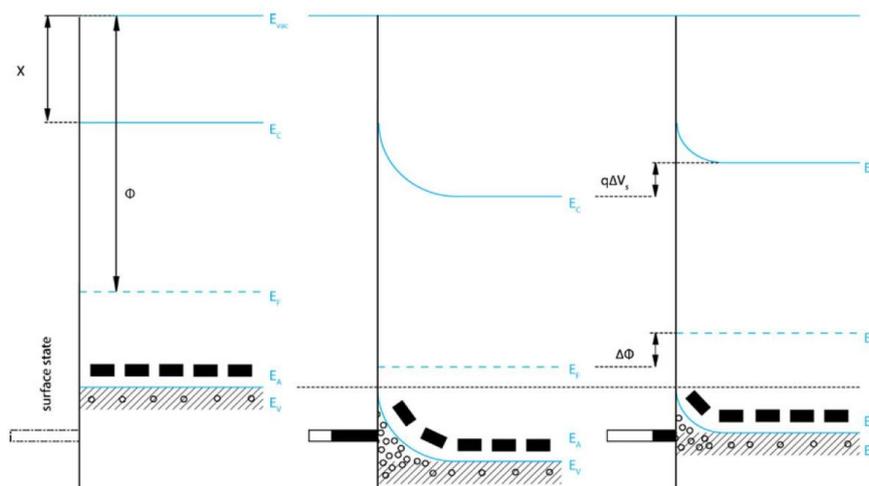


Abb. 3 links Bandschema eines p-Typ-Halbleiters im Vakuumzustand, in der Mitte in Umgebungsluft und rechts bei Angebot eines reduzierenden Gases; aus [Bar 10]

Im Gegensatz zu den n-leitenden Metalloxiden trägt hier auch der elektrische Widerstand des Bulkmaterials wesentlich zum Gesamtwiderstand bei und muss bezüglich der Leistungsfähigkeit dieser Sensoren berücksichtigt werden [Bar 10].

Adsorptionsmechanismen

Die Adsorptionsmechanismen der Gase, die an der Metalloxydoberfläche ablaufen, lassen sich in drei Kategorien einteilen: Physisorption, (schwache) Chemisorption und Ionosorption [Mad 89].

Physisorption

Bei der Physisorption werden die Gasmoleküle durch die schwache van-der-Waals Kraft an der Oberfläche gebunden. Die Bindungsenergien liegen unterhalb von 0,3 eV (Elektronenvolt) [Mad 89].

Chemisorption

Die Chemisorption beschreibt die Ausbildung einer echten chemischen Bindung zwischen den Gasmolekülen und der Oberfläche. Die Bindungsenergien sind größer als 0,75 eV [Mad 89].

Ionosorption

Die Ionosorption ist ein Fall der Chemisorption. In ihr findet die Bindung jedoch nicht über Valenzelektronen, sondern über die ionische Wechselwirkung statt [Mad 89].

Die Ionosorption spielt in der Gassensorik bei der Adsorption von Sauerstoff eine besonders wichtige Rolle. Dieser kann in verschiedenen Formen wie O_2^- , O^- oder prinzipiell auch als O^{2-} ionosorbieren. Die O^{2-} Spezies ist jedoch wegen der hohen Ladung instabil. Sie wird in das Kristallgitter eingebaut [Mad 89].

Kupfer(II)oxid (CuO) in der Halbleitersensorik

Seit mehr als 20 Jahren wird Kupfer(II)oxid (CuO) im Bereich der Halbleitersensorik untersucht. Zunächst ist es vor allem als Dotierung eingesetzt worden, um die Sensitivität gegenüber Schwefelwasserstoff (H_2S) zu erhöhen [Tam 92] [Tam 98]. Zu diesem Zweck wird es auch heute noch verwendet [Jeu 10].

In den letzten Jahren sind immer mehr Arbeiten veröffentlicht worden, in denen Kupfer(II)oxid (CuO) als reines Material für die Gasdetektion erforscht wird. Untersuchungen finden unter anderem an Dünnschichten [Ram 10], Nanoblättchen [Zha 10] und Nanodrähten [Ste 13-1] statt. CuO zählt zu den p-Typ-Halbleitermaterialien, welche bei einem Angebot von reduzierenden Gasen wie Schwefelwasserstoff (H_2S) einen Leitwertabfall verzeichnen [Ram 10]. Gerade bei der Biogasherstellung ist die Detektion von H_2S wichtig [Pip 09]. Zhang et al. hat in seiner Arbeit das Gas noch bei einer Konzentration von nur 2 ppb (parts per billion) detektiert [Zha 10]. Dabei hat er Reaktionszeiten von 4 Sekunden und Regenerationszeiten von 9 Sekunden erreicht. Steinhauer et al. schätzt in seiner Veröffentlichung, dass H_2S sogar noch im ppt (parts per trillion) Bereich mit CuO detektierbar ist [Ste 13-2]. Aufgrund dieser hohen Empfindlichkeit unterhalb von 200°C und der ansonsten relativ geringen Leitwertveränderung beim Angebot anderer Gase in ähnlichen Konzentrationen (Methan (CH_4), Ammoniak (NH_3) oder Wasserstoff (H_2)) zeigt CuO hier eine gute Selektivität [Ram 10] [Zha 10]. Neben der H_2S Detektion wird CuO auch als Gassensormaterial für den Kraftfahrzeugbereich erforscht [Kim 08]. Dort spielt unter anderem die Detektion von Kohlenmonoxid (CO) und Stickstoffdioxid (NO_2) eine Rolle. Großes Interesse besteht auch darin, CuO als gassensitives Material in Halbleiterbauelementen zu integrieren [Lia 09] [Ste 13-1]. Die Betriebstemperaturen der Sensoren reichen von Zimmertemperatur, bis hin zu einigen hundert Grad Celsius [Ram 10] [Li 08].

Wenn CuO-Sensoren bei Temperaturen von weniger als 200°C betrieben und einem H_2S -Angebot ausgesetzt werden, kann es jedoch auch zu einer chemischen Umwandlung von CuO zu Kupfer(II)sulfid (CuS) kommen. Dies geschieht nach längerer Expositionsdauer im ppb-Bereich oder nach kurzer Zeit im ppm-Bereich. Die Umwandlung in CuS hat einen Leitwertanstieg von mehreren Größenordnungen zur Folge. Der Sensor muss in diesem Fall bei höheren Temperaturen, im Bereich von 350°C, an Luft reoxidiert werden [Che 08] [Ram 10] [Ste 12]. Diese integrativen Eigenschaften wurden in einigen Arbeiten untersucht [Hen 12-1] [Hen 12-2] [Hen 12-3] [Sau 13-1] [Sau 13-2] [Hen 14-1] [Hen 14-2].

Gasdosimeter

In den letzten Jahren tritt der Begriff des Gasdosimeters in der Literatur zunehmend auf [Hen 12-1] [Gro 13] [Mar 14] [Hen 14-1] [Hen 14-2]. Dort sind sie ansonsten auch unter den Begriffen akkumulierender oder integrierender Gassensor zu finden [Mar 14]. Das Prinzip der Messung von Gasdosimetern wird jedoch schon länger praktiziert [Lar 02].

In den letzten Jahren hat das Feld von Gasdosimetern deutlich an Beachtung gewonnen. Gründe dafür sind beispielsweise die zuverlässige Detektion von niedrigen Analytkonzentrationen über einen längeren Zeitraum. Dies gewinnt besonders bei der Überwachung der immer niedrigeren Emissionsgrenzwerte an Bedeutung. Auch die Möglichkeit nach der Regeneration den Messstartpunkt wieder neu zu definieren, um Langzeitdrifts zu verringern, oder die Gasdosimetrie direkt zu messen, räumen dieser Art von Sensoren eine besondere Rolle ein [Mar 14].

Das grundlegende Arbeitsprinzip eines konduktometrischen Gasdosimeters basiert auf der Akkumulation von Gasmolekülen in einer sensitiven Schicht, wodurch sich deren elektrische Eigenschaften verändern. Das Funktionsprinzip sowie das daraus resultierende Sensorsignal $|SR|$ sind schematisch in Abb. 4 dargestellt [Mar 14].

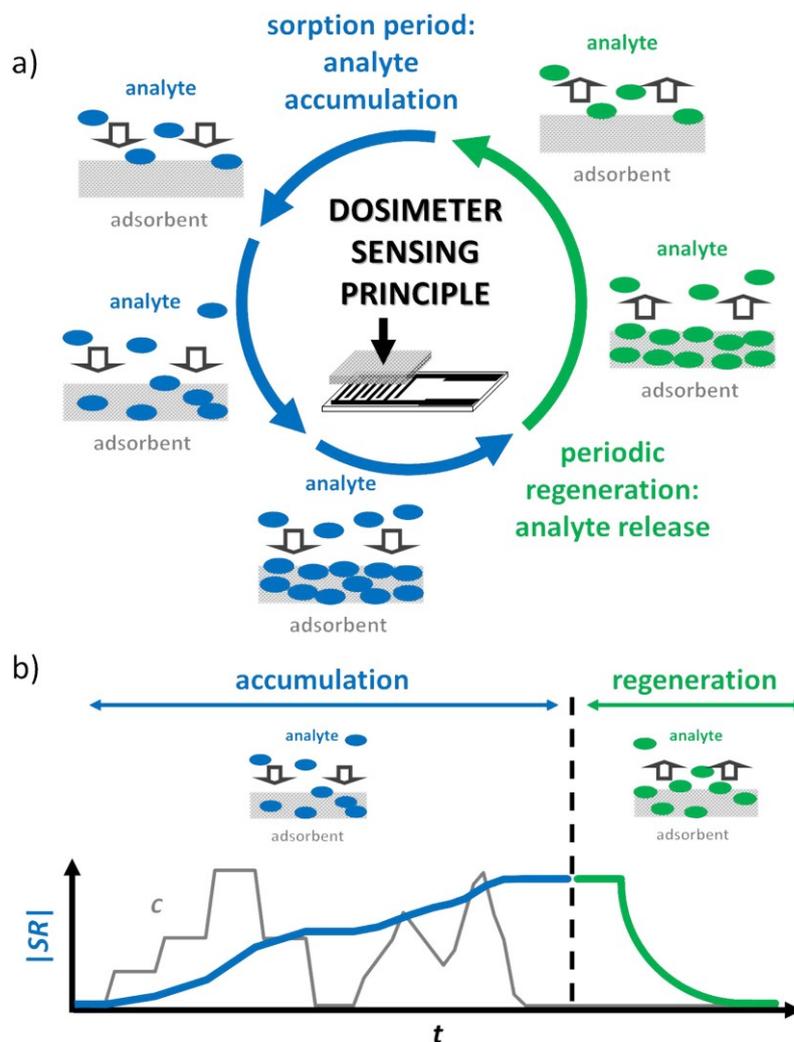


Abb. 4 a) Arbeitsprinzip eines Gas Dosimeters; b) zugehöriges Sensorsignal; aus [Mar 14]

In Abb. 4 a) ist links (blau) die Sorption des Analyten auf der sensitiven Schicht und rechts (grün) dessen Desorption, während der Regenerationsphase, dargestellt. Abb. 4 b) zeigt das zugehörige Sensorsignal $|SR|$ in Abhängigkeit der Zeit und der vorherrschenden Analytkonzentration c . Das Sensorsignal $|SR|$ steigt dort proportional zur Analytkonzentration c . Wenn c gleich Null ist bleibt $|SR|$ auf dem aktuellen Ladungszustand unverändert stehen. Während der Regeneration zeigt $|SR|$ ein normales Entladeverhalten [Mar 14].

Durch das gezeigte Verhalten ist es möglich mit Hilfe des Sensorsignales $|SR|$ sowohl eine direkte Aussage über die Gesamtanalytmenge A_c , als auch eine indirekte Aussage, durch zeitliche Ableitung von $|SR|$, über die Analytkonzentration zu erhalten. Diese Doppelfunktionalisierung wird in Abb. 5 verdeutlicht [Mar 14].

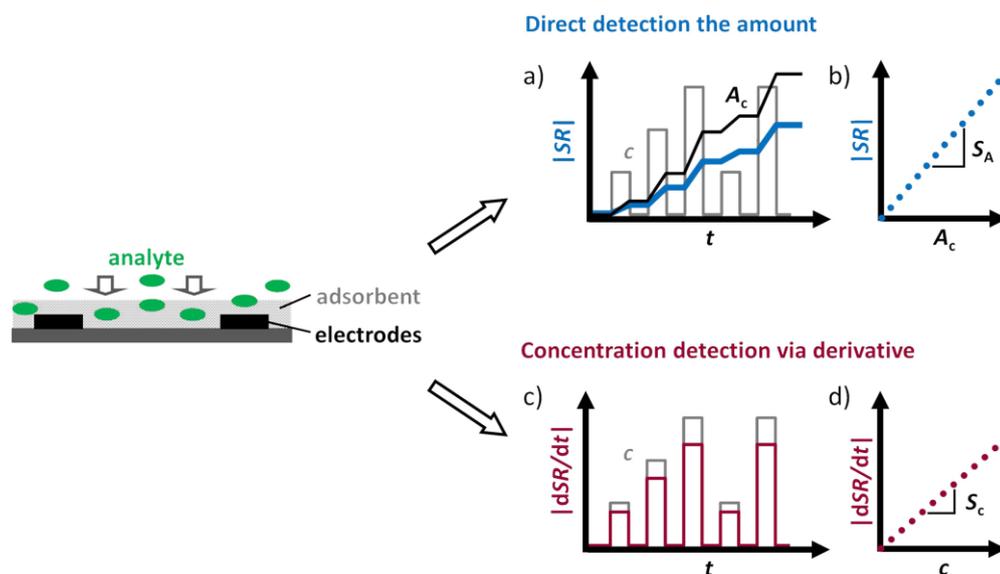


Abb. 5 Gasdosimeter Funktionen; aus [Mar 14]

Abb. 5 a) zeigt das Sensorsignal $|SR|$ (blau), in Abhängigkeit der Analytkonzentration c und der Gesamtanalytmenge A_c , über einen zeitlichen Verlauf t . Dabei verändert sich $|SR|$ proportional zu c und bildet so A_c ab. In Abb. 5 b) ist der Zusammenhang zwischen $|SR|$ und A_c in einem linearen Messbereich des Gasdosimeters dargestellt. Durch die Berechnung der Steigung kann die Mengensensitivität S_A bestimmt werden. Aufgrund des konzentrationsabhängigen Anstieges von $|SR|$ erhält man durch dessen zeitliche Ableitung $|dSR/dt|$ die Analytkonzentration c (Abb. 5c)). Die Konzentrationssensitivität S_c errechnet sich dabei analog zu S_A (Abb. 5 d)) [Mar 14].

Ob ein Material für den Einsatz als Gasdosimeter geeignet ist, hängt dabei von den folgenden fünf Hauptkriterien ab [Mar 14]:

1. Selektive Sorption des Analyten
2. Eine deutlich höhere Sorptionsrate gegenüber dessen Desorptionsrate
3. Messbare Veränderung von wenigstens einer elektrischen Eigenschaft durch die Analytaufnahme
4. Unabhängigkeit der Sorptionsrate von dem aktuellen Beladungszustand der sensitiven Schicht
5. Möglichkeit eine Regeneration einzuleiten; wenn dies nicht möglich ist, bleibt noch die Verwendung als Einwegsensoren

Werden diese Kriterien erfüllt, gibt es verschiedene Betriebsmodi, in denen ein Dosimeter arbeiten kann. Ein Überblick über die verschiedenen Prinzipien ist in Abb. 6 schematisch dargestellt [Mar 14].

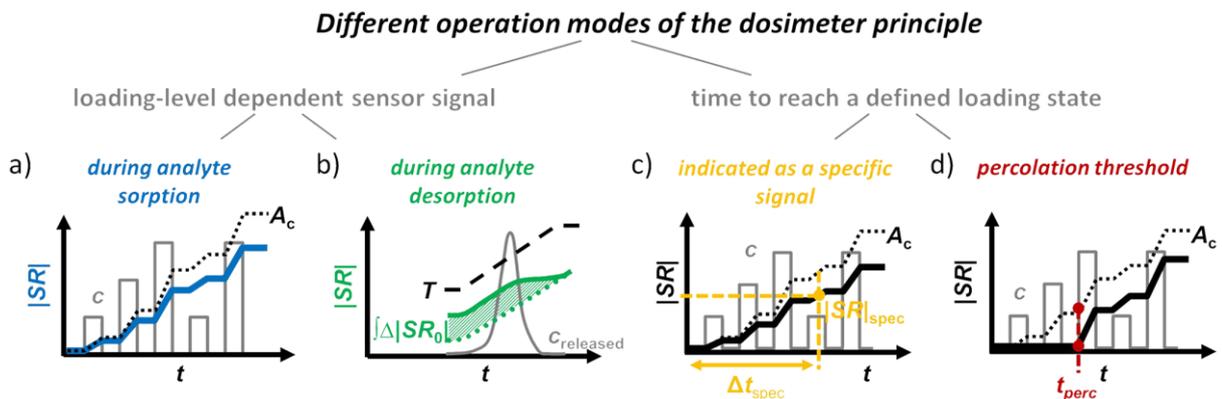


Abb. 6 Schema der verschiedenen Prinzipien und Betriebsmodi von Gasdosimetern; aus [Mar 14]

Als erstes muss zwischen den Betriebsmodi „Sensorsignal“ und „integrierendem Signal“ unterschieden werden. Im ersten Fall (Abb. 6 a)) wird das Sensorsignal $|SR|$, wie bereits auf der vorangegangenen Seite ausführlich beschrieben, gemessen. Hier ergibt sich die Möglichkeit, durch zeitliche Ableitung des Signals $|dSR/dt|$, die Analytkonzentration c zu berechnen. Die andere Detektionsweise bei diesem Prinzip beruht auf der Desorption des Analyten (Abb. 6 b)). Durch eine Temperaturerhöhung T (gestrichelte Linie) desorbiert der akkumulierte Analyt ($c_{released}$) und $|SR|$ verändert sich in Abhängigkeit des vorangegangenen Beladungszustandes. Durch eine Verrechnung der Signale, ohne und mit sorbierten Analyten $|\Delta|SR|$, lässt sich die Gasmenge berechnen. Bei dem anderen Prinzip gibt es auch zwei Detektionsarten. Abb. 6 c) zeigt eine Erweiterung von Abb. 6 a). Hierbei wird jedoch die Zeit Δt_{spec} gemessen, die benötigt wird, um einen definierten Beladungszustand $|SR|_{spec}$ zu erreichen. Mit diesen beiden Größen kann dann die mittlere Analytkonzentration berechnet werden. In Abb. 6 d) ist ein spezieller Fall dargestellt [Mar 14]. Erst nach dem eine bestimmte Analytmenge akkumuliert und die Perkolationschwelle erreicht ist, steigt $|SR|$ steil an. Durch die Messung der Zeit t_{perc} kann dann ebenfalls die mittlere Analytkonzentration berechnet werden [Hen 12-1] [Mar 14].

Bei diesen Prinzipien muss jedoch auch die Gasflussrate beachtet werden. Bei einer konstanten Gasflussrate kann die gemessene Dosis vereinfacht als Analytmenge A_c angesehen werden. Mathematisch lässt sich dies als Zeitintegral über die Analytkonzentration $c(t)$ mit dem Startzeitpunkt t_0 , wie folgt berechnen [Mar 14]:

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

Bei Fluktuationen in der Gasflussrate lässt sich die Analytdosis besser durch die volumenbezogene Gesamtmenge A_v wiedergeben. Mathematisch muss die vorangegangene Gleichung noch um die Gasflussrate $\dot{V}(t)$ wie folgt ergänzt werden [Mar 14]:

$$A_v = \int_{t_0}^t c(t) \cdot \dot{V}(t) dt$$

Deswegen muss das Sensorsignal eines gesamtmenintegrierenden Gasdosimeters auch abhängig von der Gasgeschwindigkeit sein. Ansonsten arbeitet ein solches Dosimeter als Integrator von Konzentration, bei dem durch die Ableitung des Sensorsignals die Konzentration errechnet wird. Zur weiteren Vertiefung wird auf die Arbeit von Marr et al. verwiesen [Mar 14].

Reaktionen zwischen H₂S und Kupferoxiden

Bei den Reaktionen zwischen Kupferoxid und H₂S muss zunächst zwischen Oberflächen- und Bulkreaktionen unterschieden werden. Während die Oberflächenreaktionen sowohl bei Raumtemperatur als auch oberhalb von 300°C ablaufen, müssen die Bulkreaktionen für zwei verschiedene Temperaturbereiche beachtet werden [Ram 10] [Ste 13-1]. Im Folgenden wird kurz auf die Eignung von Kupferoxid für die H₂S Detektion sowie auf die Oberflächen- und Bulkreaktionen innerhalb gewisser Randbedingungen eingegangen.

Eignung von Kupferoxid für die H₂S-Detektion

Tamaki et al. beobachtet in seiner Arbeit, dass durch das Eintauchen von polykristallinem SnO₂ Pulver in verschiedene Metallsalzlösungen und der anschließenden Kalzinierung die Sensitivität gegenüber H₂S deutlich gesteigert werden kann [Tam 92]. In Abb. 7 ist die H₂S-Sensitivität der unterschiedlichen SnO₂-Proben gegen die Elektronegativität der entsprechenden Metallkationen aufgetragen.

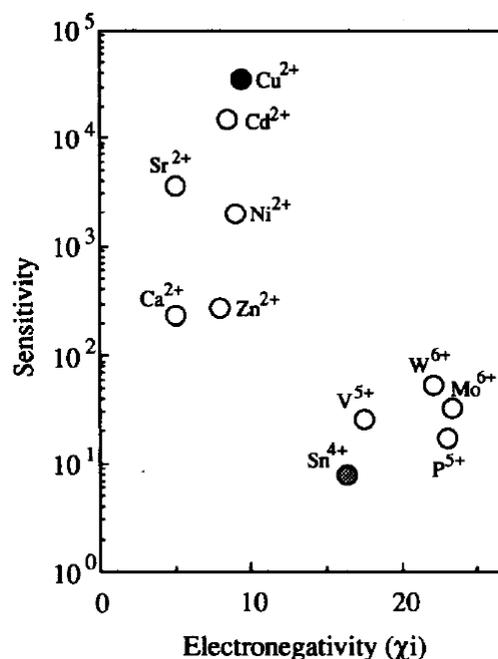
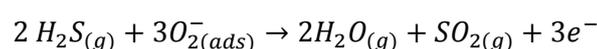


Abb. 7 Sensitivität der mit Metalloxiden versetzten SnO₂-Elemente, als Funktion der Elektronegativität der Metallkationen (T=200°C/ 50 ppm H₂S); aus [Tam 92]

Ein reiner SnO₂-Sensor ist hier als Sn⁴⁺ aufgeführt. Die Sensitivität ist am höchsten bei Metallkationen mit einem χ_i < 10, während die Metallkationen mit einem Wert >15 nur eine geringe Sensitivität aufzeigen. Als mögliche Ursache für diesen Trend ist eine Säure-Base-Reaktion vermutet worden. Dadurch kann jedoch nicht die besonders hohe Sensitivität von CuO erklärt werden. Diese wird unter anderem einer Bulkreaktion des CuO zu CuS zugeschrieben [Tam 92].

Oberflächenreaktionen

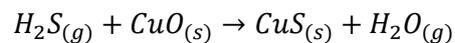
Die Oberflächenreaktionen laufen an CuO sowohl bei Raumtemperatur als auch oberhalb von 300°C ab [Ste 13-1]. Ramgir et al. stellt in seiner Arbeit dafür folgende Reaktionsgleichung auf [Ram 10]:



Dabei geht er davon aus, dass das H₂S mit dem auf dem CuO adsorbierten Sauerstoff reagiert und zu Schwefeldioxid (SO₂) oxidiert. Als Nebenprodukt entsteht dabei Wasser. Zusätzlich werden noch drei Elektronen, die zuvor an dem adsorbierten Sauerstoff gebunden waren, wieder frei gegeben. Diese rekombinieren darauf mit den Löchern des CuO, wodurch dessen Leitwert sinkt [Ram 10].

Bulkreaktionen

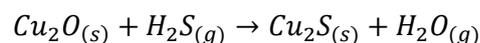
Bei der Detektion von H₂S-Gas mit CuO spielen vor allem die Bulkreaktionen, im Bereich von Raumtemperatur bis ca. 200°C, eine große Rolle [Tam 92] [Che 08] [Ram 10] [Ste 13 1]. In diesem Bereich wandelt sich halbleitendes p-Typ-CuO [Mey 12] in metallisch leitendes p-Typ-CuS (degenerierter Halbleiter) um [He 01]. Für die ablaufende chemische Reaktion stellt Tamaki et al. in seiner Arbeit folgende Gleichung auf [Tam 92]:



Diese Reaktionsgleichung wird unterhalb von 220°C auch in weiteren Veröffentlichungen angegeben [Ram 10] [Ste 13 1] [Hen 12-1]. Oberhalb von 220°C ist die Gleichung jedoch nicht mehr gültig. Ab dieser Temperatur beginnt sich das CuS zu zersetzen und Oxisulfide zu bilden [Nai 98].

Weitere Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass diese Reaktionsgleichung nur den Anfangs- und Endzustand beschreibt. Die eigentliche Reaktion läuft in mehreren Zwischenschritten ab. Diese sind von der Stöchiometrie der Kupferoxidproben, der relativen Feuchte und der Gas Atmosphäre abhängig [Sha 80] [Gal 95] [Lar 02]. Die Hauptaussagen sind im Folgenden kurz zusammengefasst.

Sharma berichtet in seiner Arbeit, dass bei niedriger Luftfeuchte die Reaktionsrate zwischen Cu₂O und H₂S gering ist [Sha 80]. Dies begründet er mit einer höheren thermodynamischen Stabilität von Cu₂O gegenüber Cu₂S oder CuS. Bei hoher relativer Feuchte beobachtete er hingegen eine deutlich höhere Reaktionsrate. Diese wird mit der Dissoziation von H₂S im (an der Cu₂O Oberfläche) adsorbierten Wasser erklärt. Nach der chemischen Reaktion fand er eine Schichtzusammensetzung von Cu_{0,65}S_{0,35}. Galtayries und Bonnelle schlagen in ihrer Arbeit für diesen Prozess folgende Reaktionsgleichung bei Raumtemperatur vor [Gal 95]:

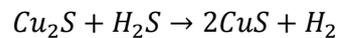


Larson schreibt, dass für eine schnelle Verschwefelung von Kupfer in der Atmosphäre Sauerstoff und Wasser vorhanden sein müssen [Lar 02]. Sein Modell besteht aus dem Metallsubstrat, einer geschlossenen Cu₂S-Schicht, einem Wasserfilm, der an dem Sulfid adsorbiert, und dem umgebenden Gas. Der Wasserfilm dient dazu, dass sich H₂S und O₂ lösen können, welche die vermutlich wichtigen Reaktanten sind. Die Sulfidierung beschreibt er in zwei Schritten. Der erste ist unabhängig von der Zeit, aber proportional zur Gaskonzentration. Dies hat ihn darauf schließen lassen, dass die Sulfidierungsrate durch die Aufnahme des Gases auf der Oberfläche limitiert ist. Der zweite Schritt hingegen, wenn die Schichtwachstumsrate parabolisch wird, ist diffusionslimitiert. Hier vermutet er den Ionentransport als begrenzenden Faktor.

Einer natürlichen Oxidschicht wie Cu₂O schreibt Larson hierbei keine wichtige Rolle, in Bezug auf Korrosionsschutz vor H₂S, zu [Lar 02]. Er schreibt, dass sich die Oxidschicht bei Kontakt mit einer H₂S Lösung über die Zeit auflöst. Auch mögliche Brüche in der Oxidschicht oder Korngrenzendiffusion sollen seiner Meinung nach eine Verschwefelung der Schicht ermöglichen.

Galtayries und Bonnelle haben in ihrer Arbeit jedoch auch eine höhere Reaktionsrate unter Argon Atmosphäre ohne Wasser festgestellt [Gal 95].

Nach der Sulfidierung von Cu_2O zu Cu_2S können unter andauernder H_2S -Exposition noch weitere Reaktionen ablaufen. Sharma stellt in seiner Arbeit folgende Reaktionsgleichung auf bei der sich aus Cu_2S noch CuS bilden kann [Sha 80]:

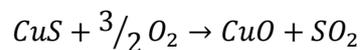


Die Bildung von CuS wird auch in der Arbeit von Minceva-Sukarova et al. beschrieben [Min 97]. Bei Cu_2S kann an der Oberfläche, durch die Umgebungsluft, Cu^{2+} vorhanden sein, wodurch die Kupfer-/Schwefelbindungen aufbrechen. Diese Bindungen können mit anderem Schwefeldimere bilden, aus denen dann CuS entsteht. Diese Phasenübergänge sind auch von Kundu et al. beobachtet worden [Kun 08].

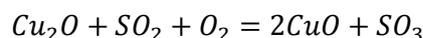
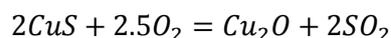
Für die Sulfidierung von CuO wurde von Galtayries und Bonnelle eine Redoxgleichung aufgestellt [Gal 95]. Sie vermuten, dass sich Cu^{2+} zu Cu^+ reduziert, während sich S^{2-} zu Sulfat (SO_4) oxidiert. Danach sollte die Reaktion wie bei Cu_2O ablaufen. Unter oxidierender Atmosphäre können sich jedoch auch bei dem Cu_2S Sulfate bilden.

Diese Untersuchungen zeigen, dass es sehr genau auf die Rahmenbedingungen ankommt, unter denen die Reaktion abläuft.

Durch die Sulfidierung wird ein Sensorelement deaktiviert, so dass eine Regeneration notwendig ist [Hen 12-1]. Ramgir et al. heizt dazu seine Probe unter Sauerstoffzufuhr bei 350°C für eine Stunde aus [Ram 10]. Dabei zersetzt sich CuS und es entsteht wieder CuO . Die ablaufende Reaktion beschreibt er mit folgender Gleichung:



Zivkovic et al. stellt aufgrund seiner Messungen im Temperaturbereich von 280°C bis 475°C zwei Reaktionsgleichungen für diesen Fall auf [Ziv 05]:



Diese zeigen jedoch ebenfalls die Zersetzung von CuS und die Entstehung von CuO [Ziv 05]. Die vollständige Zersetzung der Schwefelphasen ist auch an CuO Nanofasern, durch das Ausheizen bei 350°C für 30 min in synthetischer Luft mit 30% relativer Feuchte, beobachtet worden. In einer anschließenden EDX-Analyse ist, nach dieser Behandlung, kein Schwefel mehr in den Fasern detektiert worden [Hen 12-2] [Hen 13].

Perkolation

Der Begriff „Perkolation“ hat in der Physik zwei unterschiedliche Bedeutungen. Zum einen geht er auf das lateinische Wort „percolare“ zurück, welches Filterprozesse oder tröpfeln einer Flüssigkeit durch ein Sieb beschreibt. Die andere Bedeutung von „Perkolation“ ist die mathematische Beschreibung eines Systems in dem sich kleine Objekte, wie Atome, Körner oder einzelne Bindungen zufällig verbinden und dadurch fragile Cluster bilden. Dieser Cluster überspannt ab einer kritischen Konzentration an Verbindungen das komplette System, in dem sie sich befinden [Sau 13-2].

Historisch gesehen geht der Anfang der Perkolationstheorie auf Flory und Stockmayer zurück [Sta 95]. Sie beschreiben wie aus kleinen Molekülen, durch die Ausbildung chemischer Bindungen untereinander, immer größere Makromoleküle entstehen. Dieser Polymerisationsprozess kann zur Gelierung führen, so dass durch die Vernetzung von chemischen Bindungen das gesamte System, in dem sie sich befinden, umfasst wird [Sta 95]. Der eigentliche Beginn der Perkolationstheorie wird mit einer Arbeit aus dem Jahr 1957 von Broadbent und Hammersley in Verbindung gebracht [Sta 95]. Sie haben sich mit den mathematischen Grundlagen der Perkolation befasst. Seitdem hat sich die Perkolationstheorie weiter entwickelt. Mit ihr werden beispielsweise die Funktion von reversiblen Polymersicherungen [She 83], das Verhalten von Ionenleitern [Bun 05] oder das elektrische Leitwertverhalten bei Aufdampfprozessen von dünnen Metallschichten auf Isolatormaterialien beschrieben [Lia 76] [Che 89] [Wag 08].

Im Folgenden wird kurz auf das grundlegende Prinzip der Perkolation und die mathematische Beschreibung eingegangen, welche für den Rahmen dieser Arbeit wichtig sind. Für eine detailliertere Einführung in die Perkolationstheorie wird auf entsprechende Literatur wie [Sta 95] [Bun 05] oder [Sau 13-2] verwiesen.

Grundlagen der Perkolationstheorie

Die Perkolationstheorie beschreibt die Entstehung von Clustern und deren Vernetzung in einem System. Einer der illustrativsten Beispiele ist die sogenannte Site-Perkolation. Bei ihr werden Plätze, beispielsweise auf einem Quadratgitter, mit einer Wahrscheinlichkeit p zufällig besetzt, bzw. bleiben mit der Wahrscheinlichkeit $1 - p$ unbesetzt. Sind nun die direkten Nachbarfelder (horizontale und vertikale) ebenfalls besetzt, werden die Plätze miteinander zu Cluster verbunden. Abb. 8 links zeigt ein Quadratgitter bei dem die Plätze mit einer Wahrscheinlichkeit von $p = 0,2$ besetzt sind. Die besetzten Plätze werden durch schwarze Kreise markiert und die entstandenen sogenannten „endlichen Cluster“ sind mit schwarzen Strichen verbunden. Erhöht man die Besetzungswahrscheinlichkeit, gelangt man irgendwann an die sogenannte Perkolationsschwelle p_c . Diese liegt im Fall der Site-Perkolation bei einer Besetzungswahrscheinlichkeit von $p_c \approx 0,59$. Wird diese erreicht, erstreckt sich zum ersten Mal der Cluster von der einen Seite des Systems zur anderen. Der systemüberspannende Cluster wird auch „unendlicher Cluster“ genannt und ist in Abb. 8 Mitte durch die offenen Kreise gekennzeichnet. Ab dieser Konzentration von besetzten Plätzen beginnt er auf Kosten der verbleibenden endlich großen Cluster anzuwachsen (Abb. 8 rechts), bis das System nur noch aus diesem einen Cluster besteht [Sta 95] [Bun 05].

Neben der Site-Perkolation wird hier auch noch die Bond-Perkolation betrachtet. Dabei werden auf einem Quadratgitter nicht die Plätze, sondern die Bindungen zwischen den Plätzen besetzt oder durchtrennt. Ein anwendungsnahes Beispiel ist das Brühen von Kaffee, bei dem sich das Wasser

einen Pfad durch den Kaffeesatz „sucht“. Die Perkolationschwelle liegt bei der Bond-Perkolation in einem Quadratgitter bei $p_c = 0,5$ und somit etwas niedriger, als bei der Site-Perkolation. Der Grund dafür ist, dass bei der Bond-Perkolation eine Bindung mehr Nachbarn hat als ein besetzter Platz bei der Site-Perkolation [Sta 95].

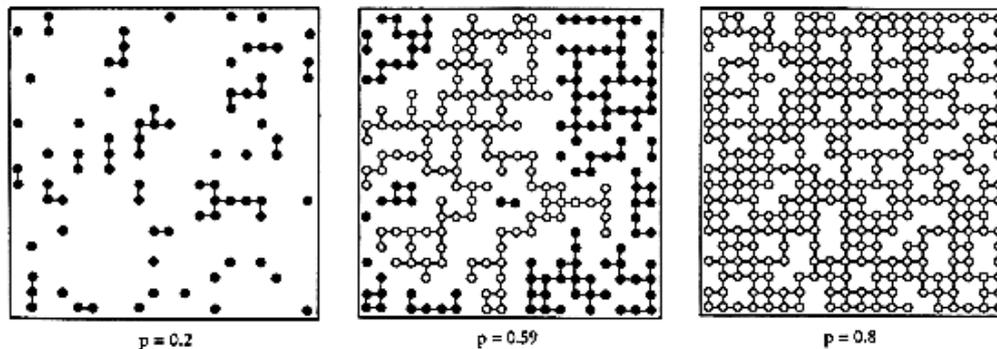


Abb. 8 Site-Perkolation in einem quadratischen Gitter für verschiedene Besetzungskonzentrationen $p = 0.2$, 0.59 und 0.8 ; aus [Bun 05]

Dies wirkt sich auch auf andere Gittertypen aus. In Tab. 1 sind die Perkolationschwellen von verschiedenen Gittertypen, für Site- und Bond-Perkolation, aufgeführt [Sta 95].

Tab. 1 p_c für Site- und Bond-Perkolation in verschiedenen Gittertypen; aus [Sta 95]

Gittertyp	Punkt	Bond
sechseckig	0.6962	0.65271
quadratisch	0.592746	0.50000
dreieckig	0.500000	0.34729
Diamant	0.43	0.388
einfach kubisch	0.3116	0.2488
bcc	0.246	0.1803
fcc	0.198	0.119
$d = 4$ hyperkubisch	0.197	0.1601
$d = 5$ hyperkubisch	0.141	0.1182
$d = 6$ hyperkubisch	0.107	0.0942
$d = 7$ hyperkubisch	0.089	0.0787

Neben diesen beiden Perkulationsarten gibt es noch viele Weitere, wie beispielsweise die Kontinuums- oder Invasions-Perkolation [Sau 13-2]. Verschiedene Perkulationstypen besitzen aber auch verschiedene Perkolationschwellen p_c , das heißt p_c ist nicht universell. Neben dem Perkulationstyp hängt p_c auch von dem Gittertyp und der Dimension des Systems ab [Sta 95].

Die berechneten Werte für die Perkolationschwelle p_c gelten jedoch nur für unendlich ausgedehnte Gitter. In diesen wird erwartet, dass die Wahrscheinlichkeit Π für das Auftreten eines unendlichen Clusters bei $p_c \geq p$ gleich 1 und bei $p < p_c$ gleich 0 ist. Je nach Maßstab des Systems spielen Randeffekte aber eine beachtliche Rolle. Untersuchungen haben gezeigt, dass der bei großen Gittern ($L = \infty$) stufenförmige Übergang der Wahrscheinlichkeit Π bei mittleren Gittern ($L < \infty$) weicher verläuft (Abb. 9 durchgezogene Linie). Die gestrichelte Linie in Abb. 9 zeigt hier $d\Pi/dp$. Diese Größe ist proportional zur Wahrscheinlichkeit, dass bei einer Konzentration p zum ersten Mal das unendliche Cluster auftritt [Sta 95].

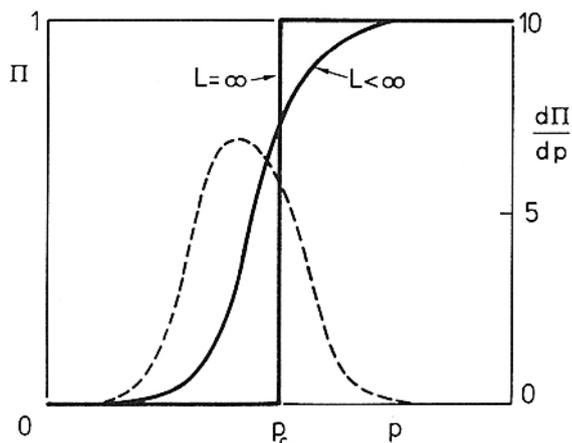


Abb. 9 Schematisches Verhalten der Wahrscheinlichkeit Π für das Auftreten des unendlichen Clusters für mittlere und große Gitter; aus [Sta 95]

Die Wahrscheinlichkeit P_∞ , ob eine intakte Bindung nun auch zu dem unendlichen Cluster gehört, ist unterhalb der Perkolationsschwelle p_c gleich Null und beginnt oberhalb von p_c anzusteigen. Das Verhalten von P_∞ ist in Abb. 10 durch die dicke schwarze Linie dargestellt und lässt sich mathematisch wie folgt beschreiben [Bun 05]:

$$P_\infty \sim (p - p_c)^\beta, (p > p_c)$$

Die mittlere Ausdehnung der endlich großen Cluster wird dabei unter- und oberhalb der Perkolationsschwelle p_c durch die „Korrelationslänge“ ξ beschrieben (Abb. 10 dünne durchgezogene schwarze Linien). Sie ist definiert als mittlere Distanz zwischen zwei Seiten desselben Clusters. Wenn sich die Besetzungskonzentration p der Perkolationsschwelle p_c von unter- oder oberhalb her annähert, beginnt die Korrelationslänge ξ mit demselben Exponenten ν anzuwachsen. Genau wie P_∞ , zeigt ξ in der Nähe der Perkolationsschwelle p_c Potenzverhalten [Bun 05]:

$$\xi \sim |p - p_c|^{-\nu}$$

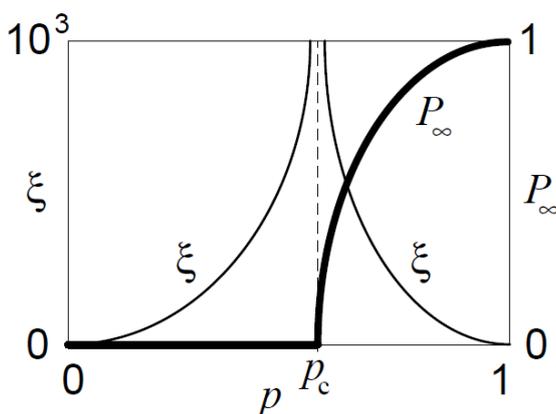


Abb. 10 Schematische Darstellung der Korrelationslänge ξ und der Wahrscheinlichkeit P_∞ als Funktion der Bindungskonzentration p ; aus [Bun 05]

Im Gegensatz zu der Perkolationsschwelle p_c sind die sogenannten „kritischen Exponenten“ β und ν „universell“. Sie hängen nur von der Dimension des Gitters, nicht aber von der Art des Gitters (dreieckig, quadratisch, ...) ab. Einige Werte für kritische Exponenten und fraktale Dimensionen sind

für den 2- und 3-dimensionalen Raum in Tab. 2 aufgelistet. Die Gleichungen haben daher eine sehr viel allgemeinere Gültigkeit [Bun 05]. Auf mögliche Abweichungen von diesen exakten Werten in nichtidealen realen Systemen wird später eingegangen.

Tab. 2 Kritische Exponenten und fraktale Dimensionen im 2- und 3-dimensionalen; aus [Bun 05]

Quantity		Exponent	$d = 2$	$d = 3$
Order parameter	$P_\infty(p) \sim (p - p_c)^\beta$	β	5/36	0.417 ± 0.003
Correlation length	$\xi(p) \sim p - p_c ^{-\nu}$	ν	4/3	0.875 ± 0.008
Cluster mass	$M(r) \sim r^{d_f}$	d_f	91/48	2.524 ± 0.008
Backbone mass	$M_B(r) \sim r^{d_B}$	d_B	1.62 ± 0.02	1.855 ± 0.015
Chemical Path	$\ell(r) \sim r^{d_{\min}}$	d_{\min}	1.13 ± 0.004	1.374 ± 0.004
Random Walk	$\langle r^2(t) \rangle \sim t^{2/d_w}$	d_w	2.871 ± 0.001	3.80 ± 0.02
Conductivity	$\sigma_{dc}(p) \sim (p_c - p)^\mu$	μ	1.30 ± 0.002	1.99 ± 0.01
Superconductivity	$\sigma_S(p) \sim (p - p_c)^{-s}$	s	1.30 ± 0.002	0.74 ± 0.03

Leitfähigkeit

In dieser Dissertation werden elektrisch-leitfähige Systeme betrachtet. Eine bekannte Arbeit geht auf Last und Thouless zurück [Las 71]. In ihrer Veröffentlichung haben sie zufällig Löcher in Graphitpapier gestanzt und die elektrische Leitfähigkeit σ/σ_0 gegen die Konzentration der Löcher aufgetragen (Abb. 11 links). Die aufgenommene Kurve verläuft jedoch umgekehrt zur Kurve der Perkulationswahrscheinlichkeit $pP(p)$, die gegen die Anzahl der besetzten Plätze aufgetragen ist (Abb. 11 rechts).

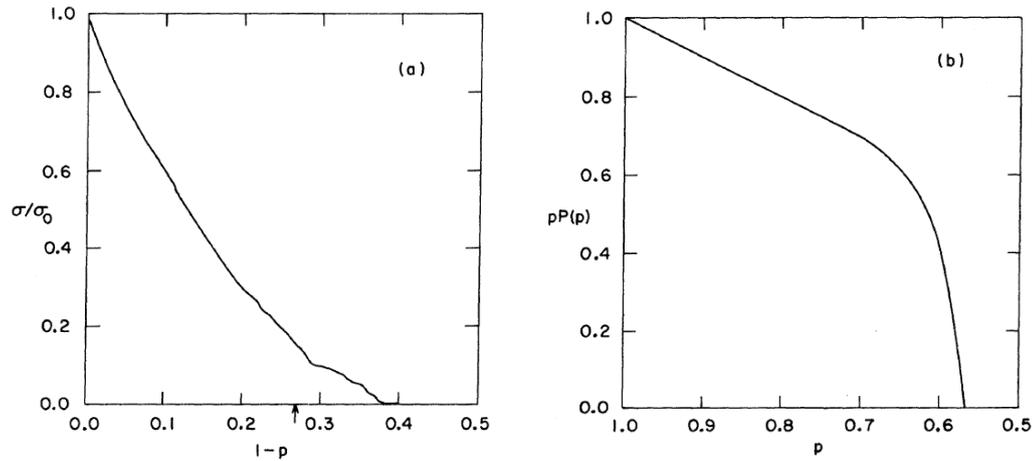


Abb. 11 Vergleich der Leitfähigkeit (links) mit der Perkulationswahrscheinlichkeit (rechts); aus [Las 71]

Bei der Perkulationsschwelle p_c zeigt die Kurve der Leitfähigkeit nur eine geringe Steigung, während die Kurve der Perkulationswahrscheinlichkeit $pP(p)$ sehr steil ansteigt. Der Grund liegt in dem Beitrag, den der unendliche Cluster zur Leitfähigkeit liefert. Während mit dem Ansteigen der Perkulationswahrscheinlichkeit der unendliche Cluster immer größer wird, steigen in dem Graphitpapier die Leitungspfade, die zur Leitfähigkeit beitragen, deutlich schwächer an. In der Nähe der Perkulationsschwelle p_c trägt nur sehr wenig Material des Graphitpapiers zur Leitfähigkeit bei. Der größte Teil des unendlichen Clusters endet in Sackgassen, welche keinen Beitrag leisten [Las 71] [Sta 95].

Dweshalb ist der kritische Exponent μ , für die Leitfähigkeit σ_{DC} , auch verschieden von β . Unterhalb der Perkolationsschwelle p_c ist die Leitfähigkeit σ_{DC} gleich Null, da kein durchgängiger Pfad existiert, über den der Strom von der einen Seite des Systems zur anderen fließen kann. Wird p_c überschritten, folgt die Leitfähigkeit folgendem Potenzgesetz [Sta 95] [Bun 05]:

$$\sigma_{DC} \sim (p - p_c)^\mu, (p > p_c)$$

Der kritische Exponent μ ist jedoch im Gegensatz zu β und ν nicht ganz „universell“. Bei Bond- und Site-Perkolation beträgt er in einem 2-dimensionalen System ungefähr 1,30 und in einem 3-dimensionalen System ungefähr 1,99 (Tab. 2). Im Fall der Kontinuums-Perkolation ist μ jedoch, in einem 3-dimensionalen System, ungefähr 2,38 [Sta 95] [Bun 05].

Mit der Leitfähigkeit σ_{DC} ergibt sich auch noch eine weitere wichtige Beziehung. Es ist bekannt, dass σ_{DC} auch wie folgt geschrieben werden kann:

$$\sigma_{DC} = e \cdot n \cdot \mu_{el}$$

Dabei ist e die Ladung, n die Elektronendichte und μ_{el} (nicht zu verwechseln mit dem kritischen Exponenten μ) die Elektronenmobilität. Mit Hilfe der Nernst-Einstein-Relation kann μ_{el} auch folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\mu_{el} = \frac{eD}{kT}$$

Dabei ist D der Diffusionskoeffizient, k die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Über diese zwei Beziehungen ergibt sich für σ_{DC} :

$$\sigma_{DC} = \frac{e^2 \cdot n \cdot D}{kT}$$

Somit hängt die Leitfähigkeit σ_{DC} nur noch von dem Diffusionskoeffizient D und, falls das System nicht als konstant angenommen werden kann, der Elektronendichte n ab. Durch diese Vereinfachung können nun „Random Walk“ Computersimulationen durchgeführt werden. Mit Hilfe dieser ist es möglich, genauere Aussagen über die Dynamik des untersuchten Systems zu machen. Für weitere Details siehe Referenz [Sau 13-2].

Bestimmung und Abweichungen des kritischen Exponenten μ

Die Bestimmung des kritischen Exponenten ist in idealen Systemen (z. B. Metall-Isolator) oder bei bekannter Perkolationsschwelle p_c relativ einfach. Dazu wird der Leitwert σ_{DC} gegen die Differenz aus Konzentration der besetzten Plätze p und Perkolationsschwelle p_c ($p-p_c$) doppellogarithmisch aufgetragen. Nach $\sigma_{DC} \sim (p - p_c)^\mu$ entsteht so eine Gerade, dessen Steigung dem Wert des kritischen Exponenten (im Fall der Leitfähigkeiten μ) entspricht [Sau 13-2].

Bei nicht idealen Systemen oder für den Fall das die Perkolationsschwelle p_c nicht bekannt ist, kann die Bestimmung des kritischen Exponenten jedoch schwierig oder sogar unmöglich sein. Schon eine kleine Abweichung von der Perkolationsschwelle p_c kann zu einem großen Fehler führen (Abb. 12 b)) [Sau 13-2].

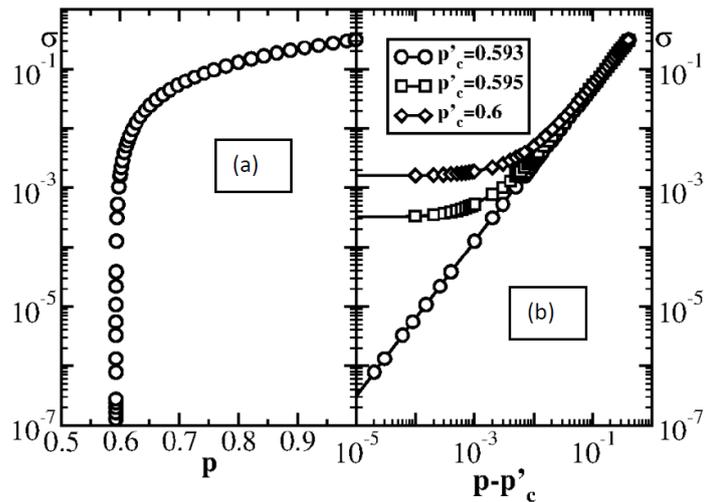


Abb. 12 links: Leitwertverlauf bei Site-Perkolation; rechts: Bestimmung des kritischen Exponenten bei verschiedenen Werten für p_c ; aus [Sau 13-2]

Octavio et al. zeigt in seiner Arbeit diese Problematik an dünnen Silberfilmen [Oct 87]. Schon kleine Veränderungen von p_c ergeben sichtbare Abweichungen von einer Geraden.

Um auch bei realen Systemen, mit hoher (f_A) und niedriger Leitfähigkeit (f_B), den Bereich einschränken zu können, in dem sich p_c befindet, sind von Jean-Mathieu Teissier Computersimulationen durchgeführt worden. Zunächst sind dazu von ihm verschiedene Gittergeometrien erstellt worden (Abb. 13) [Hen 14-2].

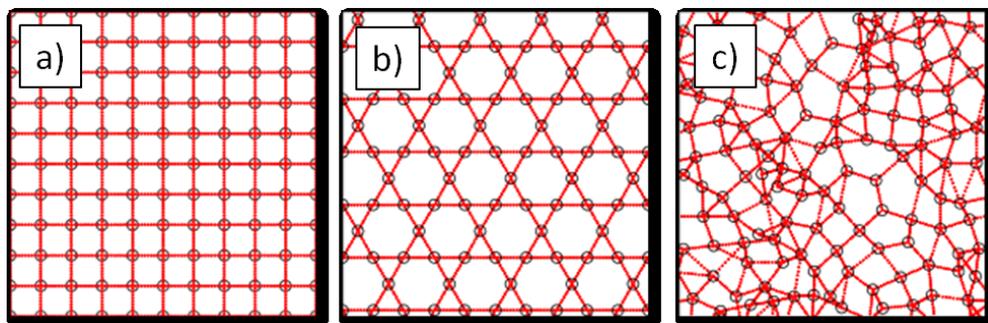


Abb. 13 Gitter Geometrien: a) Quadratgitter, b) Kagome Gitter und c) ungeordnetes/amorphes System; von Jean-Mathieu Teissier aus [Hen 14-2]

In diesen Gittern hat er anschließend „Random Walk“ Simulationen des Diffusionskoeffizienten D durchgeführt, welcher (wie im vorangegangenen Unterkapitel gezeigt) proportional zur Leitfähigkeit σ ist. Die Ergebnisse für die verschiedenen Gittertypen und Leitfähigkeiten sind in Abb. 14 dargestellt. In Abb. 14 links ist D gegen p für unterschiedliche Bindungsstärken aufgetragen. Die „hochleitfähigen“ Bindungen (f_A) haben dort einen Wert von 1 und die „niedrig-leitfähigen“ Bindungen (f_B) einmal einen Wert von 10^{-2} und einmal einen Wert von 10^{-4} [Hen 14-2]. Im Gegensatz zu den Simulationen an „leitfähigen“ und „isolierenden“ Plätzen (Abb. 12 a) gibt es hier (Abb. 14 links) einen etwas weicheren Übergang. Die Berechnungen ergeben, dass sich bei dem Quadratgitter p_c auf der logarithmischen Achse etwa im geometrischen Mittel, zwischen der simulierten Anfangs- und Endleitfähigkeit, befindet. Dieses Ergebnis erleichtert, in einem einfachen Modell von Site-Perkolation auf einem Quadratgitter, die Bestimmung von p_c [Hen 14-2].

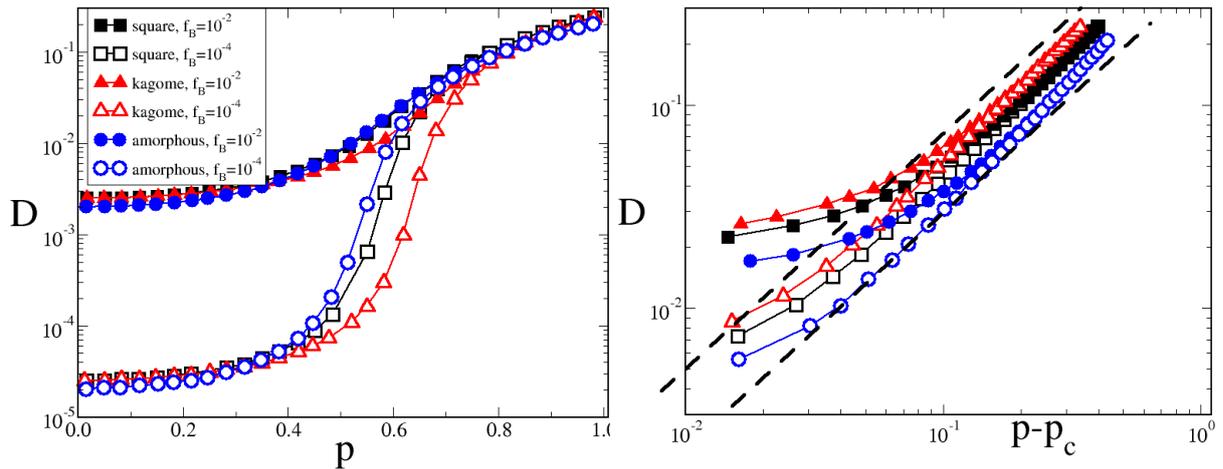


Abb. 14 links: D aufgetragen gegen p für verschiedene f_B ($f_A=1$); rechts: doppellogarithmische Auftragung von D gegen $p-p_c$, die Hilfslinie der Steigung 1,16 dient zur optischen Führung; von Jean-Mathieu Teissier aus [Hen 14-2]

Die entsprechende Bestimmung des Exponenten der simulierten Gitter ist in Abb. 14 rechts dargestellt. Hier ist D gegen $p-p_c$ doppellogarithmisch aufgetragen. Die gestrichelten Linien zeigen haben eine Steigung von 1,16 (Wert für Diffusion; analog zu $\mu=1,3$ in den experimentellen Systemen). Die Daten laufen bei der richtigen Wahl von p_c aus einem leichten Plateau auf die eingezeichnete Steigung von 1,16 zu [Hen 14-2].

Bei der Bestimmung der kritischen Exponenten können aber auch noch weitere Effekte zu Abweichungen von μ führen.

Yoon und Lee haben in Ihrer Arbeit festgestellt, dass in anisotropen Systemen (250 x 250) der kritische Exponent μ nicht konstant und somit nicht universell ist [Yoo 90]. Durch das Erhöhen des Anisotropieverhältnisses von 0,1 auf 10 fällt der Wert für μ von 1,67 auf 1,08 ab. Sie interpretieren ihre Ergebnisse sehr vorsichtig, da es nicht absehbar gewesen ist, wie sich der Effekt bei unendlichen Systemen verhalten wird. Im Vergleich mit anderen Forschern hat sich jedoch für die Systeme im untersuchten Maßstab eine Tendenz erkennen lassen. Die Anisotropie hat einen Einfluss auf μ .

In einer Veröffentlichung von Yamamuro et al. ist gezeigt worden, dass bei dem Aufbringen von Cobalt-Clustern auf ein Substrat der kritische Exponent μ abhängig von der Clustergröße ist [Yam 99]. Bei einer Variation der Clustergröße zwischen 6 nm und 13 nm steigt μ von 1,1 auf 1,8 an. Auch die Perkolationschwelle hat über dem theoretischen Wert für ein ideales System gelegen. Als mögliche Erklärung wird der Überlapp von Clustern aufgeführt, wodurch die Menge des aufgetragenen Materials nicht mehr gleich der Anzahl der besetzten Plätze ist. Die Abhängigkeit des kritischen Exponenten μ von der Clustergröße wird durch das Soft-Perkolations-Modell erklärt, welche auch Hopping- und elektrische Tunneleffekte zwischen den Clustern berücksichtigt.

Cheriet et al. hat beim Aufdampfen von Nickel neben der Perkolation ebenfalls weitere Leitungsmechanismen identifiziert [Che 89]. Diese führen zu einem kleinen Fehlerbereich bei dem kritischen Exponenten μ ($1,27 \pm 0,10$). Auch Wagner und Pundt haben beim Sputtern von Palladium Filmen neben der Perkolation noch andere Leitungsmechanismen gefunden (thermisch aktiviertes Tunnel und kontinuierliches Schichtwachstum) [Wag 08]. Bei der Auswertung des durch die Perkolation dominierten Bereiches haben sie eine deutliche Abweichung des Wertes für den kritischen Exponenten μ von dem theoretisch erwartetem gefunden. Der Wert liegt mit $2,43 \pm 0,12$ deutlich über dem Wert für Perkolation in 3-dimensionalen Systemen. Erklärt wird dies mit der Morphologie des perko-

lierenden Palladiumclusters, Inselkoaleszenz und elektrischen Effekten des Palladium-Substrat-Systems. Durch die starke Interferenz der Leitungsmechanismen ist auch keine scharfe Perkolationschwelle gefunden worden.

Neben diesen können noch weitere Effekte die Bestimmung des kritischen Exponenten erschweren. Untergrundleitfähigkeit oder Sättigungseffekte sind hier nur zwei weitere Beispiele [Sau 13-2], [Hen 14-2]. Auch die Art der Perkolation kann zu ganz anderen (aber entsprechend richtigen) Werten für μ führen. Liang et al. hat eine gute Übereinstimmungen bei dem aufdampfen von Bismut mit dem Kontinuums- Perkolationsmodell gefunden [Lia 76]. Der kritische Exponent liegt hier bei einem Wert von 1,15 für das 2-dimensionale System.

Perkolationseffekte in der Gassensorik

Auch in der Gassensorik treten Perkolationseffekte auf. Eine Messung von Fleischer zeigt bei einem Galliumoxid- (Ga_2O_3) Sensor einen deutlichen Anstieg der Sensitivität ab einer Wasserstoffkonzentration von 25 ppm (Abb. 15) [Koh 01]. Unterhalb dieses Wertes ändert sich die Sensitivität nur marginal. Es wird vermutet, dass Perkolationseffekte für dieses Verhalten verantwortlich sind.

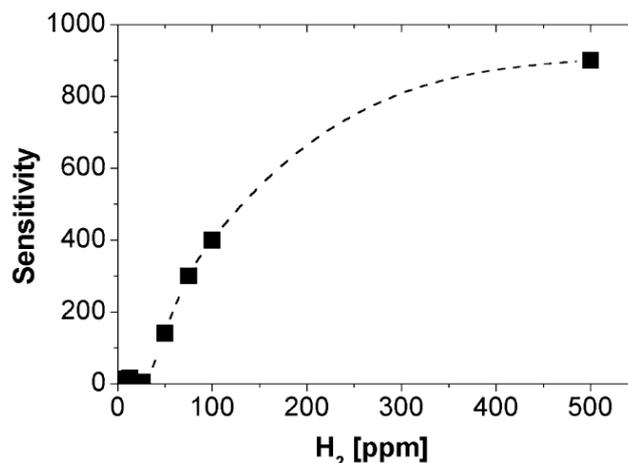


Abb. 15 Sensitivität eines Ga_2O_3 -Sensors in Abhängigkeit der angebotenen Wasserstoffkonzentration; aus [Koh 01]

Weitere Beispiele sind bei Dankert und Pundt [Dan 02] sowie Lith et al. [Lit 07] bekannt. Sie etablieren die Idee der induzierten Perkolation von diskontinuierlichen Palladiumfilmen. Diese wird mittels Volumenausdehnung von Palladiumclustern durch die Absorption von Wasserstoff hervorgerufen. Wagner und Pundt haben später eine Arbeit, welche helfen könnte die Sensoreigenschaften solcher Systeme zu optimieren, veröffentlicht [Wag 08].

Auch das Leitwertverhalten von einem Gassensor aus n- und p-leitendem Titanoxid (TiO_2) ist von Savage et al. durch die Entwicklung eines speziellen Perkolationmodells erklärt [Sav 01] und später von Russ modelliert worden [Rus 14-1].

Für die weit verbreiteten n-leitenden Halbleitersensormaterialien (z.B. Zinnoxid (SnO_2)) ist ebenfalls ein Perkulationsmodell aufgestellt [Koh 01] und weiterentwickelt worden. In diesem werden unter anderem der Einfluss des Korndurchmessers, die Anzahl der nächsten Nachbarn, die Anzahl der Monolagen und der angebotenen Gaskonzentration simuliert. Dadurch ist ein Rahmen für das Design von Sensoren mit intrinsischer Detektionsschwelle geschaffen worden [Ulr 01] [Ulr 04] [Drä 13].

Diffusionsprozesse

Das Wort Diffusion kommt von dem lateinischen „diffundere“ und bedeutet „sich ausbreiten“. Die Diffusion basiert auf der Brown'schen Bewegung von Atomen oder Molekülen, was zu einer kompletten Durchmischung eines Systems führt. Die Diffusion kann dabei über verschiedene Mechanismen ablaufen. Gerade in kristallinen Festkörpern gibt es verschiedene Arten, wie sich Atome fortbewegen können. Hier spielen unter anderem Gitterdefekte, Punktdefekte oder Fehlstellen eine große Rolle. Korn- oder Phasengrenzen können dabei, neben anderen Defekten, auch zu höheren Diffusionsraten gegenüber der normalen Diffusion im Gitter führen [Meh 09]. Ein Überblick über das Gebiet der Diffusion ist in Referenz [Meh 09] gegeben. Im Folgenden wird allgemein auf das zweite Fick'sche Gesetz und die Diffusion im Kupfersulfid-/Kupferoxid-System eingegangen.

Zweites Fick'sches Gesetz und parabolische Ratengleichung

In dieser Arbeit wird speziell das zweite Fick'sche Gesetz betrachtet, welches auch als Diffusionsgleichung bekannt ist:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Es handelt sich um eine lineare partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung. Dabei ist **C** die Konzentration, **t** die Zeit, **D** der Diffusionskoeffizienten und **x** der Ort [Meh 09].

Jaeschke hat diese Gleichung genutzt, um die Diffusion aus einer Gasphase in einen Festkörper zu berechnen [Jae 69]. Dabei hat er in seiner Arbeit folgenden Zusammenhang errechnet:

$$\Delta n = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (c_0 - c_A) F \sqrt{D t}$$

Hierbei ist Δn die Substanzmenge, die in der Zeit **t** in den Festkörper hinein diffundiert, **c₀** die Anfangskonzentration einer Substanz in der Gasphase, **c_A** die Anfangskonzentration der Substanz in dem Festkörper, **F** die Austauschfläche und **D** der Diffusionskoeffizient. Das bedeutet, dass die Substanzmenge, die in den Festkörper eindiffundiert, proportional zur Wurzel der Zeit ist [Jae 69].

Dieser Zusammenhang ist auch als parabolische Ratengleichung bekannt:

$$\Delta X \sim t^{\frac{1}{2}}$$

Dabei ist ΔX die Dicke der Schicht und **t** die Zeit. Dieser Gesetzmäßigkeit folgt beispielsweise auch das Schichtwachstum bei der Oxidation von Kupfer [Hmu 82].

Diffusion im Kupfersulfid-/Kupferoxid-System

In Kupfersulfiden bildet der Schwefel ein festes Untergitter, an dem das Kupfer schwach gebunden ist [Hmu 82]. Dies spiegelt sich auch in dem Selbstdiffusionskoeffizienten wieder, der bei Schwefel 5 - 6 Größenordnungen niedriger ist als bei Kupfer [Bla 01]. Cassaignon et al. untersucht in ihrer Arbeit das Diffusionsverhalten von Kupfersulfiden Cu_xS (x im Bereich von 1 bis 2) mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie genauer [Cas 99]. Der dominierende Diffusionsprozess wird einer Kupferkationen Bewegung über Leerstellen zugeordnet. Jedoch ist ebenso beobachtet worden, dass sich bei

Kupfersulfiden mit höherem Schwefelgehalt (und somit einer höheren Anzahl an Leerstellen) der chemische Diffusionskoeffizient des Kupfers verringert. Dies wird einer stärkeren Bindung der Kupferatome in kupferärmeren Phasen zugeschrieben.

Galtayries und Bonnelle haben in ihrer Arbeit das Anwachsen einer schwefelhaltigen Schicht von, mit H_2S begasten, Kupfer-, Cu_2O - und CuO -Proben beobachtet [Gal 95]. Dazu haben sie die Veränderung der S 2p Peakfläche in Abhängigkeit der Argon Sputterzeit aufgenommen (Abb. 16).

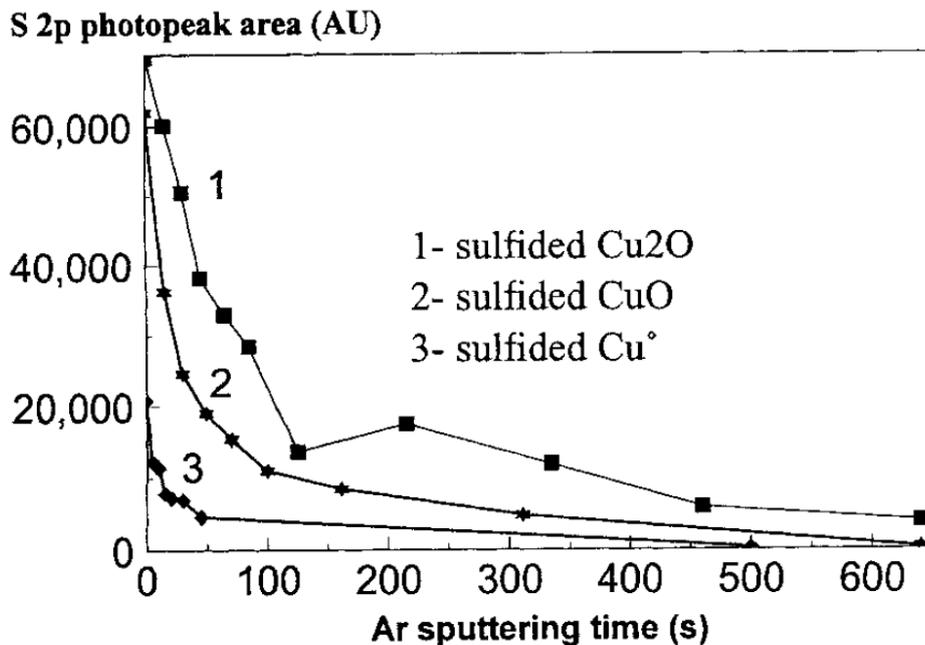


Abb. 16 Entwicklung des S 2p Peakfläche als Funktion der Argon Sputterzeit; aus [Gal 95]

Dabei haben sie festgestellt, dass die Kupferprobe das niedrigste Signal aller Proben aufweist. Hier scheint der Schwefel am wenigsten einzudringen. Das höchste Signal weist die Cu_2O -Probe auf. Entsprechend scheint die schwefelhaltige Schicht hier am weitesten angewachsen zu sein. Die Verlauf der CuO -Probe liegt zwischen den beiden anderen [Gal 95].

Ähnliche Beobachtungen macht auch Sharma in seiner Arbeit [Sha 80]. Darin untersucht er auch die Reaktion von H_2S mit Cu_2O . Nach seinem Modell findet die Reaktion an der Sulfid/Oxid Grenzfläche statt. Der Schwefel würde diese in Form eines Ions durch Migrationsprozesse erreichen. Er berichtet hier auch von einer geringeren Sulfidationsrate bei Proben mit einem höherem Sauerstoffgehalt und kompakterer Struktur.

Auch Larson zeigt in seiner Arbeit, dass bei der Sulfidisierung von Cu_2O mittels H_2S die Sulfidschicht unter andauernder Gasexposition dicker wird [Lar 02]. Vor allem bei höheren Konzentrationen schreibt er der Diffusion eine große Rolle zu.

Experimentell – Präparatives

Inhalt:

Substanzen

Kupfer

Kupferoxide

Cuprit (Cu_2O)

Paramelaconit (Cu_3O_4)

Tenorit (CuO)

Kupfersulfide

β -Chalkosin ($\beta\text{-Cu}_{1,988-2}\text{S}$)

Djurleit ($\text{Cu}_{1,94-1,97}\text{S}$)

Digenit ($\text{Cu}_{1,766-1,901}\text{S}$)

Anilit ($\text{Cu}_{1,75}\text{S}$)

Covellin (CuS)

Schwefelwasserstoffgas

Präparation

Kupferoxid- Sputter-Schichten

Kupfer(II)oxid-Dünnschichten

Elektrogesponnene Kupfer(II)oxid-Nanofasern

CuO-/Silica-Nanofasern

Substanzen

Im folgenden Abschnitt wird vor allem auf die elektrischen Eigenschaften der verwendeten und durch chemische Reaktionen mit dem H_2S entstehenden Materialien eingegangen. Darüber hinaus werden die grundlegenden Eigenschaften wie Phasendiagramme, Gitteraufbau, etc. kurz dargestellt. Ein weiterer Schwerpunkt liegt auf den Referenzwerten, welche in späteren Abschnitten herangezogen werden.

Kupfer

Das Wort Kupfer leitet sich von dem lateinischen Wort „cuprum“ ab, das wiederum aus einer Abwandlung von dem lateinischen „aes Cyprium“ (zyprisches Erz; im Bezug auf seine Herkunft) entstanden ist. Das chemische Symbol von Kupfer ist Cu. Es hat die Ordnungszahl 29 und steht an erster Stelle der ersten Nebengruppe (11. Gruppe) des Periodensystems der Elemente. Diese wird deswegen auch Kupfergruppe genannt. In reinem Zustand hat Kupfer eine rote Farbe [Röm 14].



Abb. 17 Kupfernuggets für Laborbedarf

Als Halbedelmetall zeigt Kupfer einige Ähnlichkeiten zu den Edelmetallen. In der folgenden Tabelle sind ein paar ausgewählte Eigenschaften aufgeführt [Röm 14].

Tab. 3 Eigenschaften von Kupfer; aus [Röm 14]

Oxidationsstufen	0, +1, +2, +3 und selten +4
Atomgewicht	$63,546 \pm 0,003$
Gitter	Kubisch-flächenzentriert
Dichte	$8,94 \text{ g/cm}^3$
Schmelzpunkt	$1083,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$
Siedepunkt	2595°C

Kupfer kommt in der Natur nur in kleinen Mengen als reines Metall vor. Hauptsächlich ist es in Oxiden („Cuprit“ Cu_2O und „Tenorit“ CuO), Sulfiden (z.B. „Chalkosin“ Cu_2S) und Carbonaten (z.B. Malachit $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) gebunden. Gewonnen wird Kupfer größtenteils aus den Erzen oder Metalllegierungen. Dafür kommt z.B. das Schmelzmetallurgische Verfahren oder die Elektrolyse zum Einsatz [Hol 07].

Verwendet wird Kupfer hauptsächlich zur Herstellung von Metalllegierungen und in der Elektroindustrie. Letzteres vor allem wegen seiner guten elektrischen Leitfähigkeit, die nur noch von Silber übertroffen wird. Aufgrund der ebenfalls guten Wärmeleitfähigkeit wird es ebenso als reines Material oder in Form von Legierungen für die Herstellung von Braukesseln, Destillationsapparaturen oder Heiz- bzw. Kühltaschen eingesetzt. Aber auch als Katalysatormaterial findet es große Beachtung, um noch eine weitere Verwendungsmöglichkeit zu benennen [Röm 14].

Kupferoxide

In dieser Arbeit werden das rote Cuprit (Cu_2O) [Hol 07], das metastabile Paramelaconit (Cu_4O_3) und Tenorit (CuO) [Li 91] verwendet. Letzteres wird auch als Material für Gassensoren betrachtet [Ram 10] [Ste 13-1] [Hen 12-1]. CuO und Cu_2O können durch Sauerstoffdiffusion in das Material hinein oder aus dem Material heraus ineinander umgewandelt werden. Dies wurde von Li et al. in seiner Arbeit genauer untersucht [Li 91]. Dabei hat er beobachtet, dass CuO durch thermische Behandlung im Vakuum eine Phasentransformation zu Cu_2O durchläuft. Cu_2O kann hingegen durch thermische Behandlung in einer Sauerstoffatmosphäre zu CuO umgewandelt werden. Das metastabile Cu_4O_3 kann im Vakuum thermisch zu Cu_2O und in Sauerstoffatmosphäre zu CuO umgewandelt werden. Paramelaconit kann jedoch nur durch eine Ionenstrahlbehandlung aus CuO entstehen (Abb. 18).

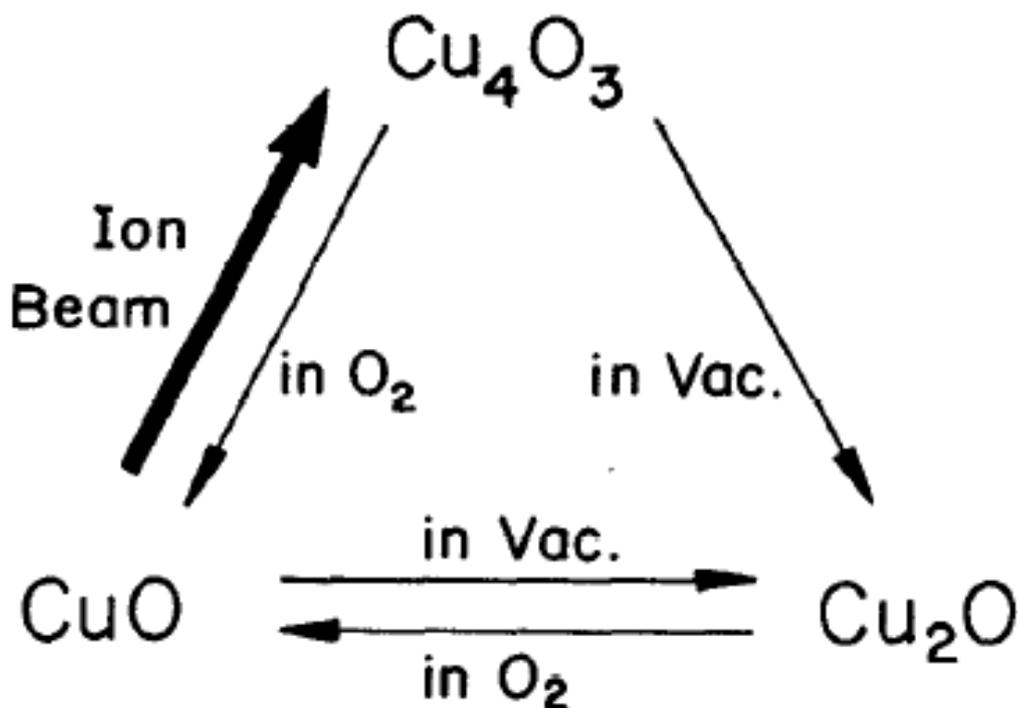


Abb. 18 Phasentransformation der Kupferoxide durch Sauerstoffdiffusion; aus [Li 91]

Bei Umgebungsluft entsteht Cu_2O unterhalb von etwa 250°C . Oberhalb von 250°C bis hin zu fast 1000°C zeigt das Phasendiagramm einen Bereich in dem CuO entsteht (Abb. 19) [Gao 01].

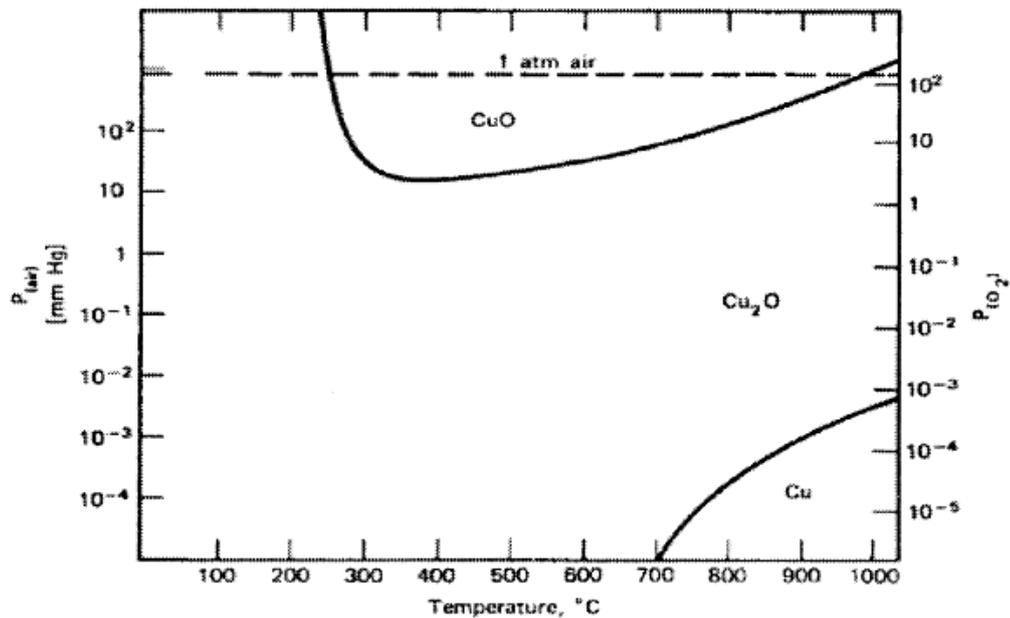


Abb. 19 Phasendiagramm Kupferoxide; aus [Gao 01]

Mit dem Sauerstoffanteil in den Kupferoxiden ändert sich jedoch nicht nur die vorliegende Phase, sondern auch innerhalb einer Phase die Ladungsträgerkonzentration. Meyer et al. zeigt, dass durch die Erhöhung des Sauerstoffgehaltes im Reaktivgas während des Sputterprozesses sich die Ladungsträgerkonzentration in einem gewissen Bereich verändern lässt (Abb. 20) [Mey 12].

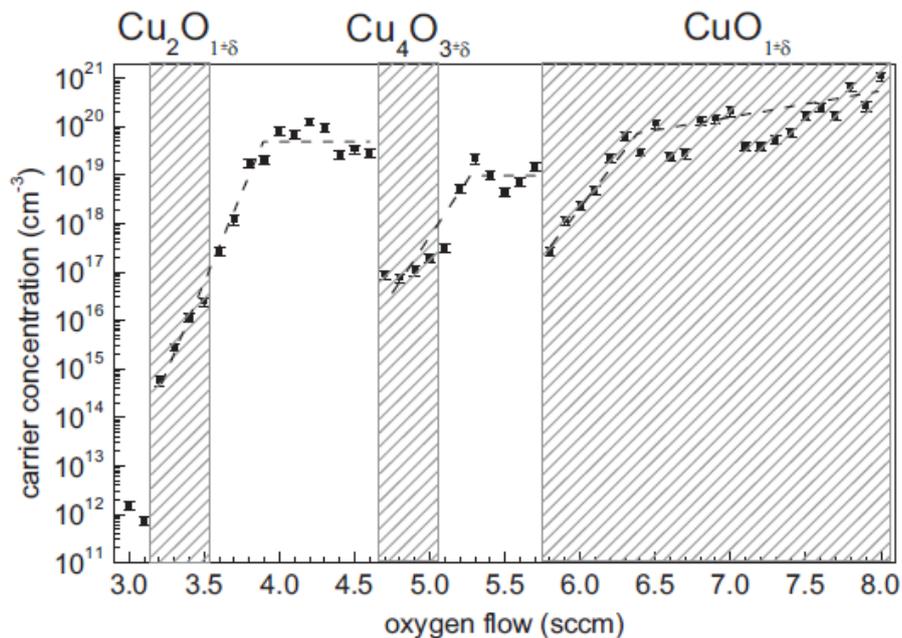


Abb. 20 Ladungsträgerkonzentration in Kupferoxiden in Abhängigkeit vom Sauerstoffanteil; aus [Mey 12]

In den folgenden drei Unterkapiteln werden die Eigenschaften, Herstellungsmethoden und Anwendungen der verwendeten Kupferoxide ausführlicher erläutert.

Cuprit (Cu_2O)

Cuprit (Cu_2O) ist ein natürlich vorkommendes Mineral mit roter Farbe [Hol 07]. Es kann durch die unterschiedlichsten Methoden synthetisiert werden. Als Bulkmaterial wird es beispielsweise durch die Oxidation von Kupfer Blechen, Zonenschmelzverfahren oder durch Hydrothermal Wachstum hergestellt [Ito 98]. Als Schicht ist es mit nahezu jeder Depositionstechnik wie z. B. Elektrodeposition, Sol-Gel Verfahren oder Sputtern herstellbar [Mey 12].

Cu_2O Filme sind gut strukturiert. Bei der Sputterdeposition muss jedoch beachtet werden, dass sie von Natur aus in polykristalliner Form entstehen. Für eine Vorzugsorientierung kommt es bei Sputterfilmen weniger auf die Substratorientierung als auf die Sputterleistung, die Plasmaverhältnisse und die Substrattemperatur an [Mey 12].

In der Forschung findet Cu_2O vor allem als Material für Solarzellen Beachtung [Mey 12] [Par 96]. Unter atmosphärischen Sauerstoffbedingungen ist es thermisch bis ca. 250°C stabil. Bei höheren Temperaturen oxidiert es zu CuO [Gao 01].

Elektrisch ist Cuprit ein natürliches p-Typ Halbleitermaterial [Gro 33] [Bra 51]. Die Ladungsträgerkonzentration ist abhängig von der Anzahl der Kationen Defizite. Zurzeit wird davon ausgegangen, dass Kupferfehlstellen als flache Akzeptoren agieren. Bei der Sputterdeposition kann dies durch den Sauerstoffanteil im Reaktivgas gesteuert und damit die Ladungsträgerkonzentration im Bereich von 10^{15} cm^{-3} bis 10^{19} cm^{-3} variiert werden [Mey 12].

Die Angaben zur Bandlücke variieren sehr stark. Thobor und Pierson berichten in ihrer Arbeit von einer Spanne von 2,0 eV bis 2,6 eV für Cuprit [Tho 03]. In dem Review Artikel von Meyer et al. wird ein Bereich von 1,4 eV bis 2,1 eV angegeben [Mey 12].

Bei der Bandstruktur zeigt das Valenzband bei Cu_2O einen überwiegend d-artigen Charakter, welcher von den $3d^{10}$ Zuständen des Kupfers kommt (rein ionische Beschreibung Cu^+ , O^{2-}). Das niedrigste Leitungsband hingegen weist einen 4s kupferartigen Charakter auf [Mey 12].

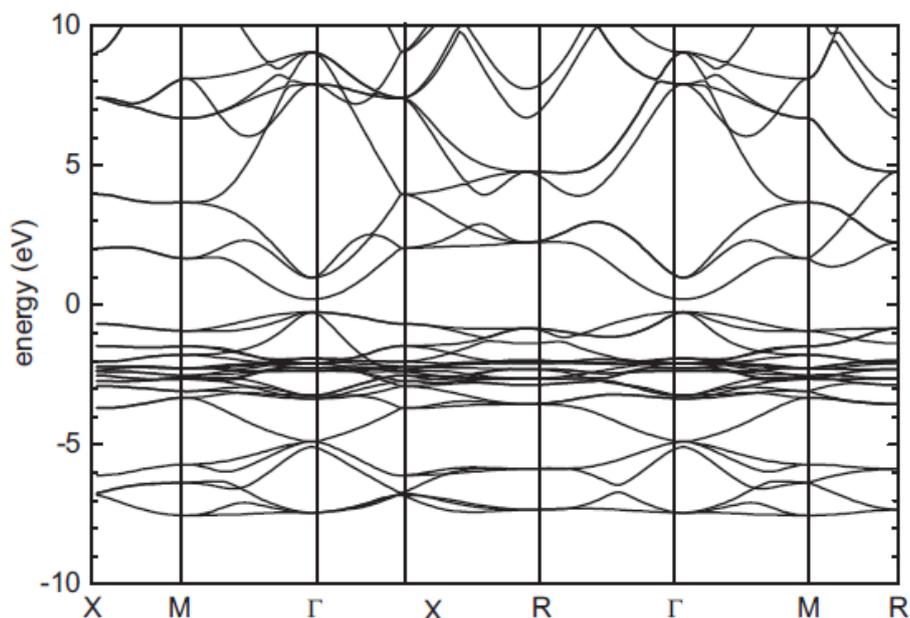


Abb. 21 Berechnete Bandstruktur Cu_2O ; aus [Mey 12]

Die Einheitszelle von Cuprit enthält 6 Atome. Davon sind 4 Kupfer Atome (blau) kubisch flächenzentriert angeordnet. Die beiden Sauerstoffatome (rot) bilden an den tetraedrischen Seiten ein kubisch raumzentriertes Untergitter. Dadurch sind die Sauerstoffatome vierfach Koordiniert und haben die Kupferatomen als nächsten Nachbarn. Die Kupferatome sind linear koordiniert, mit zwei Sauerstoffatomen als nächste Nachbarn (Abb. 22) [Mey 12].

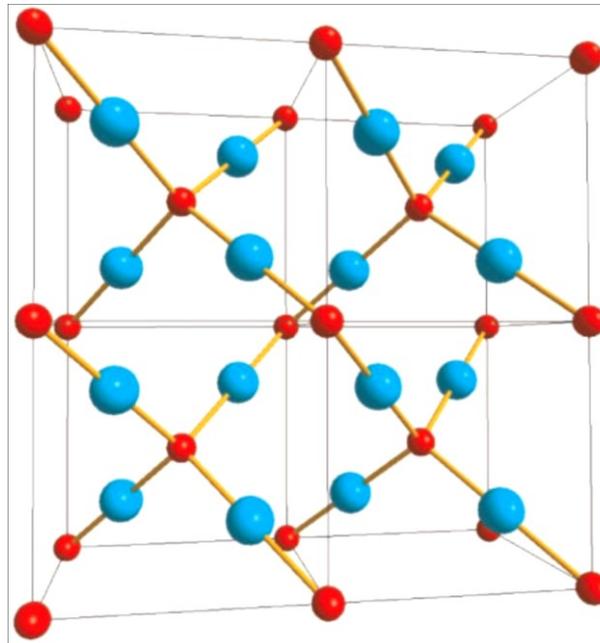


Abb. 22 Gitterstruktur Cu_2O ; aus [Mey 12]

Die kristallographischen Eigenschaften von Cu_2O sind in der Tab. 4 dargestellt [Mey 12].

Tab. 4 Kristallographische Eigenschaften von Cu_2O ; aus [Mey 12]

Gitterkonstante	$4,2696 \pm 0,0010 \text{ \AA}$
Raumgruppe	$\text{Pn}\bar{3}\text{m}$ (224)
Abstand Cu-O	$1,849 \text{ \AA}$
Abstand O-O	$3,68 \text{ \AA}$
Abstand Cu-Cu	$3,012 \text{ \AA}$
Zellvolumen	$(77,833 \pm 0,055) \times 10^{-24} \text{ cm}^3$
Formel Gewicht	143,14
Dichte	$5,749\text{-}6,140 \text{ g/cm}^3$
Schmelzpunkt	1235°C

Die grundsätzlichen Raman-Signale von Cu_2O liegen bei 90 cm^{-1} , 110 cm^{-1} , zwischen 140 cm^{-1} und 160 cm^{-1} , bei ungefähr 350 cm^{-1} , in der Nähe von 515 cm^{-1} sowie in dem Bereich von 630 cm^{-1} bis 660 cm^{-1} . Zusätzlich können bei 220 cm^{-1} und im Bereich von 400 cm^{-1} bis 490 cm^{-1} Signale durch multiphonon Raman-Streuung auftreten. Ein weiteres Signal bei 200 cm^{-1} kann durch lokale Vibrationen von Kupfer an den Sauerstoffseiten vorkommen [Mey 12].

Aufgrund der Austrittsarbeit von rund 5 eV kann man bei Cu_2O davon ausgehen, dass es unter anderem mit Gold und Platin ohmsche Kontakte formt [Mey 12]. In der Arbeit von Olsen et al. wird vermutet, dass die meisten Metalle Cu_2O reduzieren [Ols 79]. Unmittelbar an diesem Kontakt entsteht durch Reduktion oder Interdiffusion eine kupferreiche Region.

Paramelaconit (Cu_3O_4)

Paramelaconit (Cu_4O_3) [Tho 03] ist 1870 als Mineral in der Copper Queen Mine in Bisbee (Arizona/ USA) entdeckt worden. Synthetisch ist es bisher nur als Dünnschicht hergestellt worden. Die Herstellung erfolgt überwiegend mittels Sputterdeposition [Mey 12]. In einer Sauerstoffatmosphäre bleibt es unter Temperatureinwirkung bis 250°C stabil. Ab 300°C oxidiert es zu CuO [Tho 03].

Die Ladungsträgerkonzentration von Paramelaconit liegt mit 10^{17} cm^{-3} bis 10^{19} cm^{-3} in einem ähnlichen Bereich wie die von Cu_2O [Mey 12].

Die optische Bandlücke wurde in der Arbeit von Thobor und Pierson mittels UV-visible Transmission Messung bestimmt [Tho 03]. Dabei wurde unter der Annahme eines direkten Halbleiters eine Bandlücke von 2,47 eV und unter der Annahme eines indirekten Halbleiters eine Bandlücke von 1,34 eV gefunden. Die berechnete Bandstruktur von Paramelaconit ist in Abb. 23 dargestellt [Mey 12].

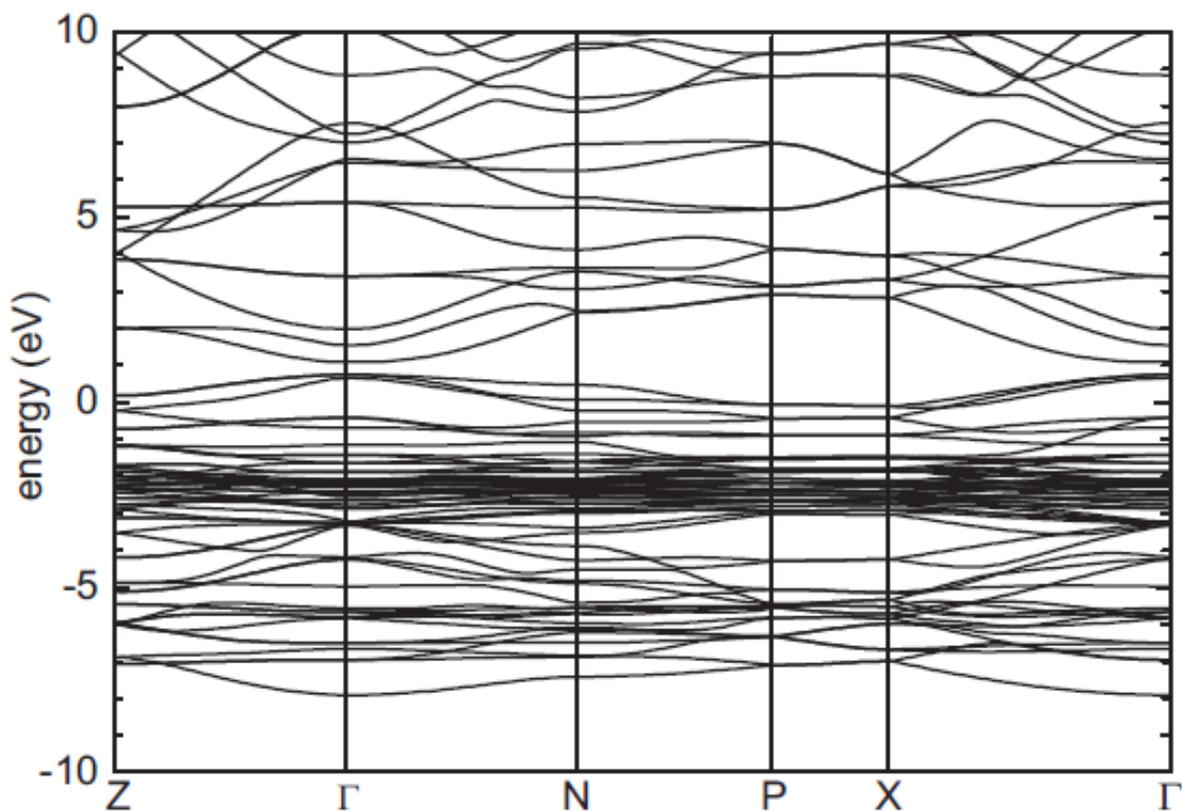


Abb. 23 Berechnete Bandstruktur Cu_4O_3 ; aus [Mey 12]

Paramelaconit hat eine tetragonale Symmetrie. Seine Struktur und seine Zelldimension sind ähnlich zu der von SrCu_2O_2 . In beiden Verbindungen sind die $\text{Cu}^+\text{-O}$ Bindungen identisch. Nur die O(2) Plätze von dem Paramelaconit werden dort durch Strontium ersetzt. Der Cu_4O_3 Kristall besteht aus Stapel von zweifach koordinierten Kupferatomen (ähnlich zu Cu_2O) und vierfach koordinierten Kupferatomen (ähnlich zu CuO). Seine Gitterstruktur ist in Abb. 24 zu sehen. Dabei sind die Kupferatome durch blaue und Sauerstoffatome durch rote Kugeln dargestellt [Mey 12].

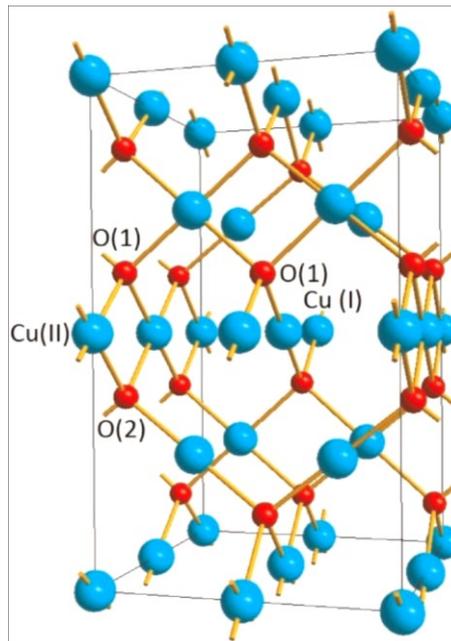


Abb. 24 Gitterstruktur Cu_4O_3 ; aus [Mey 12]

Die kristallographischen Eigenschaften von Cu_4O_3 sind der Tab. 5 zu entnehmen [Mey 12].

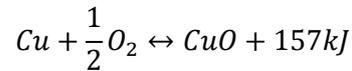
Tab. 5 Kristallographische Eigenschaften von Cu_4O_3 ; aus [Mey 12]

Raumgruppe	$I4_1/amd$ (Nr.141)
Einheitszelle	$a = 5,837 \text{ \AA}$
	$c = 9,832 \text{ \AA}$
Cu^+ -Sauerstoff Bindung	
Abstand $\text{Cu}(1) - \text{O}(1)$ (2x)	$1,867 \text{ \AA}$
Abstand $\text{O}(1) - \text{O}(1)$	$3,735 \text{ \AA}$
Cu^{2+} -Sauerstoff Bindung	
Abstand $\text{Cu}(2) - \text{O}(2)$ (2x)	$1,916 \text{ \AA}$
Abstand $\text{Cu}(2) - \text{O}(1)$ (2x)	$1,966 \text{ \AA}$
Abstand $\text{O}(1) - \text{O}(2)$ (2x)	$2,559 \text{ \AA}$
Abstand $\text{O}(1) - \text{O}(2)$ (2x)	$2,920 \text{ \AA}$
$\text{O}(1) - \text{Cu}$ Tetraeder	
Abstand $\text{O}(1) - \text{Cu}(1)$ (2x)	$1,867 \text{ \AA}$
Abstand $\text{O}(1) - \text{Cu}(2)$ (2x)	$1,966 \text{ \AA}$
Abstand $\text{Cu}(1) - \text{Cu}(2)$ (2x)	$2,919 \text{ \AA}$
Abstand $\text{Cu}(1) - \text{Cu}(2)$ (2x)	$3,229 \text{ \AA}$
$\text{O}(2) - \text{Cu}$ Tetraeder	
Abstand $\text{O}(2) - \text{Cu}(2)$ (2x)	$1,916 \text{ \AA}$
Abstand $\text{Cu}(2) - \text{Cu}(2)$ (2x)	$2,919 \text{ \AA}$
Abstand $\text{Cu}(2) - \text{Cu}(2)$ (2x)	$3,229 \text{ \AA}$
Zellvolumen	338 \AA^3
Zellinhalt	4 $[\text{Cu}_4\text{O}_3]$
Formel Gewicht	302,18
Dichte	$5,93 \text{ g/cm}^3$

Bei der Ramanspektroskopie können fünf Signale unterschieden werden. Diese befinden sich bei 175 cm^{-1} , 280 cm^{-1} , 320 cm^{-1} , 530 cm^{-1} und 610 cm^{-1} [Mey 12].

Tenorit (CuO)

Tenorit (CuO) ist ein natürlich vorkommendes Erz mit schwarzer Farbe. Es kann unter anderem durch thermische Behandlung an Luft nach folgender Reaktionsgleichung entstehen [Hol 07]:



Neben der thermischen Oxidation kann man CuO auch durch elektrochemische Prozesse herstellen [Zha 14]. Auch die Anwendungsgebiete sind breit gefächert. Neben den in dieser Arbeit betrachteten Gas Sensoren wird CuO unter anderem auch in Solarzellen, Katalysatoren, Varistoren oder als magnetisches Speichermedium verwendet [Wu 06] [Zha 14]. Tenorit hat eine hohe Temperaturstabilität. Seine thermische Zersetzung beginnt in Luft erst bei 1026°C [GES 14-1].

Wu et al. schreibt in seiner Arbeit, dass Kupferfehlstellen die stabilsten Defekte im Kupfer(II)oxid sind [Wu 06]. Dies gilt sowohl in kupfer- als auch sauerstoffreicher Umgebung. Das deutet darauf hin, dass CuO ein intrinsischer p-Typ Halbleiter ist. Die Kupferfehlstellen dienen hier als Akzeptoren und sind somit für die Löcherleitung verantwortlich. Mit steigendem Sauerstoffgehalt steigt auch die Ladungsträgerkonzentration. Durch Sputterdeposition können Filme mit einer Ladungsträgerkonzentration von 10^{17} cm^{-3} bis 10^{20} cm^{-3} hergestellt werden [Mey 12].

Die Angaben zur Bandlücke von CuO variieren in der Literatur. Jeong und Choi schätzten in ihrer Arbeit eine Bandlücke von 1,2 eV über die Leitfähigkeit im Bereich um 1000°C ab [Jeo 96]. Thobor und Pierson berichten von einem Bereich zwischen 1,75 eV bis 1,9 eV in der betrachteten Literatur [Tho 03]. In der Arbeit von Wu et al. wird auf andere Literatur verwiesen, welche die Bandlücke von CuO in einem Bereich von 1,2 eV bis 1,9 eV sieht [Wu 06]. In dieser Arbeit wurde aber auch mittels lokaler Spin-Dichte Näherung und der Hubbard Energie (LSDA + U) eine indirekte Bandlücke von 1,0 eV berechnet. Meyer et al. schreibt in seiner Arbeit jedoch, dass diese Berechnung mit Vorsicht gesehen werden muss und noch fortgeschrittene Berechnungen notwendig sind um diesen Vorschlag zu untermauern [Mey 12].

Eine berechnete Bandstruktur ist in Abb. 25 dargestellt [Mey 12].

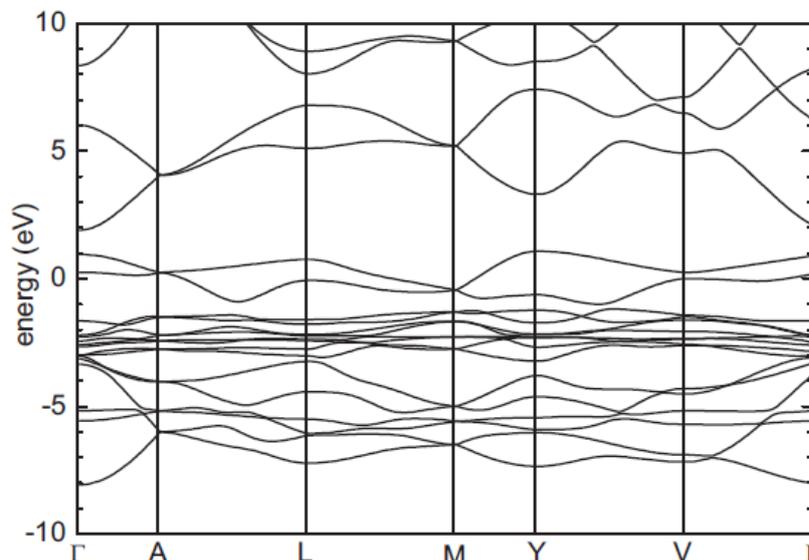


Abb. 25 Berechnete Bandstruktur CuO; aus [Mey 12]

Tenorit hat eine monokline Symmetrie. Es hat vier CuO Moleküle in der Einheitszelle und zwei CuO Moleküle in der Primitiven Zelle [Åsb 70]. Dabei ist jedes Atom von vier der jeweils anderen Sorte umgeben. In Abb. 26 ist die Gitterstruktur zu sehen. Die Kupferatome sind hier blau und die Sauerstoffatome rot dargestellt [Mey 12].

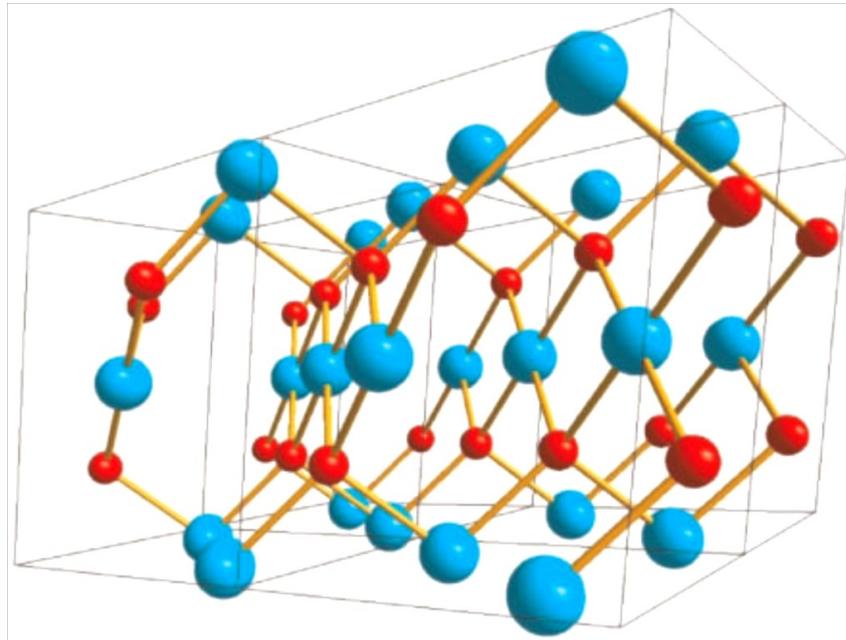


Abb. 26 Gitterstruktur CuO; aus [Mey 12]

Die kristallographischen Eigenschaften von CuO sind der Tab. 6 zu entnehmen [Mey 12] [Åsb 70].

Tab. 6 Kristallographische Eigenschaften von CuO; aus [Mey 12] [Åsb 70]

Raumgruppe	C2/c (No.15)
Einheitszelle	a = 4,6837 Å
	b = 3,4226 Å
	c = 5,1288 Å
	$\beta = 99,54^\circ$
	$\alpha, \gamma = 90^\circ$
Abstand Cu – O	1,96 Å
Abstand O – O	2,62 Å
Abstand Cu - Cu	2,90 Å
Zellvolumen	81,08 Å ³
Zellinhalt	4 [CuO]
Formel Gewicht	79,57
Dichte	6,515 g/cm ³
Schmelzpunkt	1201 °C

Bei der Untersuchung mittels Ramanspektroskopie sind bei Tenorit zwei deutliche Signale um 290 cm⁻¹ und 340 cm⁻¹ zu sehen. Ein weiteres, jedoch schwaches Signal, befindet sich bei 620 cm⁻¹ [Mey 12]. In der Arbeit von Gong et al. wird die Oxidation von gesputterten Kupferschichten bei verschiedenen Temperaturen untersucht [Gon 95]. Die bei 300°C oxidierten Proben zeigten Signale nahe 293 cm⁻¹ und 340 cm⁻¹. Proben, die bei 400°C oxidiert worden sind, zeigen außerdem noch ein Signal bei 624 cm⁻¹ und ein sehr breites und starkes Signal bei 1100 cm⁻¹.

Kupfersulfide

Kupfersulfide kommen in der Natur in unterschiedlicher Stöchiometrie vor [Cha 83]. In der Physik werden davon häufig das kupferreiche Chalkosin (Cu_2S) und das schwefelreiche Covellin (CuS) untersucht. Dies gilt vor allem für den Anwendungsbereich der Solarzellen [He 01] [Tez 07] [Mar 13]. Aber auch die Verwendung von Kupfersulfid als Ammoniak- (NH_3) Sensor wird in der Literatur erwähnt [Set 01]. Neben den beiden bereits genannten Kupfersulfidphasen finden auch noch drei weitere häufig Beachtung. Dies sind Djurleit ($\text{Cu}_{1,91-1,97}\text{S}$), Digenit ($\text{Cu}_{1,766-1,901}\text{S}$) und Anilit ($\text{Cu}_{1,75}\text{S}$). Abb. 27 zeigt das Phasendiagramm von Kupfer und Schwefel [Cha 83].

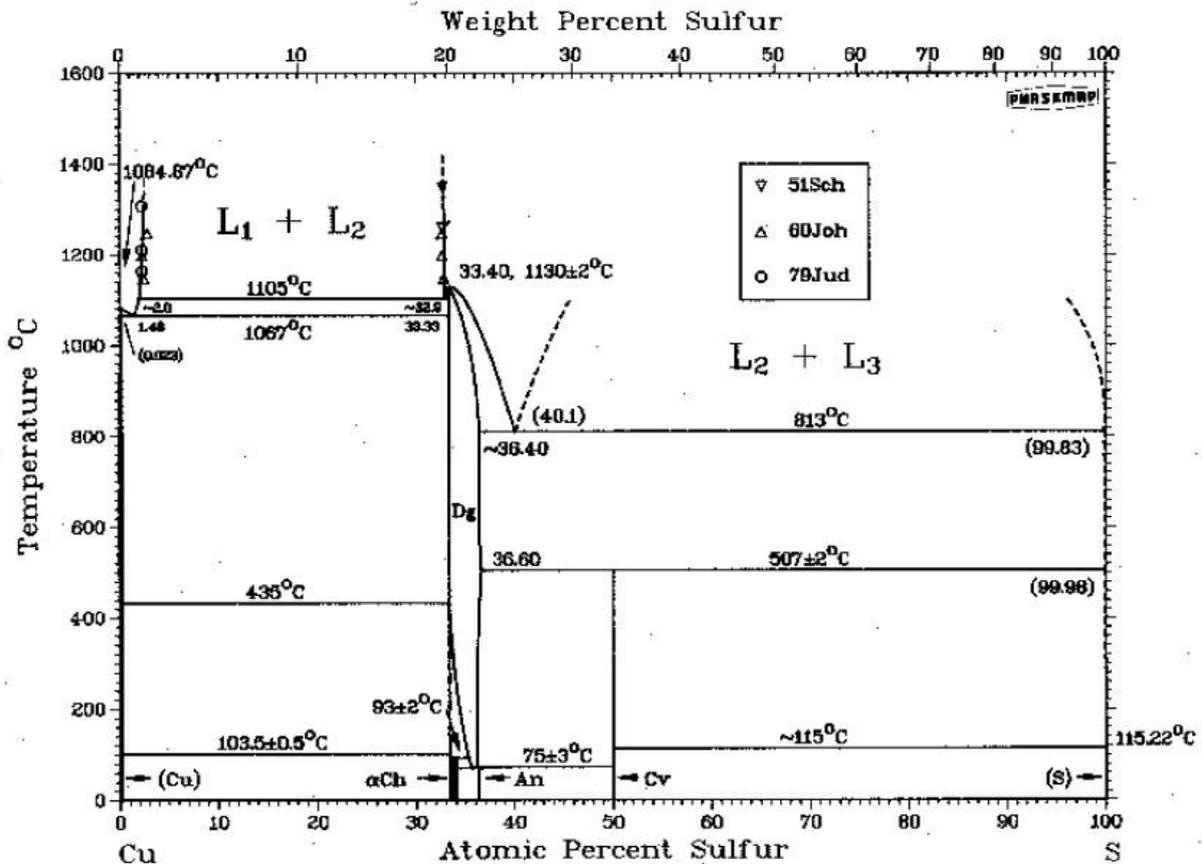


Abb. 27 Phasendiagramm von Kupfer und Schwefel; aus [Cha 83]

Synthetisch werden Kupfersulfide auf unterschiedlichste Arten hergestellt. Kundu et al. stellt beispielsweise die unterschiedlichen Phasen durch Verschwefelung von Kupfer her [Kun 08]. Aber auch nasschemische Methoden [Hua 94] [Tez 07], Sputterdeposition [He 01] oder Atomic Layer Deposition (um beispielsweise hochorientierte Dünnschichten zu erhalten) [Mar 13] sind in der Literatur beschrieben.

Den Kupfersulfiden wird ein p-Typ Verhalten zugeschrieben [Bur 76], [Gro 95]. Die Majoritätsladungsträger in Cu_xS sind freie Löcher, welche durch Kupferfehlstellen entstehen. Es wird angenommen, dass die Kristalle ein stabiles Schwefeluntergitter haben, an denen Kupferionen schwach gebunden sind. Durch das Entfernen von Kupfer erhöht sich die Löcher-Konzentration. Dies kann unter anderem durch Degradieren des Cu_xS geschehen, wenn sich eine Oxidschicht an der Oberfläche ausbildet. Dieser Prozess ist jedoch auch reversibel. Umgekehrt kann in reduzierender Atmosphäre Kupfer an der Oberfläche frei gesetzt werden und zurück in den Bulk diffundieren. Auch durch das

Anlegen einer Gleichspannung können sich die Materialeigenschaften verändern. Mittels Ladungsfluss von Elektronen, Löchern und Kupferionen können kupferreiche Regionen entstehen [Hmu 82].

Die Kupferkonzentration beträgt in Cu_xS $4 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. Sie hängt mit der Stöchiometrie und der Ladungsträgerdichte P annäherungsweise wie folgt zusammen [Hmu 82]:

$$x = 2 \left(1 - \frac{P}{4 \cdot 10^{22}} \right)$$

Die Verbindung zwischen dem spezifischen Widerstand ρ , der Mobilität μ und der Ladungsträgerdichte P ist hier wie folgt gegeben [Hmu 82]:

$$\frac{1}{\rho} = q\mu P$$

Auch wenn hier die Drift Mobilität benötigt wird, kann in dem Fall der Kupfersulfide die Hallmobilität verwendet werden. Bei degenerierten Halbleitern ($P > 10^{17}$) sind diese ungefähr gleich. Der spezifische Widerstand und die Ladungsträgerdichte hängen darüber hinaus auch stark davon ab, ob es sich um einen Dünnschicht oder um Bulkmaterial handelt. Mit Gold kann Cu_2S Ohm'sche Kontakte bilden [Hmu 82].

Martinson et al. zeigt in seiner Arbeit, dass in schwefelreicheren Kupfersulfiden der Widerstand, durch den Anstieg von Kupferfehlstellen, deutlich sinkt [Mar 13]. Abb. 28 zeigt den Zusammenhang zwischen vorliegender Kupfersulfidphase und der Ladungsträgerkonzentration bzw. dem spezifischen Leitwert. Covellin, welches hier nicht eingezeichnet ist, hat nach He et al. eine Ladungsträgerkonzentration im Bereich von 10^{22} cm^{-3} [He 01].

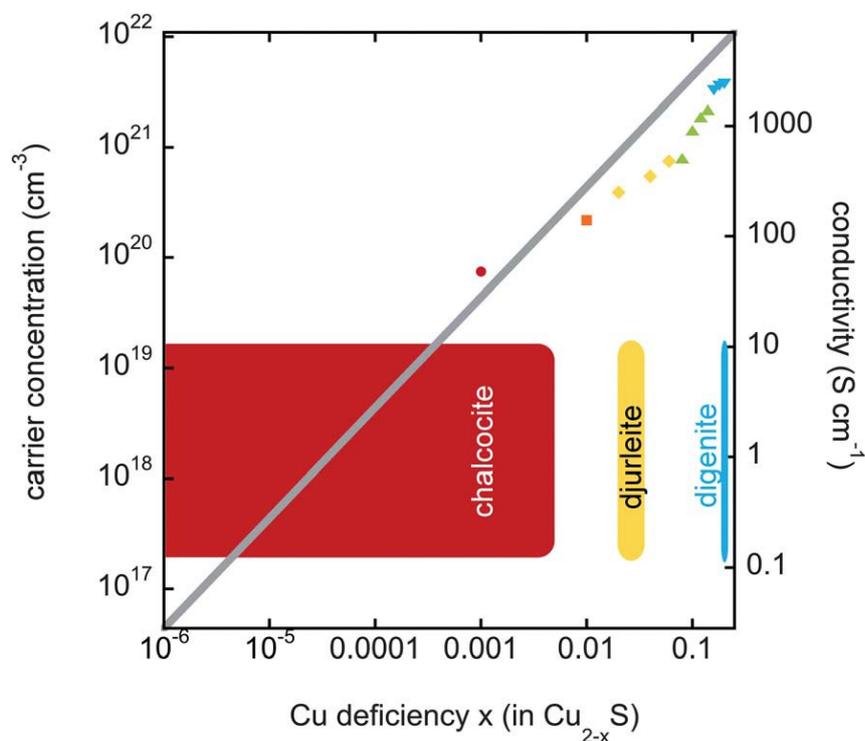


Abb. 28 Ladungsträgerkonzentration und spezifischer Leitwert von Kupfersulfiden; aus [Mar 13].

Auch eine Temperaturbehandlung hat einen deutlichen Einfluss auf den Widerstand. Eine Temperaturerhöhung auf 130°C verbessert den Schichtwiderstand. Bei 200°C wird dieser jedoch, vermutlich durch Oxidation, wieder schlechter. Durch weiteres Aufheizen steigt der Widerstand deutlich an. Dies geschieht jedoch vermutlich durch die Zerstörung des Filmes [Mar 13].

In der folgenden Tab. 7 sind die betrachteten Verbindungen mit Kupfer- zu Schwefelgehalt, Name, Bandlücken (i. = indirekt/ d. = direkt), Raumgruppe und Kristallisation sowie den Gitterparametern aufgeführt. Die Werte mit ihren Referenzen sind in den folgenden Unterkapiteln zu den einzelnen Verbindungen zu finden.

Tab. 7 Übersichtstabelle Kupfersulfide

Verbindung	Name	Bandlücke	Raumgruppe	Gitterparameter [nm]		
				a	b	c
Cu _{1,988-2} S	Chalkosin	i. 1,05 eV d. 1,70 eV -2,40 eV	P6 ₃ /mmc hexagonal	0,395	-	0,675
Cu _{1,94-1,97} S	Djurleit	d. 1,3 eV	Pnmm orthoromb.	2,695 ± 0,005	1,571 ± 0,003	1,356 ± 0,003
Cu _{1,766-1,901} S	Digenit	i. 1,55 eV d. 2,00 eV -2,55 eV	Fm3m kubisch	0,5567	-	-
Cu _{1,75} S	Anilit		Pnma orthoromb.	0,789 ± 0,016	0,784 ± 0,016	1,01 ± 0,022
CuS	Covellin	i. 1,55 eV d. 2,00 eV -2,58 eV	P6 ₃ /mmc hexagonal	0,3794 ±0,0003	-	1,6332 ± 0,001

Abschließend sind in Tab. 8 XPS Referenzwerte für verschiedene Kupferverbindungen angegeben [Cha 92].

Tab. 8 XPS Referenztable für Kupferverbindungen; aus [Cha 92]

XPS standardization of copper compounds*

Compound	E_B^b	E_B	ΔE^c	E_1^d	$\Delta\alpha^c$	E_B^b	E_B
	Cu2p _{3/2}	Cu2p _{1/2}		Cu(LMM)		O1s _{1/2}	S2p
Cu	932.6	952.4	19.8	918.8	0	-	-
Cu ₂ O	932.5	952.8	20.3	917.2	- 1.7	530.1	-
CuO	933.8	954.1	20.3	918.0	+ 0.4	529.6	-
Cu(OH) ₂	934.6	954.2	19.6	916.5	- 0.3	531.2	-
Cu ₂ S	932.6	952.5	19.9	918.0	- 0.8	-	161.8
CuS	932.5	952.4	19.9	918.1	- 0.8	-	162.5
CuSO ₄	935.2	955.5	20.3	915.9	- 0.3	531.9	168.8

In den folgenden Unterkapiteln wird etwas ausführlicher auf die in dieser Arbeit betrachteten Kupfersulfide eingegangen. Das Hauptaugenmerk liegt dabei jedoch auf dem Covellin und Chalkosin.

β-Chalkosin (β-Cu_{1,988-2}S)

In dieser Arbeit wird, aufgrund der verwendeten Temperaturen, das β-Chalkosin betrachtet. Es entsteht oberhalb von 103,5°C. Sein Kupfer zu Schwefelverhältnis variiert, im Temperaturbereich von 93°C bis 300°C, zwischen 1,988 bis 2,000. Es gehört zu der Raumgruppe P6₃/mmc. Untersuchungen an einem natürlichen Kristall ergaben bei 125°C für die Gitterparameter $a = 0,395$ nm und $c = 0,675$ nm. Eine Einheitszelle besteht aus zwei Formeleinheiten. Die Schwefelatome liegen hierbei in hexagonal dichtester Packung vor, während die Kupferatome in den Zwischenräumen zwei-, drei- und vierfach-koordiniert vorliegen. Die Kupferatome sind sehr mobil und bewegen sich im Gitter fast wie eine Flüssigkeit. Es wird angenommen, dass dies an der möglichen tetraedrischen-, dreieckigen- und linearen-Koordination der Kupferatome liegt [Cha 83].

He et al. hat an Sputterschichten eine Ladungsträgerkonzentration von 10^{19} cm⁻³ bei Raumtemperatur und einen spezifischen Widerstand von ca. 0,1 Ω cm, bei den in dieser Arbeit relevanten Temperaturen, bestimmt [He 01]. Eine Untersuchung von Grozdanov und Najdoski hat an einer 80 nm dicken Schicht bei 130°C einen Schichtwiderstand von 600 Ω/□ ergeben [Gro 95]. Sie haben je nach Bestimmungsmethode eine Bandlücke von 1,70 eV – 2,40 eV erhalten. Nair et al. berichtet von einer indirekten Bandlücke von 1,05 eV und einer direkten von 1,7 eV [Nai 98].

Minceva-Sukarova et al. hat an einem amorphen Film ein Raman Signal bei 472 cm⁻¹ detektiert [Min 97].

Djurleit (Cu_{1,94-1,97}S)

Das Kupfer zu Schwefelverhältnis von Djurleit variiert in einem Bereich von 1,94 bis 1,97 [Mar 13] [Cha 83]. Es zählt zu der Raumgruppe Pmnm und ist orthorombisch/pseudoorthorombisch. Die Bestimmung der Gitterparameter eines Einkristalls hat folgende Werte für $a = (2,695 \pm 0,005)$ nm, für $b = (1,571 \pm 0,003)$ nm und für $c = (1,356 \pm 0,003)$ nm ergeben. Die Schwefelatome sind in hexagonal dichtester Packung angeordnet. Eine Einheitszelle enthält 128 formulare Einheiten [Cha 83]. Djurleit besitzt eine direkte Bandlücke von 1,3 eV [Nai 98].

Digenit (Cu_{1,766-1,901}S)

Bei 200°C variiert das Kupfer zu Schwefelverhältnis von Digenit in einem Bereich von 1,766 bis 1,901. Es gehört zu der Raumgruppe Fm3m. Die Untersuchung an einem Einkristall bei 80°C hat für den Gitterparameter einen Wert von $a = 0,5567$ nm ergeben. Die Schwefelatome liegen in einer kubisch flächenzentrierten dichtesten Packung vor. Eine Untersuchung deutet auf eine statistische Verteilung von 9/10 aller Kupferatome, über 24 gleiche Plätze in jedem Schwefel Tetraeder, hin. Dadurch gibt es 192 Plätze in einer Einheitszelle, welche viermal Cu_{1,8}S enthält [Cha 83].

Grozdanov und Najdoski haben an einer 120 nm dicken Schicht bei 130°C einen Schichtwiderstand von 160 Ω/□ bestimmt [Gro 95]. Die Bandlücke liegt je nach verwendeter Methode in einem Bereich von 2,00 eV bis 2,55 eV. Nair et al. hat für Digenit eine indirekte Bandlücke von 1,55 eV bestimmt [Nai 98].

Anilit (Cu_{1,75}S)

Bei Anilit liegt das Kupfer- zu Schwefelverhältnis bei 1,75. Es zählt zu der Raumgruppe Pnma und ist orthorombisch. Die Schwefelatome haben hier eine fast kubisch flächenzentrierte Ausrichtung, in

dessen Zwischenräumen die Kupferatome tetraedrisch und dreieckig koordiniert sind. Die Bestimmung der Gitterparameter an einem synthetischen Kristall hat für $a = (0,789 \pm 0,016)$ nm, für $b = (0,784 \pm 0,016)$ nm und für $c = (1,01 \pm 0,022)$ nm ergeben [Cha 83].

Covellin (CuS)

Covellin zählt zu der Raumgruppe $P6_3/mmc$. Die Bestimmung der Gitterparameter an synthetischem Material hat für $a = (0,3794 \pm 0,0003)$ nm und für $c = (1,6332 \pm 0,001)$ nm ergeben [Cha 83]. Unterhalb von 55 K ist Covellin orthorombisch. Oberhalb von 55 K ist es hexagonal [Lia 93] mit 6 CuS pro Zelle [Cha 83] und einer Dichte von $4,68 \text{ g/cm}^3$ [Ziv 05]. In der Struktur von Covellin nehmen sowohl die Kupfer- als auch die Schwefelatome zwei unterschiedliche Koordinationsumgebungen ein. Abb. 29 zeigt die Gitterstruktur von CuS. Die schwarzen Kugeln stellen die Kupferatome dar und die grauen Kugeln die Schwefelatome. Die Schwefel-Schwefel Bindungen, welche die einzelnen Schichten miteinander verbinden, sind hier nicht eingezeichnet [Tez 07].

In dem Gitter befinden sich zwei Drittel aller Kupferatome im Zentrum der eckenteilenden Schwefeltetraeder. Diese bilden sich zu einer zwei dimensional Schicht senkrecht zur c - Achse aus. Jene 2-dimensionalen Schichten werden durch Schwefel Atome verbunden, die als S_2 Dimere vorliegen. Das restliche Drittel der Kupferatome befindet sich im Zentrum eines Dreiecks von Schwefelatomen [Tez 07].

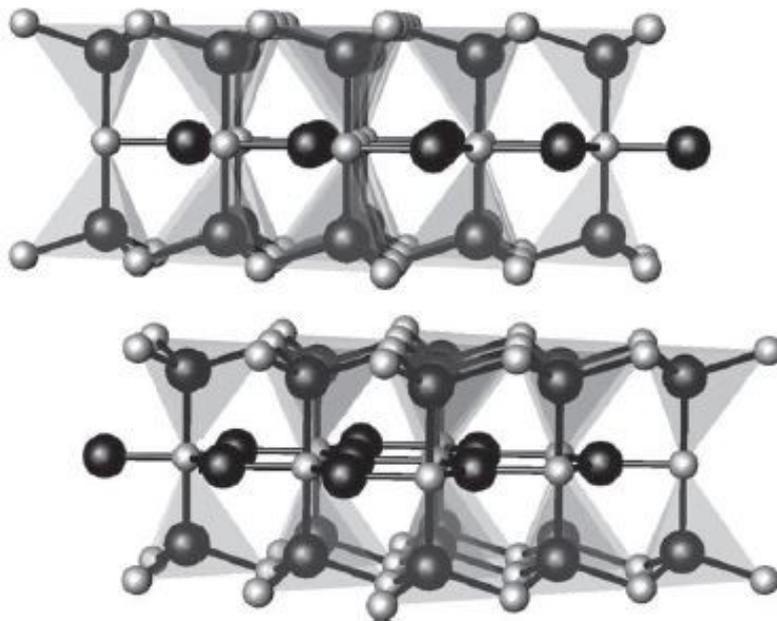


Abb. 29 Schematische Darstellung von CuS senkrecht zur c - Achse; aus [Tez 07]

Die Ebene mit den dreieckig planar koordinierten Kupferatomen wird auch als CuS-Schicht bezeichnet und die Schwefeltetraeder mit dem Kupfer in der Mitte als Cu_2S_2 -Schicht [Lia 93].

Nozaki et al. geht in seiner Arbeit davon aus, dass CuS ein intrinsischer p-Typ Halbleiter ist [Noz 91]. Seine gute Leitfähigkeit komme nicht durch das 3 d Orbital des Kupfers, sondern durch das 3 p Orbital des Schwefels zustande.

Dies wird auch durch die Arbeit von Liang und Whangbo untermauert [Lia 93]. Sie weisen ebenfalls auf den metallischen Charakter von CuS hin. Nach ihnen wird die elektrische Leitfähigkeit durch Löcher im Leitungsband hervorgerufen, welche 3 p Orbital Charakter haben. Eine Berechnung der Dispersionsrelation der Valenzbänder bei Raumtemperatur ist dargestellt in Abb. 30.

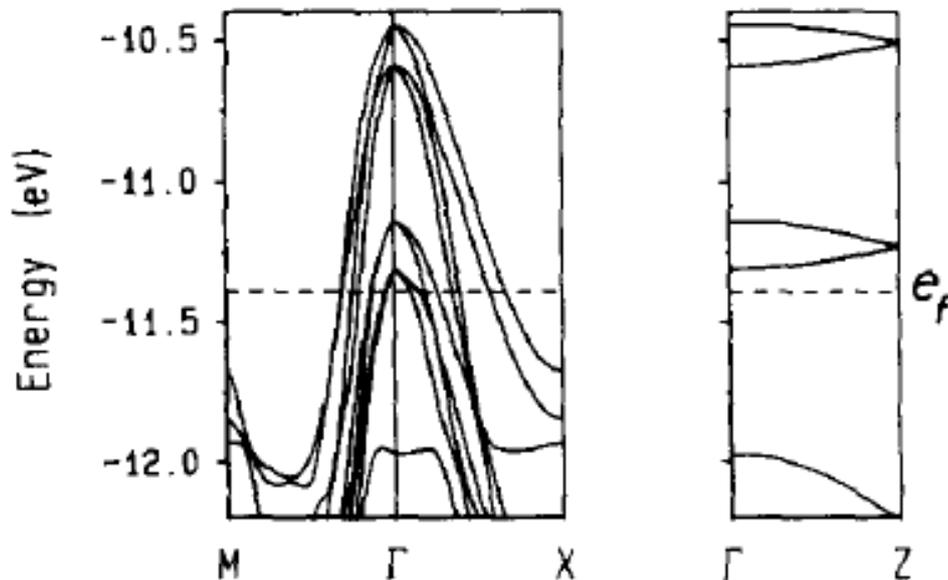


Abb. 30 Berechnete Dispersionsrelation der CuS Valenzbänder; aus [Lia 93]

Die gestrichelte Linie zeigt das Fermi-niveau (e_f). Dabei hat Γ die Koordinaten (0,0,0), $X = (a/2,0,0)$, $M = (a/2,b/2,0)$ und $Z = (0,0,c/2)$. Jedes der vier oberen Bänder besteht aus zwei weiteren unterb ndern, welche von dem Fermi-niveau geschnitten werden. Da diese Bänder eine erhöhte Energie in der Gegend von Γ haben, sind sie dort leer. Eine berechnete Teilzustandsdichte zeigt, dass die vier teilentleerten Bänder hauptsächlich von dem Schwefel aus der Cu_2S_2 Schicht kommen [Lia 93].

Daher lässt sich der Oxidationszustand von CuS am besten durch $(\text{Cu}^+)_3(\text{S}^{2-})_2(\text{S}_2^-)$ beschreiben [Lia 93].

Es ist gezeigt worden, dass CuS ein 3-dimensionales „Metall“ ist, dessen Leitfähigkeit jedoch höher entlang der CuS- und Cu_2S_2 -Schichten als entlang der c -Achse ist. Die Fermi-Flächen bestehen hier aus Zylindern entlang der $\Gamma - Z$ Richtung und die Querschnittsflächen jedes Zylinders oszillieren zwischen zwei leicht unterschiedlichen Werten [Lia 93].

Huang et al. zeigt, dass der Schichtwiderstand von Covellin abhängig von der Temperaturbehandlung ist [Hua 94]. Durch längere Temperaturbehandlung beginnt er zu sinken. Allerdings zeigt er auch, dass sich dünne Schichten bereits ab 150°C zersetzen. Dickere Schichten sind zwar noch bis 250°C stabil, jedoch fängt der Widerstand schon ab 200°C wieder an zu steigen. Gadgil et al. beobachtet in seiner Arbeit, dass trotz einer Temperatur von 150°C seine CuS-Probe für mehr als 250 Stunden stabil bleibt [Gad 86]. Nair et al. beschreibt ein ähnliches Verhalten [Nai 98]. Er berichtet von einer Temperaturstabilität bis 220°C . Danach beginnt die Bildung von Oxisulfiden.

He et al. hat an CuS-Sputterproben eine Ladungsträgerkonzentration ($C_{(x)}$) im Bereich von 10^{22} cm^{-3} gemessen [He 01]. Die Ladungsträger Mobilität (μ) hat im Bereich von $(1 - 4) \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gelegen. Der spezifische Widerstand beträgt ca. $2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$, bei den in dieser Arbeit relevanten Temperaturen.

Daraus lässt sich mit der Formel

$$R_{\square} = \frac{1}{q \int_0^{x_j} \mu C_{(x)} dx}$$

der Schichtwiderstand (R_{\square}) berechnen [Sze 85]. Mit der Elementarladung ($q = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$) und der Annahme das $C_{(x)}$ näherungsweise konstant ist ergibt sich für eine 1 nm dicke CuS-Schicht:

$$R_{\square} = \frac{1}{q \int_0^{x_j} \mu C_{(x)} dx}$$

$$R_{\square} = \frac{1}{q \mu C_{(x_j)} x_j}$$

$$R_{\square} = \frac{1}{1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 2 \frac{\text{cm}^2}{\text{V} \cdot \text{s}} \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3} \cdot 1 \text{ nm}}$$

$$R_{\square} = 3121,10 \Omega \rightarrow \frac{1}{R_{\square}} = G_{\square} = 3,20 \cdot 10^{-4} \text{ S}$$

als Abschätzung für den Schichtwiderstand. G_{\square} ist hierbei der Leitwert.

An dieser Stelle wird darauf hingewiesen, dass es sich hier nur um eine angenäherte Rechnung handelt, um eine Größenordnung abzuschätzen.

Grozdánov und Najdoski haben einen Schichtwiderstand von $45 \Omega/\square$ einer 90 nm dicken Schicht bei 130°C bestimmt [Gro 95]. Die Bandlücke liegt je nach verwendeter Methode in einen Bereich von 2,00 eV bis 2,58 eV. Nair et al. hat für Covellin eine indirekte Bandlücke von 1,55 eV bestimmt [Nai 98].

Gadgil et al. hat durch XRD-Untersuchungen beobachtet, dass CuS von Natur aus amorph ist [Gad 86].

Munce et al. berichtet bei mineralischem Covellin von einem Raman-Signal bei 471 cm^{-1} durch die Dehnung der Schwefel-Schwefel-Bindung und einer Gittermode bei 267 cm^{-1} [Mun 07]. In dieser Arbeit ist ein Signal bei 418 cm^{-1} beobachtet worden. Außerdem wird vermutet, dass breitere Moden, verschoben zu niedrigeren Frequenzen, auf eine amorphe nicht stöchiometrische schwefelangereicherte Phase hinweisen. Eine Schulter im Signal bei 420 cm^{-1} könne ein Hinweis für Kupfermangel sein.

Nach einer Temperaturbehandlung bei 150°C für 30 Minuten sind Signale bei 137 cm^{-1} , 265 cm^{-1} und 472 cm^{-1} beobachtet worden. Mineralisches Covellin zeigt bei 265 cm^{-1} , 473 cm^{-1} und 928 cm^{-1} Signale. Zum Vergleich liegen die Signale von elementarem Schwefel bei 164 cm^{-1} , 220 cm^{-1} , und 471 cm^{-1} [Mun 07].

Minceva-Sukarova et al. hat an einem amorphen, sowie amorph/kristallinen, Film noch ein Raman Signal bei 474 cm^{-1} und 926 cm^{-1} detektiert [Min 97]. Letzteres sei eine harmonische Oberschwingung des stärksten Bandes.

Schwefelwasserstoffgas

Schwefelwasserstoffgas (H₂S) ist ein farbloses und nach faulen Eiern riechendes Gas. Es hat eine Molmasse von 34,08 g/mol. Bei 1013 mbar und 20°C liegt der Umrechnungsfaktor bei 1 ml/m³ = 1,42 mg/m³. Der Dampfdruck beträgt 18,190 bar und die Löslichkeit 2,61 l/l bei 20 °C. Schwefelwasserstoffgas bildet mit Luft ein explosionsfähiges Gemisch [GES 14-2].

Es ist auch ein Zwischenprodukt bei der Herstellung von Natriumsulfid und organischen Schwefelverbindungen. Verwendet wird es ebenso bei der Schwefelgewinnung oder der Oberflächenbehandlung von Metallen [GES 14-2].

In der Zeit der regenerativen Energien spielt H₂S aber auch bei der Produktion von Biogas eine Rolle. Bei der Verbrennung von H₂S entsteht Schwefeldioxid (SO₂), das korrosiv auf Metallteile wirkt und die Nutzungsdauer von Motorölen deutlich senkt [Wel 00] [Sch 03]. Neben den negativen Wirkungen auf technische Anlagen ist es auch gefährlich für die Umwelt und den Menschen [Pip 09]. Zwar kann es schon bei sehr kleinen Gaskonzentrationen (0,02 ppm) wahrgenommen werden, aber durch anhaltender Exposition kommt es vorübergehend zur Adaptation oder bei höheren Konzentrationen (> 30 ppm) gar zum Ausfall der Geruchswarnung [GES 14-2]. Der **Maximale Arbeitsplatz Konzentrations Wert** (MAK-Wert) liegt in Deutschland für 8 Stunden Dauerbelastung bei 5 ppm. Der 15 Minuten Kurzzeitdurchschnittswert liegt bei 10ppm. Dieser Wert darf am Tag höchstens 4-mal überschritten werden [GES 14-3].

Im Wesentlichen wird H₂S durch Inhalation aufgenommen. Nachfolgend ist eine kurze tabellarische Darstellung (Tab. 9) der Wirkungsweise von H₂S in Abhängigkeit der Gaskonzentration nach Referenz [GES 14-2] aufgeführt.

Tab. 9 Wirkung von H₂S auf den Menschen; nach Referenz [GES 14-2]

Konzentration	Wirkung
ab 0,02 ppm	Mittlere Geruchsschwelle der menschlichen Nase: Geruch nach faulen Eiern
ab 0,15 ppm	Signifikante Geruchsbelästigung
5 ppm	8 Stunden MAK Wert
5-10 ppm	Erhebliche Geruchsbelästigung; Noch keine Reizungen/Beeinträchtigungen
10 ppm	MAK Kurzzeitwert
ca. 10 ppm	Einsetzen von Augenreizungen
20 – 30 ppm	Geruch ist widerwärtig
> 30 ppm	Verstärkte irritative Wirkung und schwere Störungen des zentralen Nerven- und Herz-Kreislauf-Systems; Ausfall der Geruchswarnwirkung
ab ca. 100 ppm	Nach kurzer Zeit Ausfall der Geruchswahrnehmung; Reizungen: Augen, Nasen- und Rachenschleimhäute
ab ca. 150 ppm	Kopfschmerz, Schwindel, Durchfall
300 – 500 ppm	Gefahr einer Lungenschädigung; Starke systemische Wirkungen: zum Beispiel Kopfschmerz, Schwindel und Bewusstlosigkeit
500 ppm	Schnell lebensbedrohliche Wirkung auf das zentrale Nervensystem und Herz; Letal nach Inhalation von ca. 30 Minuten
Ca. 1000 ppm	Unmittelbar Kollaps/Atemlähmung; Ein häufiges Symptom bei nicht letaler Intoxikation ist die Bewusstlosigkeit, gefolgt von einer scheinbar schnellen Erholung. Anschließend zeigen sich häufig neurotoxische Effekte, wie Übelkeit, Kopfschmerz u.s.w.

Auch nach dem Überleben von schweren Vergiftungen können langwierige oder dauerhafte Schädigungen zurückbleiben. Dazu zählen außerdem Defizite in der Konzentrationsfähigkeit oder Gleichgewichtsstörungen. In einzelnen Fällen ist auch über einen Ausfall des Geruchssinnes von über 2 Jahren berichtet worden [GES 14-2].

Präparation

In den nächsten Unterkapiteln wird auf die unterschiedlichen Herstellungsverfahren der zu vermesenden Schichten und Nanofasern eingegangen. Dabei werden die Verfahren kurz beleuchtet und die jeweiligen Betriebsparameter der entsprechenden Anlagen aufgeführt.

Kupferoxid-Sputter-Schichten

Die gesputterten Kupferoxidschichten sind von der AG Meyer des 1. Physikalischen Instituts der Justus-Liebig-Universität Gießen hergestellt worden.

Mittels RF-Magnetron-Sputtern ist es möglich Kupferoxide mit unterschiedlicher Stöchiometrie und Ladungsträgerkonzentration herzustellen. Dazu werden ein Kupfertarget und eine Mixtur aus Argon und Sauerstoff als Reaktivgas eingesetzt. Für weitere Details siehe [Mey 12].

In dieser Arbeit sind alle Proben auf Objekträgerglas der Firma Roth gesputtert worden (Abb. 31). Der Basisdruck der Anlage ist bei $3,7 \times 10^{-7}$ mbar gelegen und der Arbeitsdruck bei $4,8 \times 10^{-3}$ mbar. Die Schichten sind mit einer Leistung von 75 W hergestellt worden. Dabei ist der Argonfluss konstant bei 35 sccm pro Minute geblieben. Lediglich der Sauerstofffluss ist, je nach herzustellender Kupferoxidphase, verändert worden.

Cu_2O

Die Cu_2O -Proben sind mit einem Sauerstofffluss von 3,9 sccm pro Minute hergestellt worden. Diese Proben haben eine Schichtdicke von ca. $1 \mu m$ und eine 2 0 0 Orientierung.

Cu_4O_3

Die Cu_4O_3 -Proben sind mit einem Sauerstofffluss von 5,1 sccm pro Minute hergestellt worden. Diese Proben haben eine Schichtdicke von ca. $1 \mu m$ und eine 2 2 0 Orientierung.

CuO

Die CuO -Proben sind mit einem Sauerstofffluss von 6,3 sccm pro Minute hergestellt worden. Diese Proben haben eine Schichtdicke von ca. $1 \mu m$ und eine 1 1 -1 Orientierung.

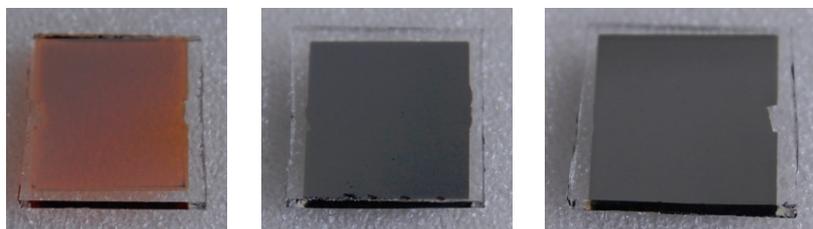


Abb. 31 Kupferoxid-Sputterschichten; von links: Cu_2O , Cu_4O_3 , CuO

Eine ausführlicher Charakterisierung ist in [Hen 14-1] zu finden.

Mit diesen Proben ist der Einfluss der Stöchiometrie auf Diffusion, auf die Perkolationschwelle und den kritischen Exponenten sowie die Entstehung von Cu-O-S Vorphasen nachgewiesen worden. In Tab. 10 sind alle Messungen und Charakterisierungen aufgeführt.

Kupfer(II)oxid-Dünnsfilme

Eine weitere Methode zur Herstellung von Kupfer(II)oxidschichten ist das thermische Oxidieren von Kupfer in Luft. Aufgrund des hohen Sauerstoffpartialdruckes entsteht so ab ca. 250°C CuO [Gao 01].

Um für die Messungen definierte CuO-Schichten zu erhalten, ist zunächst eine dünne Kupferschicht auf passivierte Siliziumwafer aufgebracht worden. Dazu wird ein thermischer Verdampfer (Mini-Coater) der Firma Tec Tra eingesetzt. Dieser ist mit zwei unabhängig beheizbaren Wolframschmelztiegeln ausgestattet. Mit Hilfe eines Shutters kann der Aufdampfprozess jederzeit unterbrochen werden. Die Schichtdickenmessung wird während des gesamten Aufdampfprozesses mittels Mikroquartzzaage durchgeführt. Dieser Vorgang findet bei einigen 10^{-6} mbar statt, um einerseits die niedrigere Siedetemperatur des Metalls auszunutzen und andererseits Verunreinigungen durch Fremdatome zu reduzieren.

In dieser Arbeit sind passivierte Siliziumwafer mit einer 1 1 1 Orientierung eingesetzt worden. Damit alle zu vermessenden Proben die gleichen Abmessungen haben, wird während des Aufdampfprozesses eine Schattenmaske vor den Wafer gespannt. Diese Schattenmaske enthält 16 Felder mit je einer Größe von 0,5 cm x 1,0 cm. Die 50 nm dicken Kupferschichten werden mit einer Depositionsrate von 0,1 nm pro Sekunde aufgebracht. Diese Wafer sind anschließend gebrochen worden, um die definierten Kupferflächen für die Messungen zu vereinzeln. Die vereinzelt Proben werden direkt vor jeder Messung im Messaufbau thermisch oxidiert. Dazu werden sie langsam auf über 250°C aufgeheizt und für 8 Minuten oxidiert. Bei diesem Vorgang verfärben sich die Schichten von typischem Kupferrot (Abb. 32 a)) zu einem grünlich schwarzen Farbton (Abb. 32 b)). Die angelegte Heizerspannung ist in Abb. 32 c) dargestellt.

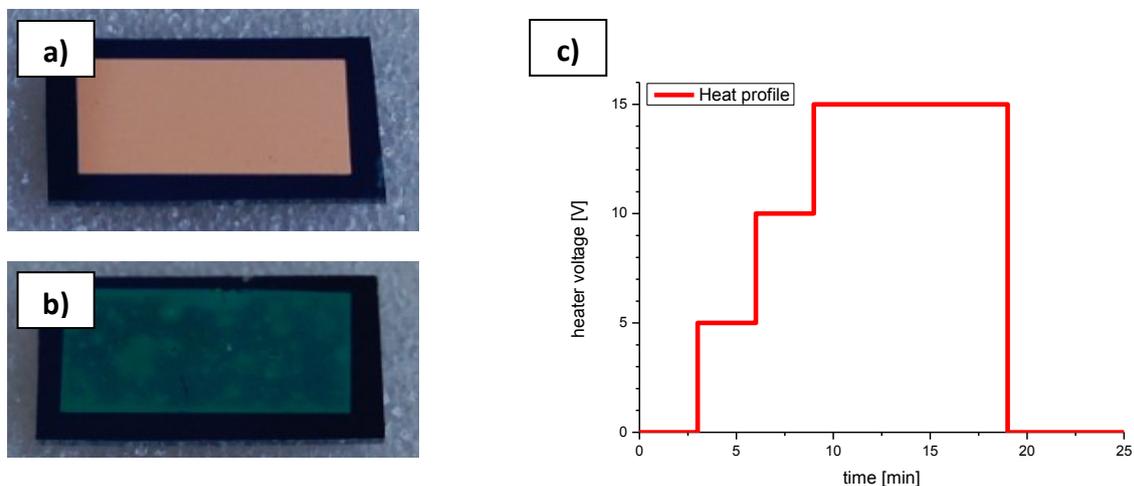


Abb. 32 a) Kupferschicht auf Si-Wafer nach dem Aufdampfen und b) nach der Oxidation; c) zeigt das Spannungsprofil während der Oxidation

Mit diesen Proben sind die Reproduzierbarkeit der Messungen, das Dosimeterverhalten und die Schwefelaufnahme von CuO nachgewiesen worden. In Tab. 10 sind alle Messungen und Charakterisierungen aufgeführt.

Elektrogesponnene Kupfer(II)oxid Nanofasern

Die in der Arbeit verwendeten Kupfer(II)oxid-Nanofasern sind mittels Elektrospinning von der AG Greiner (vormals Philipps-Universität Marburg, jetzt Universität Bayreuth) hergestellt worden.

Dafür ist eine Lösung aus Polyvinylbutyral (PVB) und Kupfernitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) (Verhältnis PVB:Cu = 1:1) in Ethanol angerührt worden. Diese Lösung wird anschließend in einer Elektrospinninganlage zu den gewünschten Fasern gesponnen. Hierzu wird die Lösung kontinuierlich mit einer Pumpe zu der Kapillarspitze der Anlage gepumpt und so eingestellt, dass sich ein kleiner Tropfen an dieser ausbilden kann. Durch das Anlegen einer Spannung zwischen Spitze und Grundplatte der Anlage verformt sich der entstandene Tropfen im elektrischen Feld, wodurch sich im Idealfall ein „Faserstrahl“ ergibt. Dieser „Faserstrahl“ ist mit einem Metallrahmen aufgefangen worden, bis eine durchgängige Fasermatte aus PVB/ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ auf ihm entstanden ist (Abb. 33 links). In diesem Fall ist eine Spannung von 25 kV bei einem Elektrodenabstand von 20 cm verwendet worden [Hen 12-1]. Für weitere Details zum Elektrospinning wird auf weiterführende Literatur verwiesen [Li 04] [Gre 07].

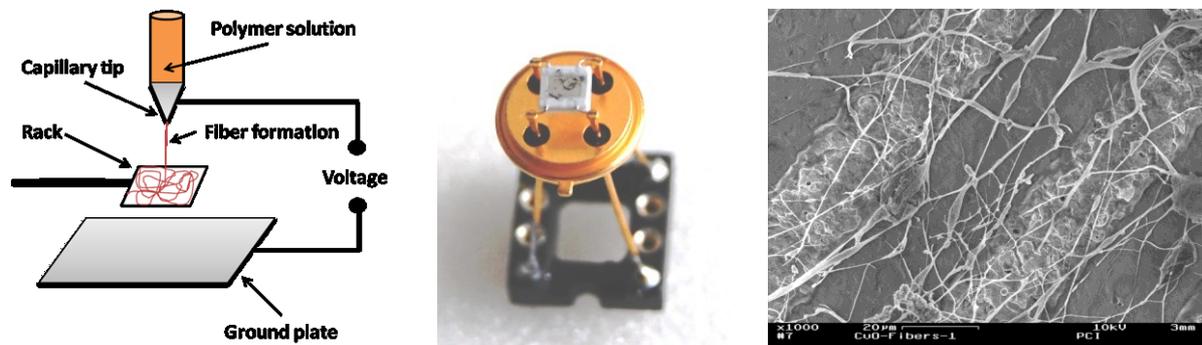


Abb. 33 links: Schema einer Elektrospinninganlage; aus [Hen 12-1]/ mitte UST Gassensorsubstrat mit CuO-Nanofasern/ rechts: REM-Aufnahme der CuO-Nanofasern auf dem Sensorsubstrat mit Platin Elektroden; aus [Hen 12-2]

Für das Kalzinieren der PVB/ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ Nanofasern zu CuO-Nanofasern sowie dem elektrischen Auslesen und beheizen der Proben werden für die weiteren Schritte kommerzielle 3 mm x 3 mm Gassensorsubstrate der Firma UST verwendet. Diese bestehen aus einem Aluminiumoxid- (Al_2O_3) Substrat und besitzen eine Interdigitalstruktur (IDS) aus Platin (Pt) sowie einen 10Ω Platinheizer (Abb. 33 mitte) [UST 14].

Vor dem Aufbringen der Nanofasern werden die Substrate nacheinander in einem Ultraschallbad, in Aceton, Isopropanol und destilliertem Wasser, für einige Sekunden gereinigt. Anschließend erfolgt für 5 Minuten bei 600°C unter Luft die Trocknung. Danach wird ein Stück aus der Fasermatte herausgetrennt und mit einem Tropfen destilliertem Wasser auf dem Substrat fixiert. Das Substrat wird daraufhin in 30 Minuten erneut auf 600°C geheizt. Bei dieser Temperatur werden die Fasern für 24 Stunden kalziniert. Dadurch zersetzt sich das PVB und das $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ wandelt sich in CuO um [Hen 12-1] [Hen 13]. Die so entstandenen Nanofasern haben einen mittleren Durchmesser von (483 ± 143) nm [Hen 12-2].

Mit diesen Proben sind der (für Perkolation in einem 3-dimensionalen System) kritische Exponent, das Dosimeterverhalten, die Schwefelaufnahme von CuO, das Integrationsverhalten, sowie die Regeneration und Wiederverwendbarkeit der Proben nachgewiesen worden. In Tab. 10 sind alle Messungen und Charakterisierungen aufgeführt.

CuO-/Silica-Nanofasern

Die in der Arbeit verwendeten CuO-/Silica-Nanofasern sind von Giuliana Beck (AG Smarsly/ Physikalisch-Chemisches Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen) hergestellt und mit Kupfernitrat imprägniert worden.

Zunächst werden Silica-Nanofasern mittels Elektrosponning Verfahren hergestellt. Dazu ist eine Lösung, bestehend aus einer kommerziellen Ludox® Dispersion (Silica Partikel) mit Polyvinylpyrrolidon (PVP), verwendet und auf eine Aluminiumfolie gesponnen worden. Die entstandene Fasermatte wird anschließend von der Folie abgezogen und im Ofen bei 550°C kalziniert, um poröse Silica- Nanofasern zu erhalten. Diese porösen Si- Nanofasern werden anschließend in eine gesättigte Kupfernitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) Lösung getaucht, um sie zu imprägnieren. Danach sind sie ebenfalls mit einem Tropfen Wasser auf einem kommerziellen 3 mm x 3 mm Gassensorsubstrat der Firma UST fixiert und bei 500°C kalziniert worden. Bei dieser Temperatur zersetzt sich das PVP und das Kupfernitrat wandelt sich zu CuO um. Abb. 34 zeigt eine REM-Aufnahme der CuO-/Silica-Nanofasermatte nach dem Kalzinieren. Das Inlay zeigt, dass das CuO sich an den Fasern befindet [Bec 14].

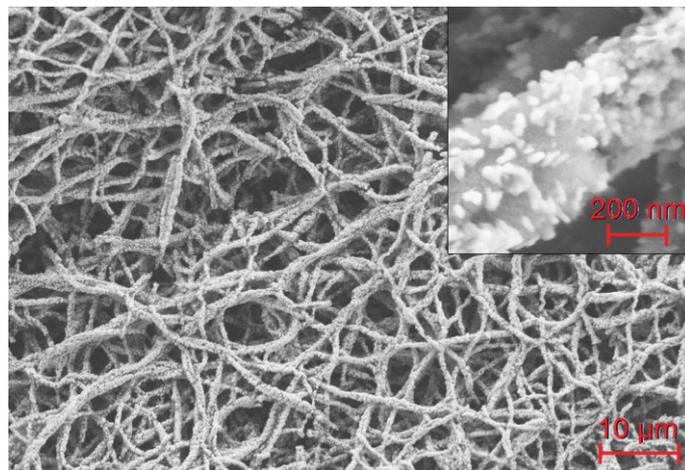


Abb. 34 REM-Aufnahme einer CuO-/Silica-Nanofasermatte/ Inlay zeigt, dass das CuO an den Fasern hängt; aus [Bec 14]

Mit diesen Proben sind die Schwefelaufnahme von CuO, das Dosimeterverhalten, das Integrationsverhalten, der Einfluss der H_2S Gesamtmenge, der Einfluss der relativen Luftfeuchte auf die Reaktionskinetik, sowie die Regeneration und Wiederverwendbarkeit der Proben während einer quasi-kontinuierlichen H_2S -Messung nachgewiesen worden. In Tab. 10 sind alle Messungen und Charakterisierungen aufgeführt.

Experimentell - Apparatives

Inhalt:

Analytik

Elektrische Messungen

Messaufbau für Schichten/Dünnschichten

Messkammer

Sensorblock

Gasmischer

Analytik

Rasterelektronenmikroskop (HREM + EDX)

Die Rasterelektronenmikroskop- (REM) Aufnahmen und die energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) sind an einem HREM-EDX Leo Gemini 982 des Physikalisch-Chemischen Instituts der Justus-Liebig-Universität Gießen durchgeführt worden.

Raman-Spektrometer

Die Ramanuntersuchungen sind an einem Renishaw mit Mikroskopsystem des 1. Physikalischen Instituts der Justus-Liebig-Universität Gießen bei Raumtemperatur durchgeführt worden. Für die Untersuchungen wird ein polarisierter Laser mit einer Wellenlänge von 633 nm verwendet. Dieser wird durch ein Objektiv mit 50-facher Vergrößerung auf der Probenoberfläche fokussiert. Durch das gleiche Objektiv wird das von der Probe gestreute Licht auf ein Spektrometer (Fokus = 250 mm) geleitet, aufgeteilt und anschließend von einer CCD Kamera detektiert. Das System hat eine spektrale Auflösung von ca. $1,5 \text{ cm}^{-1}$ [Mey 12] [Hen 14-2].

Röntgenphotospektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotospektroskopie ist an einer PHI 5000 Versaprobe Anlage von Physical Electronics durchgeführt worden. Als Quelle wird eine Aluminiumanode benutzt, die einen fokussierten Röntgenstrahl von 120 μm Breite erzeugt. Die Analysentiefe liegt im Bereich von 5 nm – 10 nm. Die emittierten Elektronen werden analysiert mit einer Passenergie von 46,95 eV. Für das Anfitzen der Spektren werden ein Shirley Hintergrund und Gaußfunktionen verwendet. Alle Messungen werden durch das Setzen des C 1s Peaks auf 284,8 eV ladungskompensiert [Hen 14-1].

Alle Messungen und die dazugehörigen Auswertungen sind von Hauke Metelmann aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen durchgeführt worden [Hen 14-1].

Flugzeit Sekundär Ionen Massenspektroskopie (TOF-SIMS)

Die tiefenaufgelöste Elementanalyse ist mit einem Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometer (ToF-SIMS) durchgeführt worden. Dafür ist ein ToF-SIMS 5-100 von IONTOF verwendet worden. Die Anlage ist mit einer 25 keV Bi-Cluster Primär-Ionen-Kanone und 2 kV Cs und O₂-Sputterkanonen für die Tiefenanalyse ausgestattet. Zur Analyse wird eine Fläche von 75 x 75 μm^2 im Zentrum der Sputterfläche von 200 x 200 μm^2 verwendet. Als Primär-Ionen kommen Bi⁺-Ionen (E = 25 keV, I = 1,7 pA) zum Einsatz. Dabei wird die Kanone im Hochstrom-Paket-Modus verwendet und hat dabei eine Massenauflösung von $m/\Delta m > 8000$ FWHM für Schwefel ($m = 32,97$). Tiefenprofile werden im Zeilensprungmodus aufgenommen. Dazu werden 1 kV Cs⁺-Ionen (1 s Sputtern, 0,5 s Pause) mit einem Ionenstrom von ca. 135 nA verwendet. Eine Ladungskompensation wird mit einer Niedrigenergieelektronenkanone vorgenommen. Die Tiefenprofile sind im Negative-Ionen-Modus aufgenommen worden. Für die Datenanalyse kommt die Surface Lab 6.3 Software (IONTOF) zum Einsatz [Hen 14-1].

Alle Messungen und die dazugehörigen Auswertungen sind von Dr. Marcus Rohnke aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen durchgeführt worden [Hen 14-1].

Profilometer

Die Sputterkrater der ToF-SIMS Untersuchung sind mit einem Alpha step IQ von KLA Tencor vermessen worden.

Auswertesoftware (OriginPro 8.5G)

Für die Auswertung der aufgenommenen Messdaten ist die Software OriginPro 8.5G verwendet worden. Mit ihrer Hilfe werden die Rohdaten der Leitwertmessungen importiert und graphisch dargestellt. Auch Verrechnungen der Daten miteinander, die Datenanalysen und das Anfitzen von Funktionen werden mit dieser Software durchgeführt.

Elektrische Messungen

Die Leitwertmessungen der unterschiedlichen Kupferoxid-Schichten und Elektrogenesponnenen CuO-Nanofasern sind mit zwei unterschiedlichen Messsystemen durchgeführt worden. Zum einen kommt das Elektrometer 6517A der Firma Keithley zum Einsatz und zum anderen wird eine Messbox verwendet.

Das elektrische Auslesen der Kupferoxid-Schichten sowie dessen Beheizung werden mit Hilfe eines Messaufbaus durchgeführt. Dieser befindet sich während den Gasmessungen in einer eigens konstruierten Messkammer mit elektrischen Anschlüssen, Prüfgaszuführung und Gasabzug.

Die Nanofaser-Proben sind auf kommerzielle Sensorsubstrate der Firma UST aufgebracht und anschließend darauf vermessen worden. Diese Substrate werden für die Gasmessungen in einen Sensorblock aus Teflon eingespannt.

Um die gewünschten Gaskonzentrationen aus Prüfgasen und synthetischer Luft mit gewünschter Feuchte mischen zu können, wird eine Gasmischeinheit verwendet.

In den folgenden Unterkapiteln werden die Betriebsparameter der Messgeräte, der Aufbau des Gasmischers, des Messaufbaus, der Messkammer und des Sensorblocks beschrieben.

Elektrometer – Keithley 6517 A

Die elektrischen Leitwerte der Kupferoxid-Schichten werden mit einem Keithley 6517A gemessen. Durch einen GPIB/USB-Adapter werden die Messdaten an einen PC übertragen, mit Hilfe eines Lab-View Programms dargestellt sowie in einer Textdatei mit Zeitstempel aufgezeichnet.

Dabei ist das Elektrometer so programmiert, dass es jede Sekunde einen Spannungspuls von 1 V für 100 ms an die Schicht anlegt und währenddessen den Widerstand im normalen Widerstandsmodus misst. Mit dieser Einstellung ist es möglich den Widerstand über mehrere Größenordnungen zu messen, ohne die Proben zu zerstören. In der restlichen Zeit liegt kein Potential an der Schicht an. Dadurch wird außerdem eine Veränderung der Schicht, durch ein angelegtes Potential verringert [Kun 08]. Das Messsystem ist von Thorsten Wagner während seiner Dissertation aufgebaut worden [Wag 10].

Durch das Umschalten der Messbereiche dieses Gerätes kommt es vor, dass vereinzelt Messwerte nicht korrekt erfasst und deswegen mit einem Widerstandswert im Bereich von $9,9 \times 10^{37} \Omega$ in die Textdatei eingetragen werden. Diese Werte werden bei der Graphischen Auswertung entfernt (Glättung). Des Weiteren ist es mit den gewählten Messparametern nicht möglich Widerstände unter 90Ω zu erfassen. Dazu ist bei einigen Messungen (jeweils angegeben) ein 100Ω Widerstand in Reihe eingesetzt und später vom gemessenen Wert abgezogen worden.

Messbox

Die elektrischen Leitwerte der Nanofasern sind mit einer, von Daniel Meixner selbst entwickelten, Messbox gemessen worden. Mit dieser ist es unter anderem möglich, bei bis zu vier Kanälen unabhängig voneinander, gepulste Widerstandsmessungen mit konstanter Messspannung durchzuführen. Gleichzeitig ist jeder Kanal mit einer unabhängigen Heizungssteuerung versehen. Pro Kanal können

bis zu 350 mA Strom ausgegeben werden. Die Ansteuerung erfolgt über ein von, Daniel Meixner geschriebenes, Lab-View Programm. Der schematische Aufbau ist für einen Kanal in Abb. 35 dargestellt.

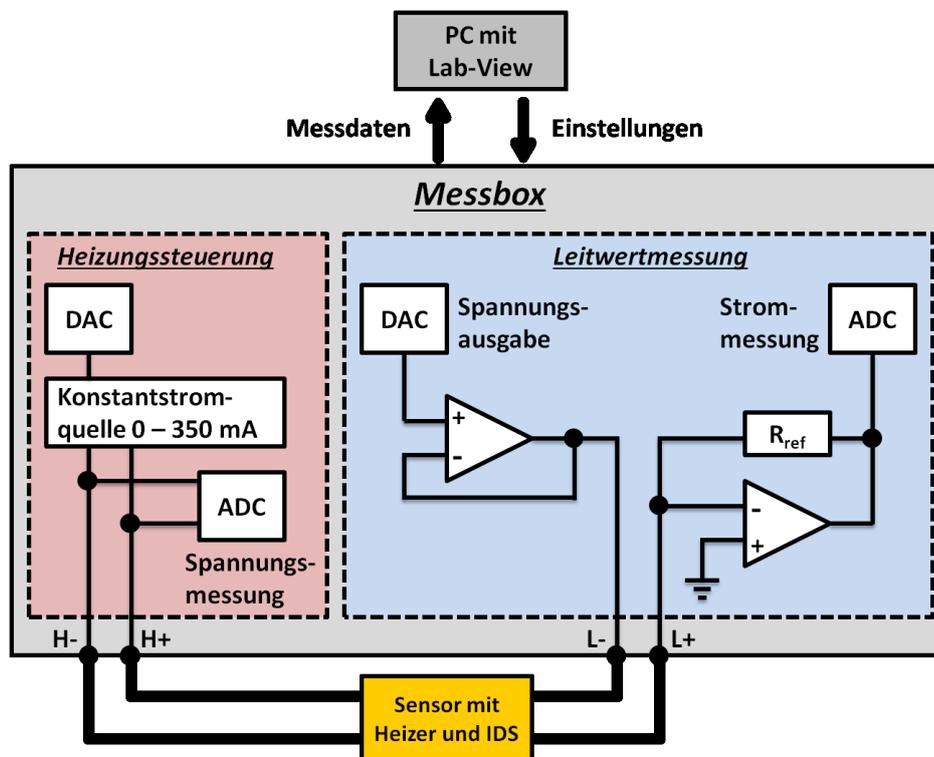


Abb. 35 Schematischer Aufbau der Messbox

Die Einstellungen (Messspannung, Spannungspulsdauer, Betriebstemperatur des Sensors, etc.) werden in dem Lab-View Programm vorgenommen und von dem PC zur Messbox gesendet.

Der Heizer des Sensorelementes wird mit einer variablen Stromquelle betrieben. Durch eine kontinuierliche Messung des Spannungsabfalls über dem Heizer mittels Analog-Digital-Converters (ADC) wird die aktuelle Heizertemperatur berechnet. Die Steuerung erfolgt mit Hilfe einer PID-Reglung auf einem Mikrocontroller. Dieser gibt die einzustellenden Stromwerte an einen Digital-Analog-Converter (DAC) aus, welcher die Stromquelle ansteuert.

Für Leitwertmessungen werden Pulse mit konstanter Spannung verwendet, welche im Lab-View-Programm eingestellt worden sind. Die in Abb. 35 gezeigte Messbrücke erlaubt es den Leitwert der sensitiven Schicht bei konstantem Spannungsabfall zu bestimmen. Dieser Messwert wird anschließend zum PC gesendet.

Das Lab-View-Programm erstellt eine Textdatei in der auch Zeitstempel, Heizertemperatur und Leitwert eingetragen sind [Mei 13].

In dieser Arbeit wird, wie bei dem Keithley Elektrometer, eine Messspannung von 1 V verwendet. Die Spannung wird entweder kontinuierlich oder pulsweise für 100 ms pro Sekunde angelegt.

Diese Messbox ist auch schon für Messungen in mehreren wissenschaftlichen Veröffentlichungen verwendet worden [Weh 12] [Hen 12-1] [Hen 12-2] [Weh 13-1] [Bec 14].

Messaufbau für Schichten/Dünnsfilme

Für die Vermessung bzw. Herstellung der Kupferoxid-Schichten/Dünnsfilme ist ein Messaufbau von Dr. Christoph Wehrenfennig verwendet worden. In diesen können die Schichten mittels $27\ \Omega$ Keramikwiderstand beheizt bzw. thermisch oxidiert werden. Zur elektrischen Kontaktierung der Schichten kommen zwei vergoldete Federkontaktstifte zum Einsatz (Abstand 3,5 mm). Diese sind in ein Stück Teflon eingelassen und werden gleichzeitig dazu genutzt, die zu vermessenden Schichten gegen den Keramikwiderstand zu drücken. Das zu vermessende Gas wird mittels fixiertem Vitonschlauch direkt auf die Schicht geleitet. Die Temperatur der zu vermessenden Schicht kann mit einem Thermoelement (Typ K) überwacht werden (Abb. 36).

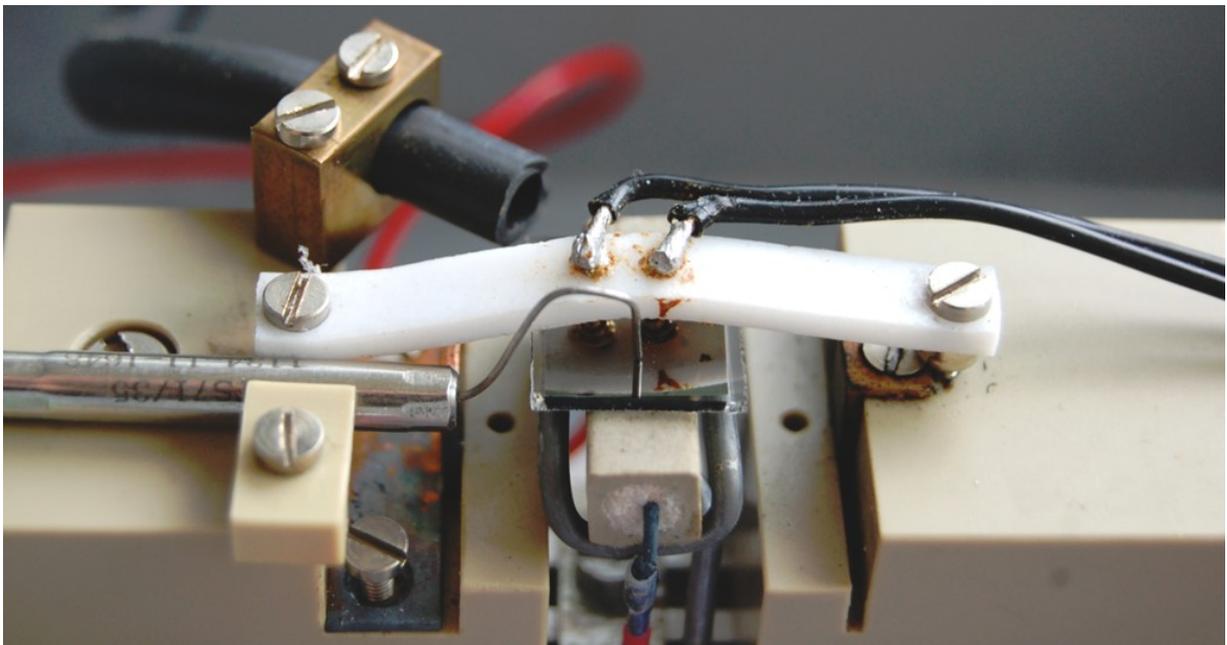


Abb. 36 Messaufbau für Kupferoxidschichten

Messkammer

Um die äußeren Bedingungen während den Messungen möglichst konstant zu halten, wird der Messaufbau für die Kupferoxidschichten in einer eigens konstruierten Messkammer betrieben.

Diese besteht aus einem Gehäuse mit Deckel (Abb. 37), welcher sich fest verschrauben lässt. Das Gesamtvolumen beträgt $1600\ \text{cm}^3$. Auf der einen langen Seite befinden sich ein Anschluss für die Gasdurchführung, sowie ein Anschluss mit integriertem Lüfter für die Gasabsaugung. Auf der anderen Seite sind Buchsen für 4 mm Bananenstecker in das Gehäuse eingebracht. Diese sind für die elektrische Versorgung des Heizers und das Auslesen der Schicht notwendig. Eine dieser Buchsen ist ausgebaut worden um ein Thermoelement (Typ K) in die Messkammer einzubringen. Hierfür wird das Loch in der Kammer mit einem Gummistopfen verschlossen. Damit kein Gas an diesen Stellen austreten kann werden alle Buchsen in der Kammer mit Parafilm abgedichtet.

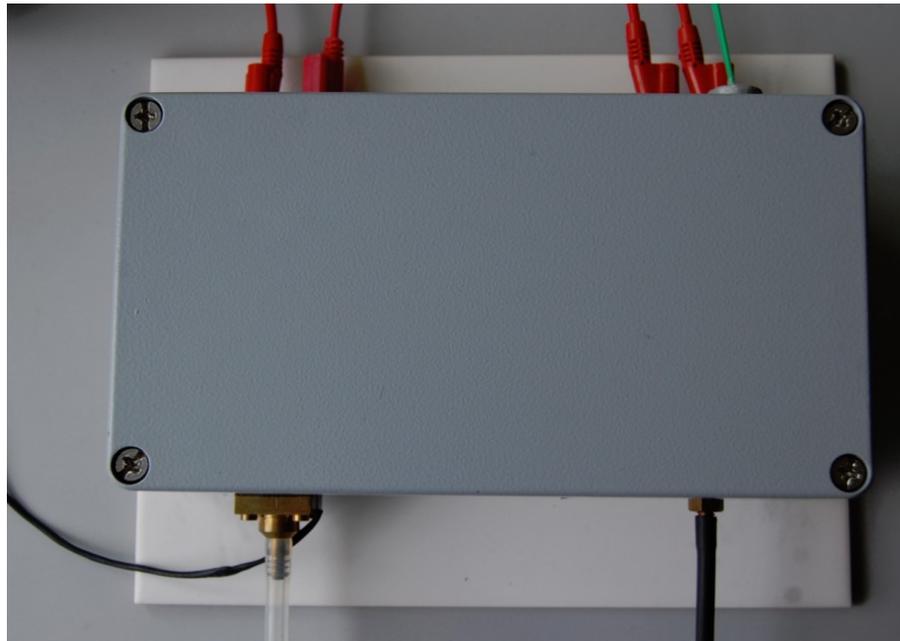


Abb. 37 Messkammer

Sensorblock

Für die Vermessung der Nanofasern auf den Sensorsubstraten ist ein sogenannter Sensorblock verwendet worden.

Dieser besteht aus einem hohlen Würfel Teflon mit zwei Schlauchanschlüssen und vier Löchern. In diese Löcher können die Sensorsubstrate eingespannt und mittels Schrauben fixiert werden. Alle Sensorhalterungen, die nicht verwendet werden sind mit Viton und einem Stück Lochblech abgedeckt worden. Abschließend ist zur weiteren Abdichtung noch Parafilm eingesetzt worden.

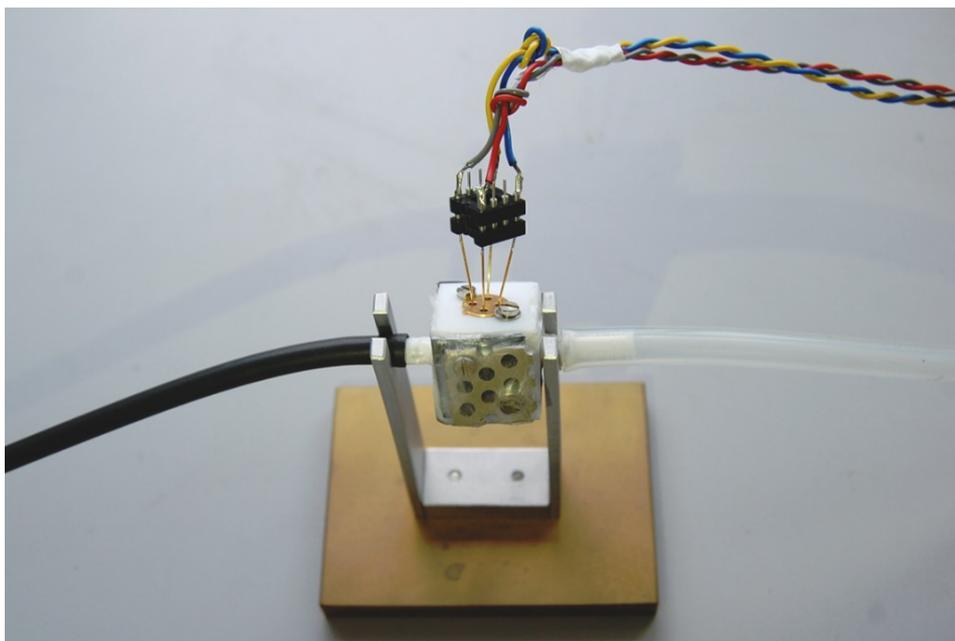


Abb. 38 Sensorblock mit einem Sensor

Gasmischer

Um bei den Versuchen ein definiertes Gasgemisch zu verwenden, ist eine Gasmischanlage benutzt worden. Diese besteht aus mehreren Mass Flow Controller (MFC) der Firma MKS. Mit Ihrer Hilfe können über ein Lab-View-Programm und ein Steuergerät die Mengen der zu vermischenden Gase genau eingestellt werden. In dieser Arbeit wird synthetische Luft als Trägergas und Schwefelwasserstoffgas als Prüfgas verwendet. Um die gewünschte Luftfeuchtigkeit zu erhalten wird ein Teil der synthetischen Luft, vor dem Vermischen mit dem Prüfgas, durch eine Waschflasche geleitet. Anschließend werden die Teilströme aus trockener und feuchter Luft in einem Mischblock mit dem Prüfgas zusammengeführt. Dieses Gemisch wird direkt zu den entsprechenden Messaufbauten geleitet. In Abb. 39 sind der Gasmischer sowie die verwendeten Messaufbauten schematisch dargestellt.

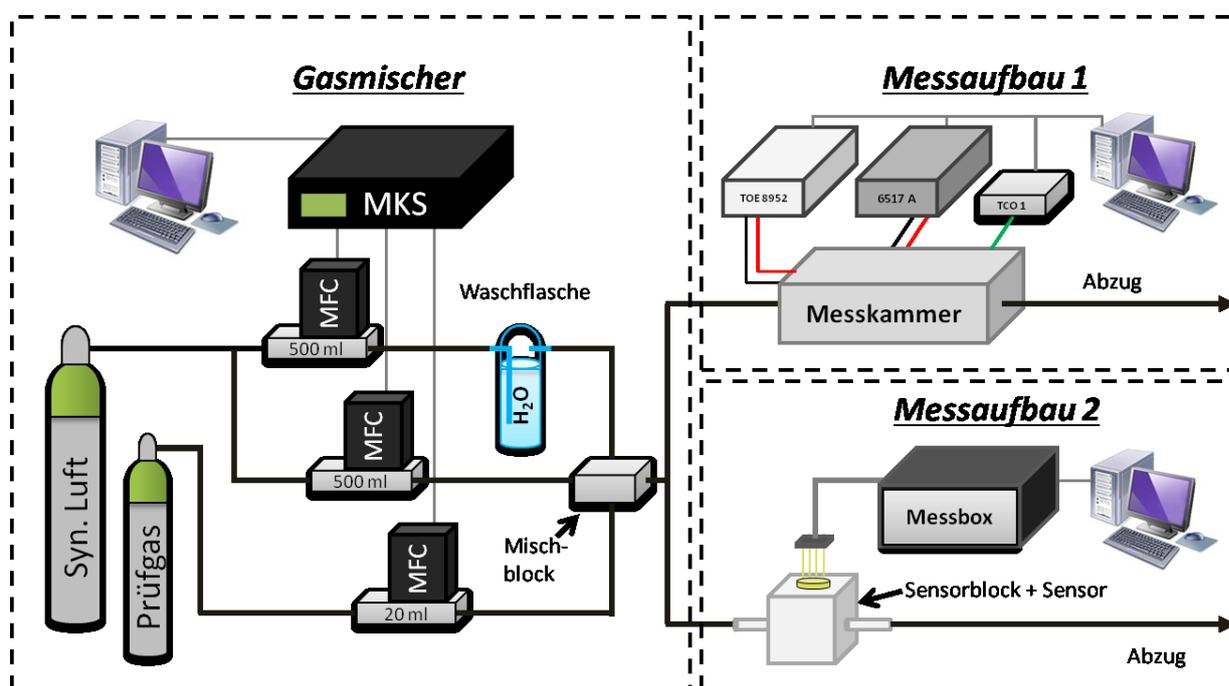


Abb. 39 Schematische Darstellung von Gasmischer und Messaufbauten

Ergebnisse

Inhalt:

Perkolation

Bestimmung der Perkolationsschwelle und des kritischen Exponenten aus dem Leitwertverlauf der Proben unter H₂S-Angebot

CuO-Nanofasern

Kupferoxid-Sputter-Schichten

CuO-Dünnsfilm

Konstanz der Perkolationsschwelle – Dosimetrie

CuO-Dünnsfilme

CuO-Nanofasern

Diffusionsprozesse von Schwefel in Kupferoxiden

Kupferoxid-Sputter-Schichten

CuO-Dünnsfilme

CuO-Nanofasern

Datenanalyse der Gasmessungen

Entstehung von CuS-Vorphasen

Kupferoxid-Sputter-Schichten

Morphologische Veränderungen

CuO-Nanofasern

CuO-Dünnsfilme

Kupferoxid-Sputter-Schichten

Quasi-kontinuierliche Gasmessungen

CuO-/Silica-Nanofasern

Der folgende Ergebnisteil beginnt mit Messungen zu den Mechanismen Perkolation, Diffusion und der Entstehung von chemischen Vorphasen. Begonnen wird mit den Messungen und Auswertungen zur Perkolation. Dabei werden zuerst die Ergebnisse von Proben gezeigt bei denen die Perkolation am deutlichsten zu erkennen ist. Anschließend folgen die Ergebnisse von Proben bei denen die Perkolations-effekte schwieriger zu identifizieren sind. Darauf werden die Messungen und Analysen zu den Diffusionsprozessen in und auf den Proben und die Ergebnisse zu der Entstehung von Vorphasen gezeigt [Hen 14-1].

Im nächsten Abschnitt wird auf die Veränderung der Probenmorphologie durch das H₂S-Gasangebot eingegangen. In diesem wird die Oberfläche der Proben zu verschiedenen Zeiten während des Gasangebotes, davor und danach, gezeigt. Im letzten Abschnitt werden die Ergebnisse zu den CuO-/Silica- Nanofasern, welche zur quasi-kontinuierlichen Gasmessung untersucht werden, präsentiert. Anschließend folgt der Diskussionsteil.

In Tabelle 10 sind alle Proben und Messungen/Charakterisierungen des Ergebnisteils aufgeführt.

Tab. 10 Übersicht von Proben und Messungen/Charakterisierungen

		Kupferoxid-Sputter-Schichten					
		CuO	Cu ₄ O ₃	Cu ₂ O	CuO-Dünnschichten	CuO-Nanofasern	CuO-/Silica-Nanofasern
Messaufbau	Elektrometer + Messkammer	x	x	x	x		
	Messbox + Sensorblock					x	x
Gasmessungen	Gasmessung 5 ppm	Abb. 44	Abb. 47	Abb. 50	Abb. 53	Abb. 41	
	Veränderte Feuchte						Tab. 12
	Veränderter Gesamtfluss						Tab. 12
	Gaskonzentrationen				Abb. 57		Abb. 69
	Dosimeterverhalten				Abb. 57	Abb. 59	
	Reproduzierbarkeit				Abb. 56		Tab. 12
	Integration					Abb. 60	
	Kontinuierliche Gasmessung						Abb. 69
Datenanalyse	Datenanalyse ohne Abzug von σ	Abb. 45	Abb. 48	Abb. 51	Abb. 54	Abb. 42	
	Datenanalyse mit Abzug von σ	Abb. 46	Abb. 49	Abb. 52	Abb. 55	Abb. 43	
Charakterisierung	REM	Abb. 67	Abb. 67	Abb. 67	Abb. 66	Abb. 65	
	EDX				Abb. 63	Tab. 11	
	EDX-Mapping					Abb. 61	
	Raman				Abb. 58		
	XPS	Abb. 64	Abb. 64	Abb. 64			
	ToF-SIMS	Abb. 62	Abb. 62	Abb. 62			

Perkolation

In diesem Kapitel werden die elektrischen Widerstandsmessungen der unterschiedlich präparierten CuO-Proben unter H₂S-Angebot gezeigt. Alle Proben werden zunächst auf die jeweilige Betriebstemperatur (beginnend bei $t=0$ s) unter synthetischer Luft mit 30% relativer Feuchte aufgeheizt. Ab $t=900$ s wird H₂S in der Menge unter das Trägergas gemischt, dass die in der Messung angegebene Konzentration erreicht wird. Der Gesamtgasfluss und die relative Feuchte werden durch Regulierung des Gasmischers konstant gehalten. Aufgrund der folgenden Datenanalyse und der besseren Vergleichbarkeit von elektrischem Leitwert mit Computersimulationen wird der gemessene Widerstand in den Leitwert umgerechnet. In der graphischen Darstellung erfolgt die Bestimmung eines Punktes in dem sich die Perkolationsschwelle p_c befindet. Dazu ist entweder nach einem Widerstandssprung im Bereich von 10^{-4} S (ausgehend von der Widerstandsabschätzung aus dem Unterkapitel *Covellin* und der Arbeit [Hen 14-1]) gesucht oder p_c direkt auf den Zeitpunkt bei dem der Leitwert das erste Mal 10^{-4} S überschreitet (ausgehend von Computersimulationen die zeigen, dass sich p_c ungefähr in dem geometrischen Mittel zwischen Anfangs- und Endleitwert befindet [Hen 14-2]) gesetzt worden. Zum besseren Verständnis der folgenden Auswertungen wird das Vorgehen, sowie die typischen Begriffe und Abkürzungen anhand einer Messung von CuO-Nanofasern (Abb. 40) erläutert [Hen 12-1].

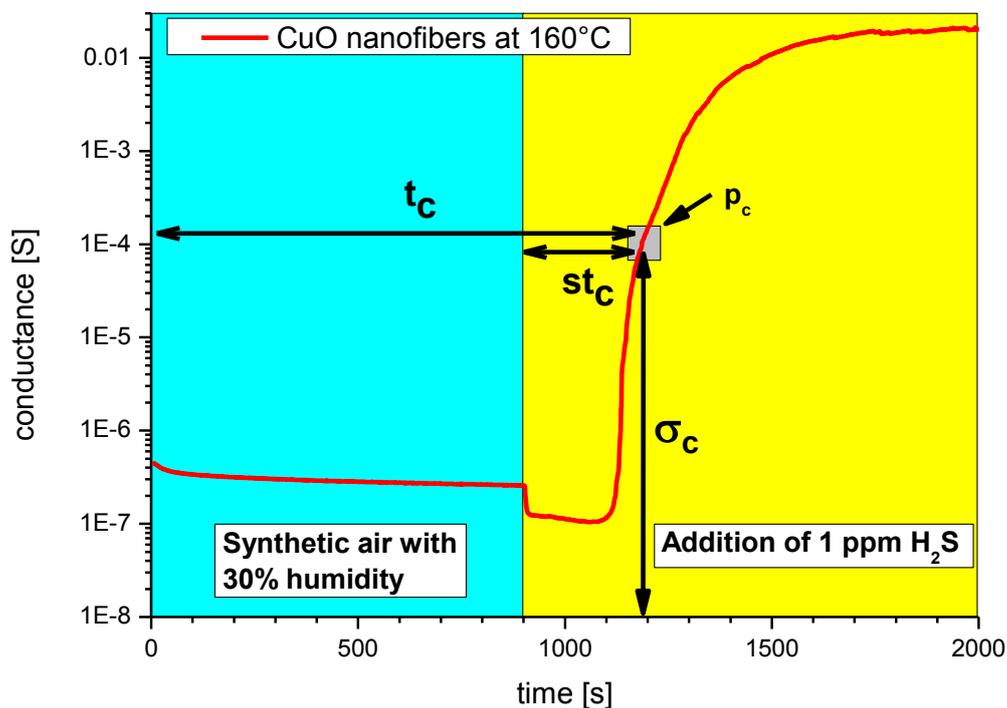


Abb. 40 Leitwertverlauf von CuO-Nanofasern bei einer typischen Gasmessung; überarbeitet nach [Hen 12-2]

Der linke Bereich (hellblau hinterlegt) zeigt hier die Aufheizphase in der sich der Leitwert stabilisiert. Ab $t=900$ s wird H₂S unter das Trägergas gemischt (rechter Bereich gelb hinterlegt). Der Leitwert beginnt sich mit dem H₂S Angebot zu verändern. In diesem Fall sinkt er zunächst, bis er nach einer bestimmten Zeitspanne über mehrere Größenordnungen ansteigt. Das graue Quadrat markiert hier

die Perkolationsschwelle p_c . Die Zeitspanne zwischen dem Einschalten der Messung bei $t=0$ s und p_c wird als t_c bezeichnet. Eine weitere, für die Auswertung wichtige, Zeitspanne beginnt mit dem H_2S -Angebot ($t=900$ s) und endet in p_c . Sie wird als „switching-time“ (st_c) bezeichnet. Der Leitwert im Punkt p_c wird als σ_c abgekürzt.

Die danach folgende Datenanalyse, zur Ermittlung des kritischen Exponenten μ , wird in dieser Arbeit auf zwei verschiedene Arten durchgeführt. Zum einen wird der Leitwert σ gegen $t-t_c$ aufgetragen und mittels Software Geraden angefitet, um aus dessen Steigung μ zu bestimmen [Hen 14-2]. Bei der anderen Variante wird analog vorgegangen, jedoch $\sigma-\sigma_c$ gegen $t-t_c$ aufgetragen [Hen 14-1].

In diesem Abschnitt werden zuerst die Proben gezeigt, bei denen es gute Übereinstimmungen mit den theoretischen Werten gibt. Danach folgen die Proben bei denen die Steigung schon deutlich von dem theoretischen Wert abweicht. Anschließend werden Ergebnisse zur Reproduzierbarkeit und zu dem Einfluss unterschiedlicher Gaskonzentrationen auf p_c präsentiert. Hier folgen Auswertungen bezüglich des Dosimeterverhaltens, sowie Raman- und EDX-Analysen.

Bestimmung der Perkolationsschwelle und des kritischen Exponenten aus dem Leitwertverlauf der Proben unter H_2S -Angebot

CuO-Nanofasern

In Abb. 41 ist nochmals der Leitwertverlauf der CuO-Nanofasern dargestellt. Für die Messungen ist die Messbox verwendet und die Messspannung gepulst angelegt worden. Der Gesamtgasfluss hat 200 sccm synthetische Luft bei 30% relativer Feuchte betragen.

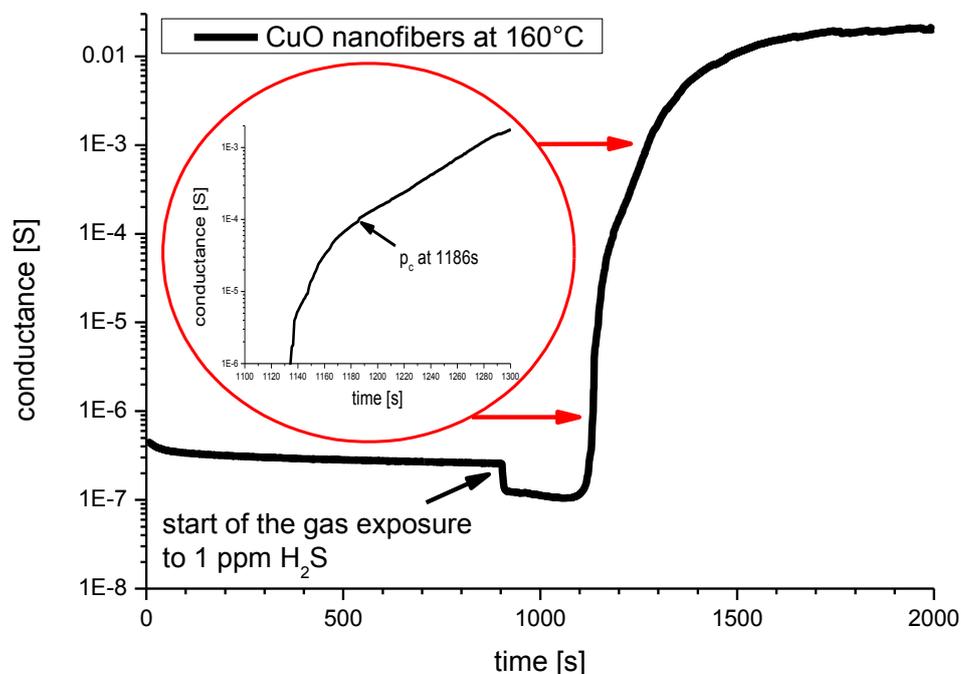


Abb. 41 Leitwertverlauf von CuO-Nanofasern, Inlay zeigt vergrößerten Ausschnitt; überarbeitet nach [Hen 12-1]

Nach dem Aufheizen beginnt der Leitwert leicht zu sinken. Er nähert sich vor der H₂S Gaszugabe einem Wert von ca. $2,5 \times 10^{-7}$ S an. Durch die Zugabe von 1 ppm H₂S fällt der Leitwert steil auf einen Wert von ca. $1,3 \times 10^{-7}$ S ab. Danach sinkt er wesentlich langsamer. Dieses Verhalten ist typisch für Oberflächenreaktionen zwischen H₂S und CuO [Ram 10] [Ste 13-1] [Hen 12-1]. Bei ca. 1110 s beginnt der Leitwert steil (ungefähr zwei Größenordnungen binnen einer Minute) anzusteigen. Ein Teil dieses Ausschnittes ist vergrößert im Inlay dargestellt. Im Bereich von 10^{-4} S ist bei $t=1186$ s ein kleiner Leitwertsprung gefunden worden. Diesen Punkt bezeichnen wir im Folgenden als Perkolationschwelle p_c . In diesem Bereich beginnt der Leitwertanstieg abzuflachen. Ab ca. 1700 s scheint der Leitwert oberhalb von 0,01 S fast zu stagnieren [Hen 12-1].

Die Datenanalyse ohne Abzug von σ_c ist in Abb. 42 dargestellt.

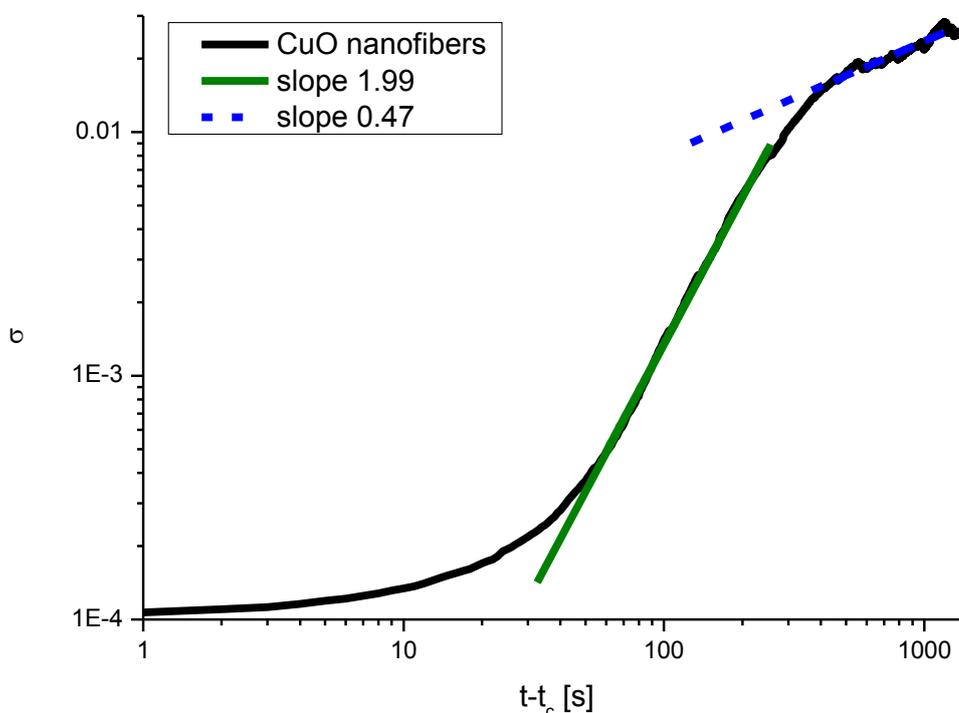


Abb. 42 Datenanalyse von CuO-Nanofasern, σ gegen $t-t_c$

Die Kurve steigt zunächst bogenförmig (bis zu einem X-Wert von ca. 50) an. Ab dort beginnt sie gerade zu verlaufen. Dieses Verhalten ist auch bei simulierten Kurven aus Referenz [Hen 14-2] zu beobachten. Der gerade verlaufende Bereich wird zur Bestimmung von μ verwendet. Die angelegte Gerade (grün) hat hier eine Steigung von 1,99. Dies ist zugleich der Wert für μ und stimmt mit dem theoretischen Wert für ein 3-dimensionales System ($\mu=1,99$) überein [Bun 05]. Ab ca. 250 flacht die Kurve ab, bis sie sich bei 400 erneut durch eine Gerade anfitten lässt. Diese Gerade (blau gestrichelt) hat hingegen eine Steigung von 0,47 und liegt damit nah an dem Wert 0,5, welcher typisch für eine Gasphasen/Festkörperdiffusion ist [Jae 69].

Bei der Auftragung $\sigma-\sigma_c$ gegen $t-t_c$ sieht der Verlauf des Graphen etwas anders aus (Abb. 43). Hier steigt die Kurve sofort gerade an. Ab einem X-Wert von 35 steigt sie noch steiler an. Das anfitten einer Geraden (grün) ergibt hier eine Steigung von 2,10. Dieser Wert liegt noch in der Nähe des

theoretischen Wertes. Bei ca. 220 flacht die Kurve ab und läuft ab ca. 400 wieder gerade weiter. Das anfitten dieses Bereiches (blau gestrichelte Gerade) ergibt eine Steigung von 0,42. Dieser Wert ist niedriger als bei der anderen Bestimmungsmethode, jedoch immer noch im Bereich von 0,5.

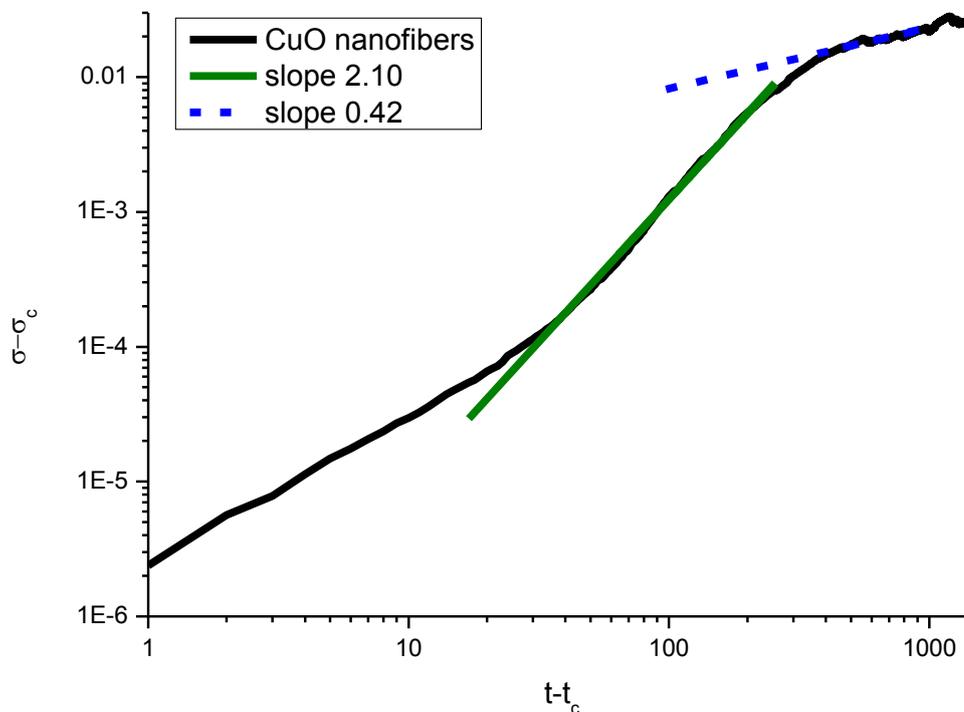


Abb. 43 Datenanalyse von CuO-Nanofasern, $\sigma - \sigma_c$ gegen $t - t_c$

Kupferoxid-Sputter-Schichten

Es folgen nun die Ergebnisse der untersuchten Sputter-Schichten. Diese werden vor allem wegen ihrer Vorzugsorientierung, ihrer relativ glatten Oberfläche und der Möglichkeit die Stöchiometrie bei dem Herstellungsprozess zu verändern verwendet [Hen 14-1]. Daher sind sie auch nahezu ideale Systeme und für die spätere Modellbildung wichtig.

Der Widerstand wird bei diesen Proben mit dem Keithley Elektrometer gemessen. Leitwertsprünge bedingt durch das Umschalten der Referenzwiderstände (siehe Kapitel: *Elektrische Messungen*) sind geglättet worden. Wegen des eingeschränkten Messbereiches ist noch ein 100 Ω Widerstand in Reihe geschaltet und in der Auswertung wieder abgezogen worden. Der Gasfluss hat 400 sccm betragen und hatte eine relative Feuchte von 30%.

CuO-Sputter-Schicht

In Abb. 44 ist der Leitwertverlauf der CuO-Sputter-Schicht dargestellt. Zunächst steigt hier der Leitwert durch den Aufheizprozess steil an. Dieser Vorgang ist jedoch deutlich langsamer als bei den CuO-Nanofasern auf dem Sensorsubstrat. Erklären lässt sich dies durch die größeren Proben und den trägeren Keramikheizer. Nach dem steilen Anstieg sinkt der Leitwert leicht ab und läuft, bis zu dem Beginn des H₂S Angebotes, auf einen Wert von 10⁻⁵ S zu. Zeitgleich mit dem H₂S-Angebot beginnt der Leitwert, im Gegensatz zu den CuO-Nanofasern, erneut anzusteigen. Die Oberflächenreaktionen

spielen hier anscheinend eine untergeordnete Rolle. Der Leitwertanstieg ist in dem Inlay vergrößert dargestellt. Er steigt über zwei Größenordnungen in etwa 1400 s an und braucht damit länger als die CuO-Nanofasern. Auch die Verläufe sind verschieden. Während bei den CuO-Nanofasern der Leitwert, in der halblogarithmischen Darstellung, nahezu eine Bogenform beschreibt, verläuft er bei der CuO-SputterSchicht stufenförmig. Bei ca. 1500 s endet die erste Stufe mit einem nahezu senkrechten Anstieg. Die zweite Stufe endet bei 1682 s. Dieser Punkt wird Perkolationschwelle verwendet. Die nächste Stufe verläuft bis ca. 2100 s. Danach steigt der Leitwert fast gerade an. Zu größeren Zeiten hin scheint er gegen einen festen Wert oberhalb von 0,01 S zu konvergieren [Hen 14-1].

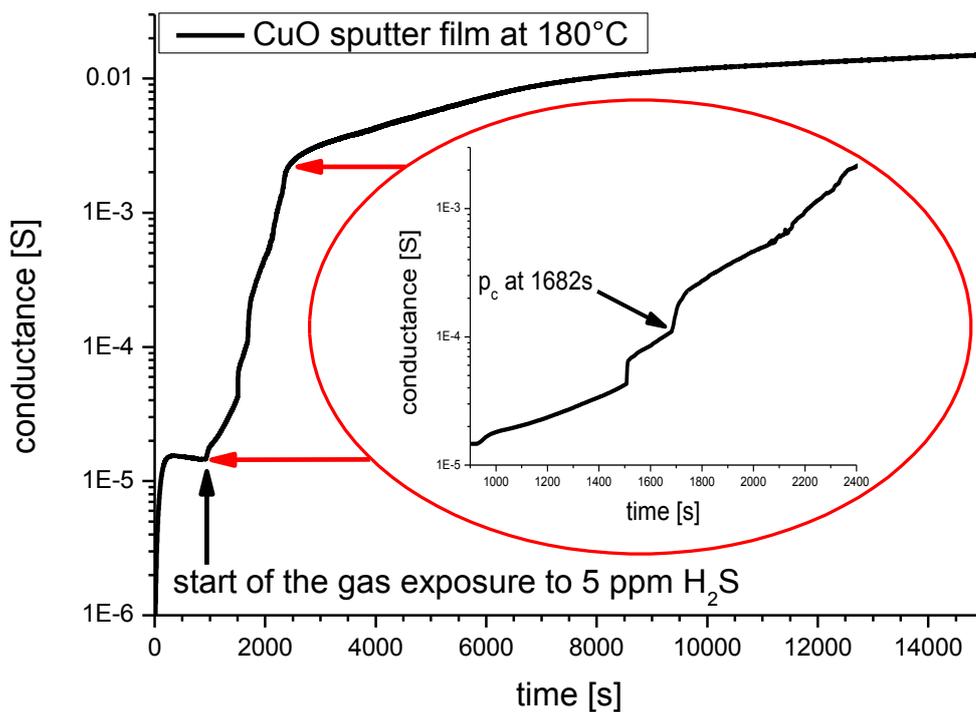


Abb. 44 Leitwertverlauf von CuO-Sputter-Schicht, Inlay zeigt vergrößerten Ausschnitt; überarbeitet nach [Hen 14-1]

Die Datenanalyse ohne Abzug von σ_c ist in Abb. 45 dargestellt. Auch hier zeigt sich wieder ein Einlaufverhalten der Kurve, bis sie etwa bei einem X-Wert von 400 in einen Bereich mit geradem Anstieg einmündet. Das Anfitten dieses Bereiches (grüne Gerade) ergibt eine Steigung von 2,39. Dieser Wert ist deutlich höher, als der Wert für ein 3-dimensionales System ($\mu=1,99$ [Bun 05]), obwohl man hier eher von einem 2-dimensionalem System ausgeht ($\mu=1,30$ [Bun 05]). Danach knickt die Kurve zunächst ab, bevor sie erneut ansteigt. Bei einem X-Wert von ungefähr 5500 lässt sie sich durch eine Gerade (blau gestrichelt) anfitten, deren Steigung mit 0,56 auch in der Nähe von 0,5 liegt.

Bei der anderen Auftragung in Abb. 46 verläuft die Kurve von Beginn an gerade. Das anfitten ergibt für μ einen Wert von 1,27. Dieser Wert liegt sehr dicht an dem theoretischen Wert für ein 2-dimensionales System ($\mu=1,30$ [Bun 05]). Danach flacht die Kurve wieder ab. Anscheinend macht sich auch hier der stufenförmige Leitwertanstieg bemerkbar. Ab einem X-Wert von ungefähr 5500 lässt sich eine Gerade mit einer Steigung von 0,57 (blau gestrichelt) anfitten [Hen 14-1].

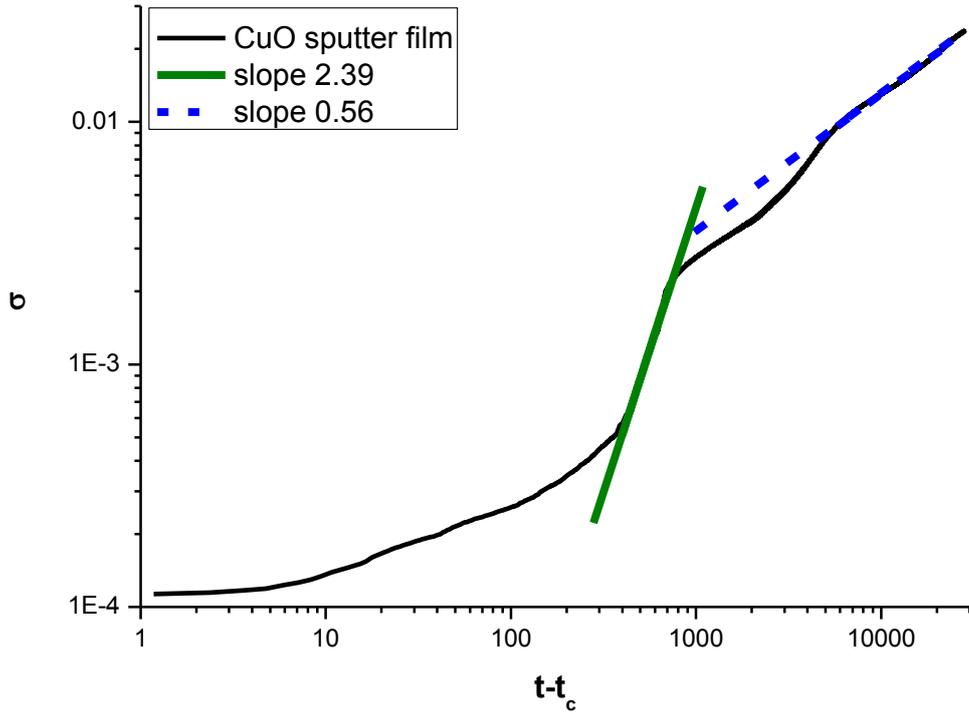


Abb. 45 Datenanalyse von CuO-Sputter-Schicht, σ gegen $t-t_c$

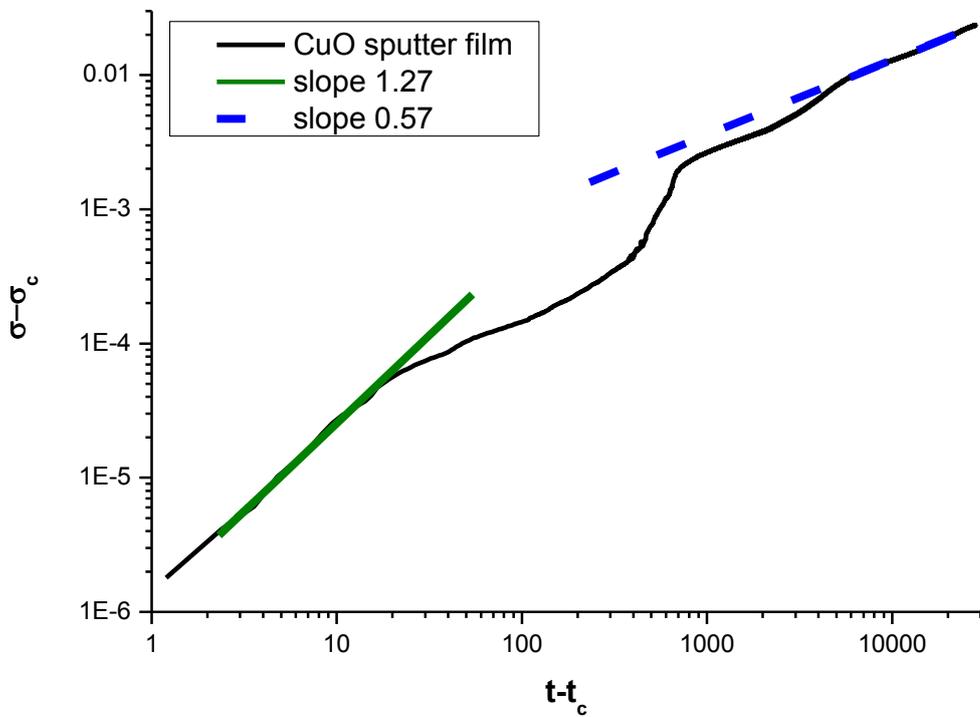


Abb. 46 Datenanalyse von CuO-Sputter-Schicht, $\sigma - \sigma_c$ gegen $t-t_c$; überarbeitet nach [Hen 14-1]

Cu₄O₃-Sputter-Schichten

Abb. 47 zeigt den Leitwertverlauf der Cu₄O₃-Sputter-Schicht. Während der Aufheizphase ist dieser ähnlich zu den CuO-Sputter-Schichten. Der Leitwert stabilisiert sich knapp unterhalb von 10⁻⁵ S. Mit dem Beginn des H₂S-Angebotes steigt der Leitwert erneut. Bei dieser Probe lässt sich jedoch nur eine leichte Stufe am Anfang der Gasexposition erkennen. Danach verläuft der Leitwert bis kurz vor der Perkolationschwelle bei 1788 s bogenförmig steigend. Im Bereich von p_c springt der Leitwert zwischen 2 x 10⁻⁴ S und 3,2 x 10⁻⁴ S. Ein möglicher Grund dafür kann das Umschalten von Referenzwiderständen des Messgerätes sein. Eine andere Möglichkeit wäre das zeitgleiche ausbilden und auflösen von hoch-leitfähigen Pfaden auf der Oberfläche der Probe. Danach verläuft der Leitwert wieder bogenförmig. Diesmal jedoch mit abfallender Steigung. Zu größeren Zeiten hin wird der Leitwertanstieg immer flacher. Gegen Ende der Messung liegt er etwas unterhalb von 0,02 S [Hen 14-1].

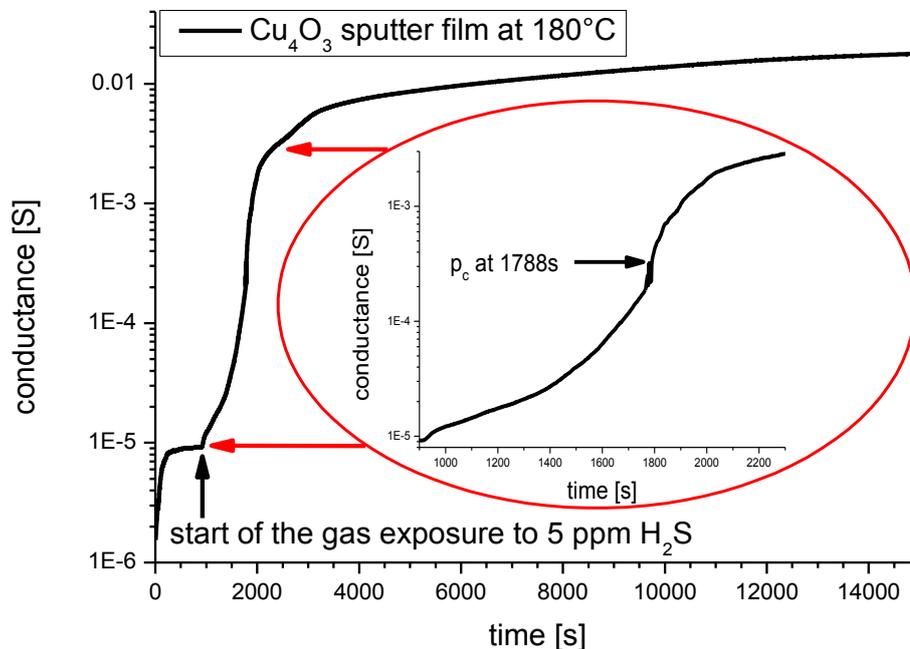


Abb. 47 Leitwertverlauf von Cu₄O₃-Sputter-Schicht, Inlay zeigt vergrößerten Ausschnitt; überarbeitet nach [Hen 14-1]

Die Datenanalyse ohne Abzug von σ_c zeigt auch wieder das Einlaufverhalten (Abb. 48). Der darauf folgende Bereich, von etwa 90 bis 300, lässt sich mit einer Geraden (grün) anfitten, die eine Steigung von 0,79 hat. Dieser Wert ist deutlich niedriger als der theoretische Wert für ein 2-dimensionales System ($\mu=1,30$ [Bun 05]). Danach folgt ein Abflachen und Ansteigen des Graphen bis zu einem X-Wert von etwa 1400. Ab da flacht der Anstieg erneut ab und verläuft bis zum Ende nahezu gerade. Die an diesem Bereich gefittete Gerade (blau gestrichelt) hat eine Steigung von 0,48 [Hen 14-1].

Die Auswertung der Daten mit Abzug von σ_c ergibt ein deutlich anderes Bild (Abb. 49). Der erste Bereich, bis zu einem X-Wert von 250, lässt sich durch eine Gerade (grün) mit der Steigung von 0,89 anfitten. Auch dieser Wert ist deutlich niedriger als der theoretische. Danach folgt ebenfalls ein Bereich mit unterschiedlichen Steigungen. Dieser ist jedoch deutlich weniger ausgeprägt als bei der anderen Methode. Ab einem X-Wert von 1300 lässt sich der Kurvenverlauf mit einer Geraden (blau gestrichelt) der Steigung 0,55 anfitten [Hen 14-1].

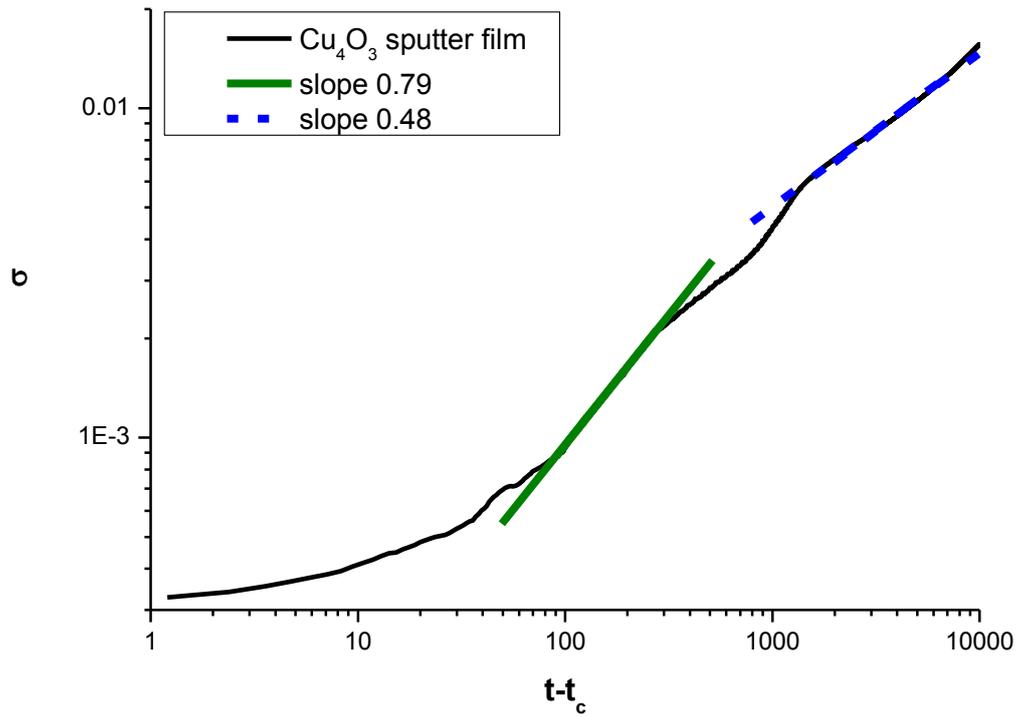


Abb. 48 Datenanalyse von Cu_4O_3 -Sputter-Schicht; σ gegen $t-t_c$

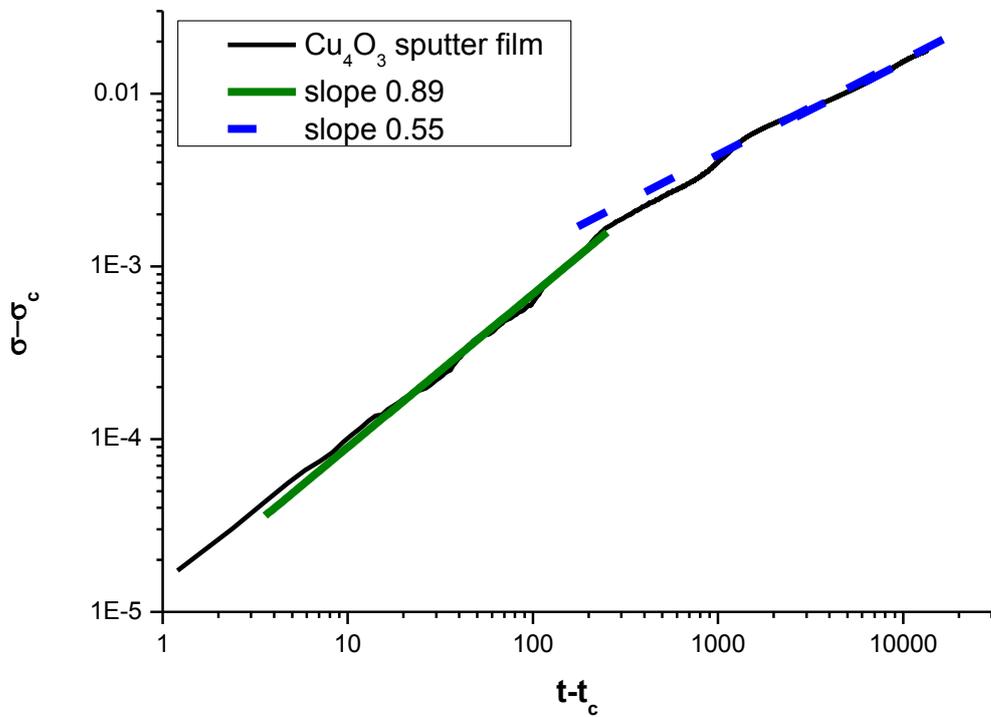


Abb. 49 Datenanalyse von Cu_4O_3 -Sputter-Schicht, $\sigma - \sigma_c$ gegen $t-t_c$; überarbeitet nach [Hen 14-1]

Cu₂O-Sputter-Schichten

Der Leitwertverlauf der Cu₂O-Sputter-Schicht ist in Abb. 50 dargestellt. Die Aufheizphase ist ähnlich zu den anderen Sputter-Schichten. Hier stabilisiert sich der Leitwert jedoch auf einem etwas niedrigeren Wert bei $6,4 \times 10^{-6}$ S. Mit Beginn des Gasangebotes steigt der Leitwert zunächst stufenförmig an. Die erste Stufe endet bei 1535 s. Danach beginnt eine zweite Stufe, die in einen bogenförmigen Anstieg übergeht. Gegen 2150 s läuft dieser Anstieg auf ein Plateau zu, welches bei 2172 s mit einem Leitwertsprung endet. Dieser Punkt ist bei dieser Messung die Perkolationschwelle. Danach flacht der Leitwertverlauf stark ab und steigt bis zum Ende der Messung auf fast 0,02 S an [Hen 14-1].

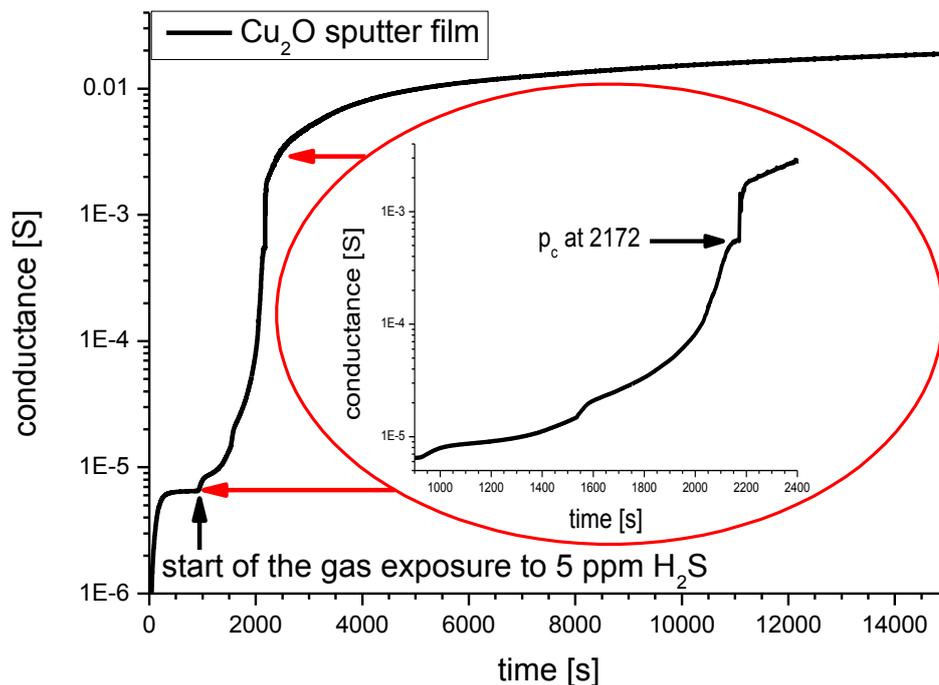


Abb. 50 Leitwertverlauf von Cu₂O-Sputter-Schicht, Inlay zeigt vergrößerten Ausschnitt; überarbeitet nach [Hen 14-1]

Abb. 51 zeigt die Datenanalyse ohne Abzug von σ_c . Zunächst ist wieder das Einlaufverhalten auf einen Bereich mit geradem Anstieg zu erkennen. Der folgende Verlauf lässt sich jedoch nur schwer in mehrere Bereiche aufteilen. Ein möglicher Bereich, von 500 bis ca. 2000, kann mit einer Geraden (grün) der Steigung 0,55 angefitet werden. Ab ca. 2800 bis zum Ende der Messung, lässt sich der Verlauf durch eine Gerade (blau gestrichelt) mit der Steigung 0,44 anfitten. Allerdings wäre auch ein Fit von 500 bis zum Ende denkbar. Bei dieser Methode liegt die Steigung im Bereich von 0,5 und ließe auf einen Diffusionsprozess schließen lassen [Hen 14-1].

Bei der Auswertemethode mit Abzug von σ_c sind die Datenpunkte erst oberhalb eines X-Wertes von 10 zu sehen (Abb. 52). Im folgenden Bereich springen die Datenpunkte noch etwas. Danach lässt sich, ab einem Wert von 60 bis ca. 2000, eine Gerade (grün) mit einer Steigung von 0,74 anfitten. Das ist bei dieser Methode der niedrigste Wert aller Proben und deutlich von dem theoretischen Wert für Perkolation im 2-dimensionalen entfernt ($\mu=1,30$ [Bun 05]). Danach lässt sich von 2800 bis zum Ende der Messung ein Bereich mit einer Geraden (blau gestrichelt) der Steigung von 0,48 anfitten. Dies liegt auch, wie bei den anderen Proben, in der Nähe von 0,5 [Hen 14-1].

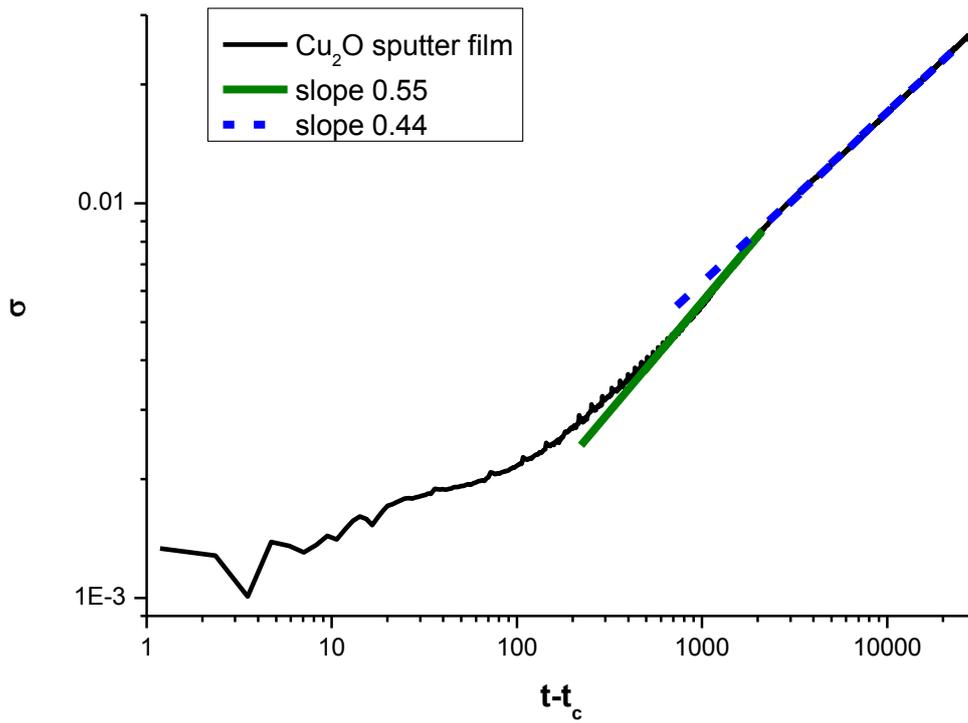


Abb. 51 Datenanalyse von Cu_2O -Sputter-Schicht; σ gegen $t-t_c$

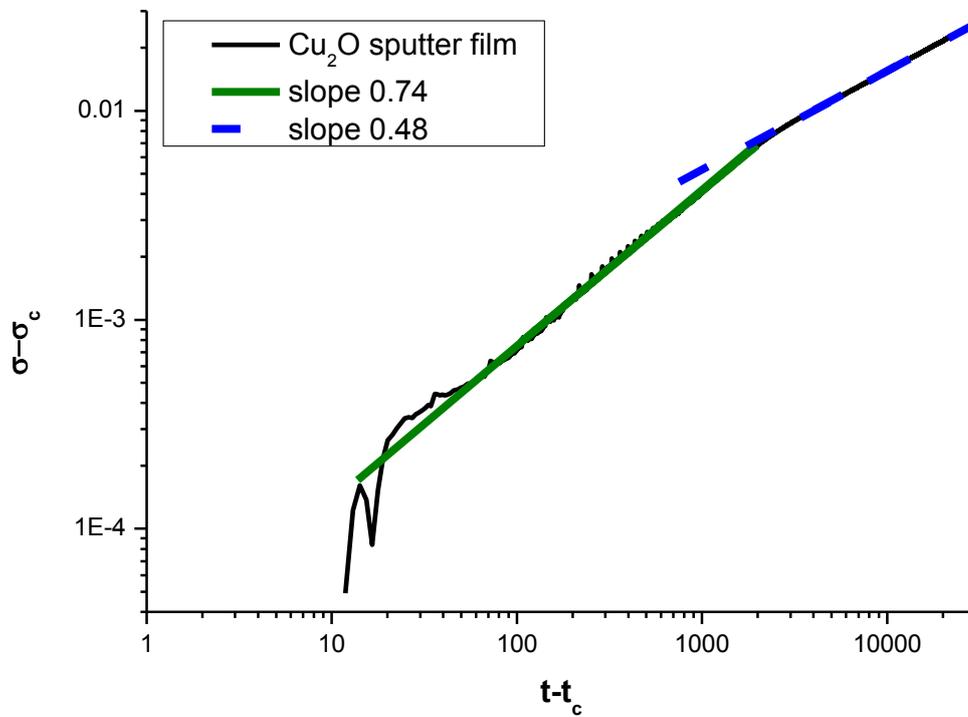


Abb. 52 Datenanalyse von Cu_2O -Sputter-Schicht, $\sigma-\sigma_c$ gegen $t-t_c$; überarbeitet nach [Hen 14-1]

CuO-Dünnschicht

In Abb. 53 ist der Leitwertverlauf eines CuO-Dünnschichtes dargestellt. Die Messungen sind mit dem Keithley Elektrometer ohne Vorwiderstand durchgeführt worden. Auch hier sind Messfehler durch das Umschalten der Referenzwiderstände (siehe Kapitel: *Elektrische Messungen*) geglättet worden. Der Gesamtgasfluss hat 400 sccm mit 30% relativer Feuchte betragen.

Der Leitwertverlauf ähnelt dem der Sputter-Schichten. Zu Beginn der Messung, während des Aufheizvorganges, steigt der Leitwert stark an, bis er sich auf einem Wert von ungefähr 2×10^{-6} S stabilisiert. Mit beginnendem H_2S -Angebot steigt der Leitwert erneut an. Das Inlay zeigt diesen Anstieg wieder in vergrößerter Form. Darin ist zunächst ein flacher stufenförmiger Anstieg zu erkennen. Nach der zweiten Stufe bei ca. 1100 s verläuft dieser jedoch bogenförmig weiter, ähnlich zu den CuO-Nanofasern. Die Perkolationschwelle p_c ist bei dieser Probe auf den Punkt gesetzt worden, bei dem der Leitwert das erste Mal 10^{-4} S überschreitet. Dies ist bei 1107 s der Fall. Zu größeren Zeiten hin scheint der Leitwert weiter anzusteigen.

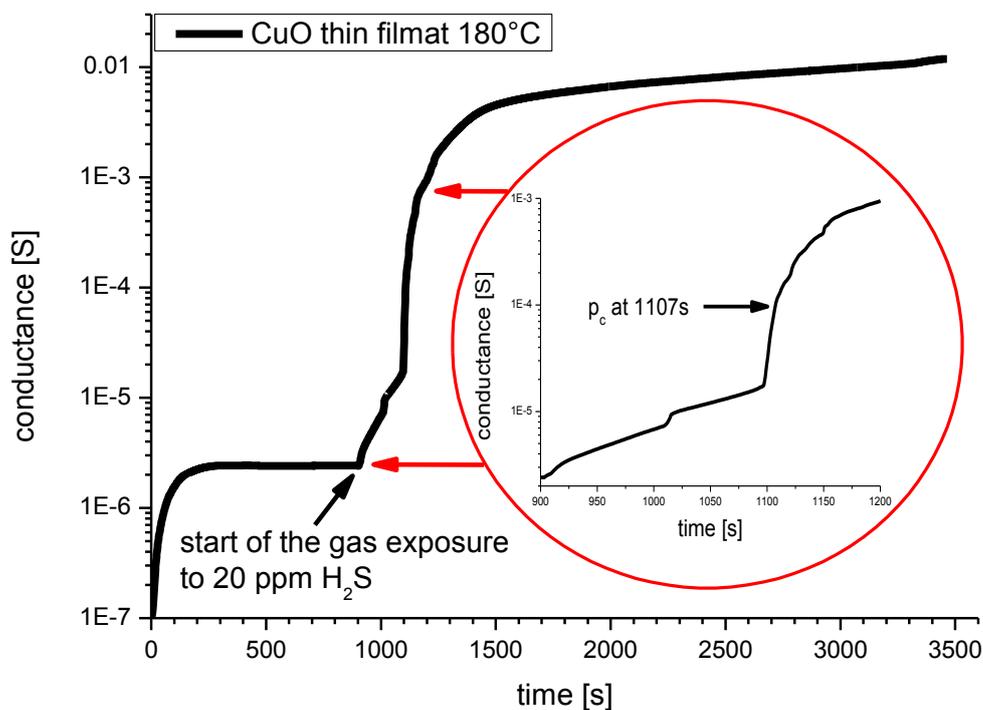


Abb. 53 Leitwertverlauf von CuO-Dünnschicht, Inlay zeigt vergrößerten Ausschnitt

In Abb. 54 ist die Datenanalyse ohne Abzug von σ_c dargestellt. Sie zeigt zu Beginn, wie schon bei den vorangegangenen Proben, einen immer steiler werdenden Anstieg. Nach einem X-Wert von 10 lässt sich jedoch ein leicht stufenförmiger Anstieg erkennen. Die Fitgerade über diesen Bereich (grün) zeigt zumindest einen Trend des Kurvenverlaufes. Die Steigung ist jedoch mit 0,98 deutlich geringer als bei der CuO-Sputter-Schicht und somit auch weiter von dem theoretischen Wert für ein 2-dimensionales System entfernt. Nach diesem Bereich knickt die Kurve bei einem X-Wert von ungefähr 300 ab. Der folgende Bereich lässt sich mit einer Geraden (blau gestrichelt), welche eine Steigung von 0,47 hat, anfitten. Dieses Verhalten ist ähnlich zu dem der anderen untersuchten Proben. Jedoch zeigt diese

Probe keinen Übergangsbereich wie die CuO-Sputter-Schicht. Auch der vermutete Diffusionsprozess wird anhand der Steigung von ungefähr 0,5 früher sichtbar [Hen 14-1] [Hen 14-2].

Bei der anderen Auswertung in Abb. 55 verläuft die Kurve von Beginn an weitestgehend gerade. Die Stufen sind hier wesentlich flacher. Das anfitzen einer Geraden (grün) über den ersten Bereich ergibt eine Steigung von 1,12. Dieser Wert ist etwas näher an dem theoretischen. Der restliche Verlauf ist jedoch sehr ähnlich zu der anderen auswertemethode. Die Kurve knickt ebenfalls bei einem X-Wert von ungefähr 300 ab und verläuft nun direkt (ohne Zwischenbereich) weiter. Das anfitzen einer Geraden (blau gestrichelt) an diesen Bereich ergibt eine Steigung von 0,48 und ist damit vergleichbar zu dem Wert der anderen auswertemethode.

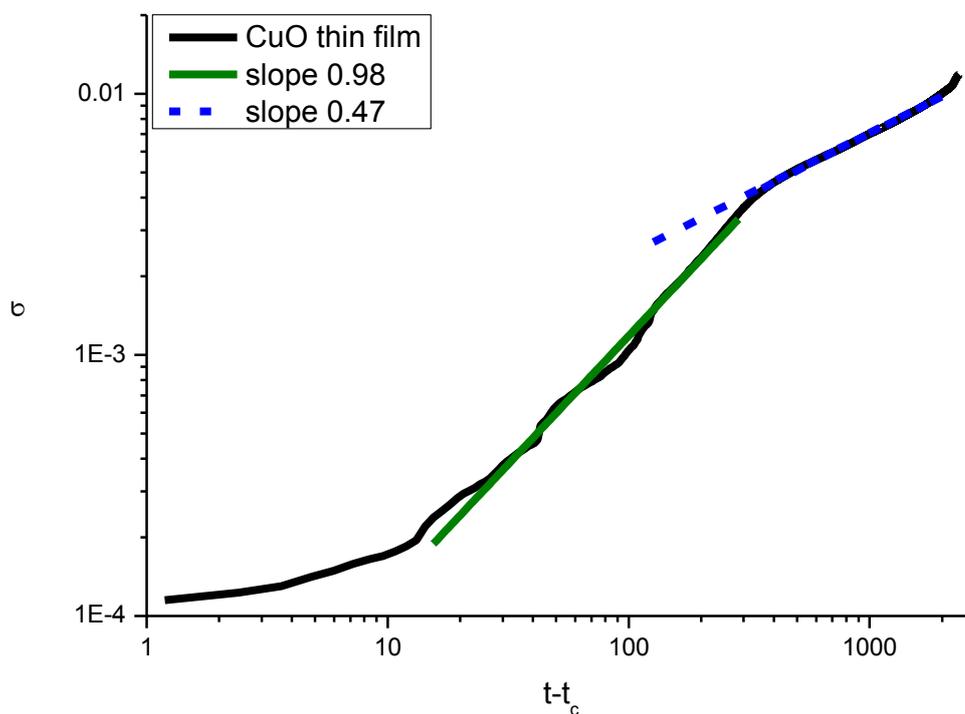


Abb. 54 Datenanalyse von CuO-Dünnsfilm, σ gegen $t-t_c$;

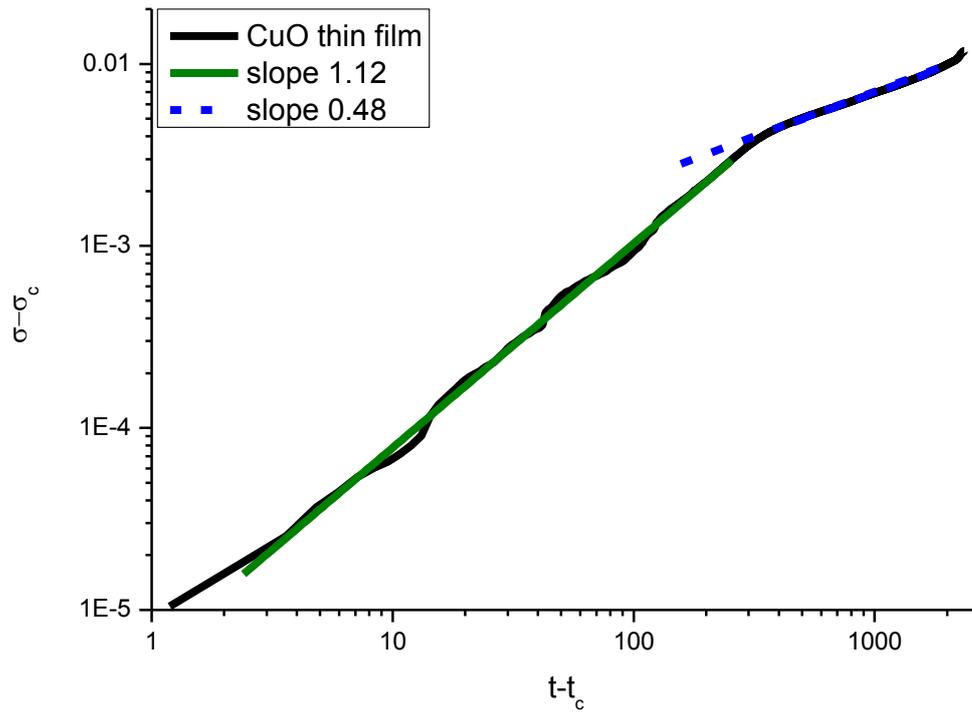


Abb. 55 Datenanalyse von CuO-Dünnsfilm, $\sigma - \sigma_c$ gegen $t - t_c$

Konstanz der Perkolationschwelle – Dosimetrie

Der folgende Abschnitt beschäftigt sich mit der Konstanz der Perkolationschwelle. Dabei wird neben der Reproduzierbarkeit der Messungen auch der Einfluss unterschiedlicher Gaskonzentrationen auf die Perkolationschwelle der CuO-Dünnschichten untersucht. Eine Raman-Analyse ist durchgeführt worden, um die Entstehung von CuS auf der Probe mit der Dauer der Gasexposition in Verbindung zu bringen. Danach folgen Gasmessungen an den CuO-Nanofasern mit unterschiedlichen H₂S-Konzentration und eine Messung mit gepulstem Gasangebot. Abschließend wird mittels EDX-Mapping untersucht ob der Schwefel eher mit den CuO-Nanofasern oder dem Substrat reagiert.

CuO-Dünnschichten

Die Messungen in Abb. 56 sind unter den gleichen Bedingungen, wie bei der anderen CuO-Dünnschichtprobe durchgeführt worden. Für jede Messung wird eine neue Probe verwendet. Dabei sind drei Proben von dem ersten Wafer und zwei Proben von dem zweiten Wafer, der drei Monate später auf gleiche Weise hergestellt worden ist [Hen 14-2].

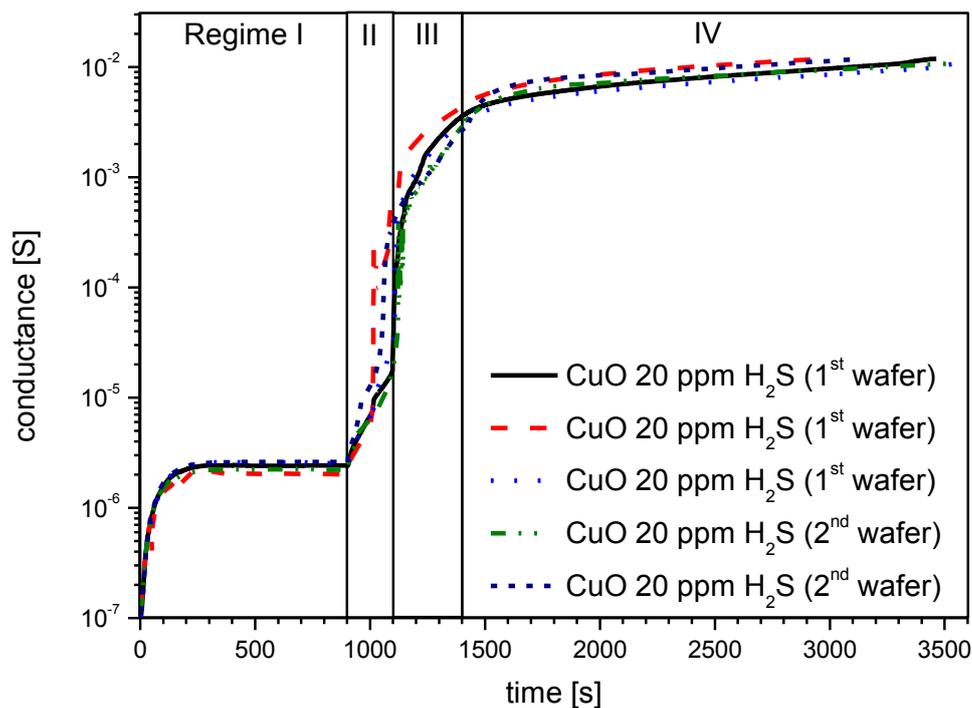


Abb. 56 Gasmessungen von fünf verschiedenen CuO-Dünnschichten; aus [Hen 14-2]

Der Leitwertverlauf ist bei allen fünf Proben ähnlich. Besonders im Regime I verläuft der Leitwert nahezu identisch. Bei den Proben stellt sich hier gegen Ende ein stabiler Leitwert im Bereich von 2×10^{-6} S ein. In Regime II hingegen, zu dessen Beginn auch die H₂S-Exposition beginnt, verläuft der Leitwertanstieg trotz gleicher Bedingungen leicht unterschiedlich. Im Bereich der Perkolationschwelle von 10^{-4} S verteilt sich der steile Anstieg des Leitwertes über ca. 130 s. Vor diesem Anstieg sind auch hier wieder leichte Stufen erkennbar. Wenn Regime II endet, haben fast alle Proben die Perkolationschwelle erreicht. Kurz danach, in Regime III, flacht der Leitwertanstieg bei allen Proben

deutlich ab. In Regime IV steigt er, in der halblogarithmischen Darstellung, linear an und verläuft bei fast allen Proben wieder gleich. Gegen Ende dieses Regimes liegt der Leitwert bei ungefähr 0,01 S [Hen 14-2].

Die Messung von fünf gleich hergestellten Proben, bei jeweils einer anderen H_2S -Gaskonzentration, ist in Abb. 57 zu sehen [Hen 14-2]. Die Messbedingungen sind gleich zu den anderen CuO-Dünnschicht-Messungen.

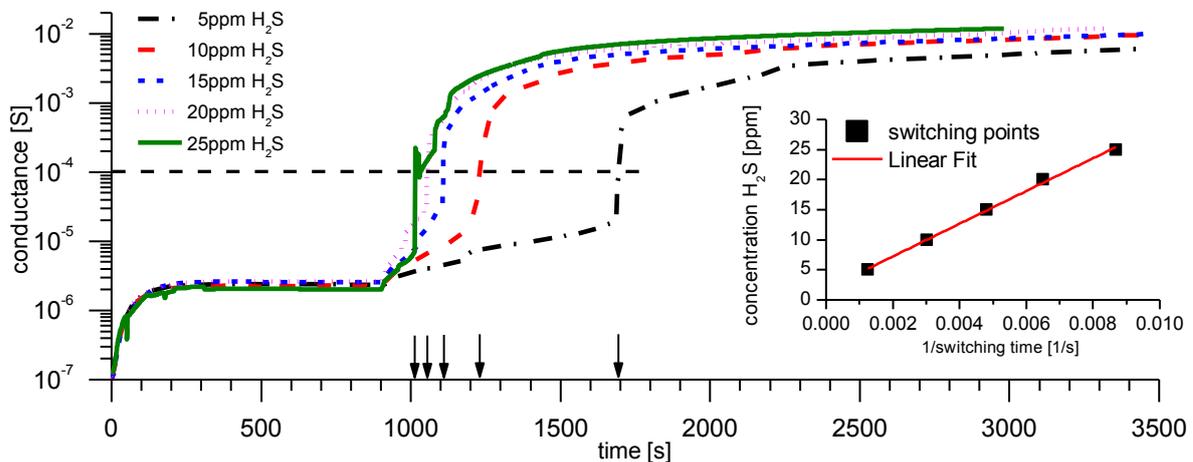


Abb. 57 Leitwertverlauf von fünf CuO-Dünnschichten bei verschiedenen Gaskonzentration, Inlay zeigt Zusammenhang zwischen reziproker „switching time“ und H_2S -Konzentration; aus [Hen 14-2].

Auch hier verläuft der Leitwertanstieg bis zum Beginn des H_2S -Angebotes, wie bei den anderen CuO-Dünnschicht-Proben, weitestgehend gleich. Durch die Zugabe der jeweiligen H_2S -Konzentration verändert sich jedoch die Form des folgenden Leitwertanstieges. Alle Proben zeigen zunächst einen stufenförmigen Anstieg. Dabei sind die Stufen bei der 25 ppm Messung sehr kurz und werden zu der 5 ppm Messung hin immer länger. Auch der darauf folgende steile Anstieg wird weicher, je geringer die H_2S -Konzentration ist. Die Perkolationschwelle bei 10^{-4} S (gestrichelte horizontale Linie) wird am schnellsten bei der 25 ppm Messung erreicht. Mit absteigender Gaskonzentration dauert es jedoch immer länger bis p_c erreicht wird. Die Zeiten, bei denen die Perkolationschwelle erreicht wird, sind durch die Pfeile an der X-Achse markiert. Nach Erreichen von p_c flachen die Kurven ab, bis sie schließlich das von den anderen Messungen bekannte Anstiegsverhalten zeigen. Dabei ist auffällig, dass die 25 ppm Messung zuerst diesem Trend folgt. Die anderen Proben brauchen dazu länger je geringer die angebotene Gaskonzentration ist. Der Leitwert der 5 ppm Messung läuft in diesem Bereich sogar deutlich unterhalb von dem der anderen Proben [Hen 14-2].

Das Inlay zeigt einen linearen Zusammenhang zwischen der angebotenen H_2S -Konzentration und der reziproken „switching time“ st_c . Dabei ist auffällig, dass die „switching points“ hier kaum von der angefitzten Geraden (rot) abweichen. Dies bedeutet, dass eine konstante H_2S -Gasdosis (Konzentration x Zeit) benötigt wird um den „switching point“ (also die Perkolationschwelle) zu erreichen und die CuO-Dünnschichten einen Gasdosimeter-Charakter besitzen [Mar 14] [Hen 14-2].

Um die Veränderung der Schichtzusammensetzung genauer zu untersuchen, sind weitere CuO-Dünnschicht Proben hergestellt worden. Diese sind, nach den bekannten Messbedingungen, für verschiedene Zeiten einem Angebot von 20 ppm H₂S ausgesetzt worden. Nach Ablauf der entsprechenden Zeit wird der Heizer ausgeschaltet und der H₂S-Gasfluss unterbrochen. So gelangt nur noch das Trägergas (Synthetische Luft mit 30% r.H./ 400 sccm) auf die Probe. Kurz darauf wird diese ausgebaut, um den aktuellen Zustand „einzufrieren“ [Hen 14-2].

Für die folgende Untersuchung mittels Ramanspektroskopie werden vier Proben, jeweils eine aus jedem Regime (siehe Abb. 56), „eingefroren“. Als Referenz sind kommerzielles CuS-Pulver von Aldrich (~ 100 mesh, ≥99%) und CuO-Nanopartikel von ChemPur (99+%, APS 30-50 nm) auf Silizium Waferstücken analysiert worden [Hen 14-2].

Abb. 58 zeigt die Ergebnisse der Untersuchung. Das Spektrum des CuS-Pulvers zeigt zwei deutliche Signale bei 263 cm⁻¹ und 469 cm⁻¹ (orange Linien). Diese Werte stimmen gut mit der Literatur überein [Min 97] [Mun 07]. Jedoch zeigt dieses Spektrum auch die geringste Signalintensität von allen untersuchten Proben. Das Spektrum der CuO-Nanopartikel zeigt Signale bei 278 cm⁻¹ und 302 cm⁻¹ (schwarze gestrichelte Linien). Diese passen zwar nicht zu den gefundenen Literaturwerten, kommen aber teilweise auch in den Spektren der CuO-Dünnschicht-Proben vor. Das Signal bei 650 cm⁻¹ kann ebenfalls nicht zugeordnet werden. Vermutlich handelt es sich hierbei um ein Messartefakt. Das Signal bei 521 cm⁻¹ kann dem Silizium Wafer zugeordnet werden (blaue Linie) [Wol 96]. In der Nähe dieses Signals war es teilweise nicht möglich Daten aufzunehmen, da sich die CCD-Kamera im Sättigungsbereich befunden hat. Die Zeiten zu denen die Proben „eingefroren“ worden sind, sind bei jedem Spektrum angegeben. Dies ist hier jeweils am Ende jedes Regimes (siehe Abb. 56) [Hen 14-2].

Alle CuO-Dünnschicht-Proben zeigen ein schwaches Signal bei 620 cm⁻¹ (rote Linie). Dieser Wert passt gut zu dem Literaturwert von CuO [Mey 12]. CuS kann jedoch nur in der dritten Probe (1400 s am Ende von Regime III) nachgewiesen werden. Hier ist ein schwaches Signal bei 469 cm⁻¹ detektiert worden. Dies lässt darauf schließen, dass der CuS-Anteil in den zeitlich früheren Proben unterhalb der Nachweisgrenze liegt oder noch kein CuS vorhanden ist. Es muss aber auch beachtet werden, dass die CuS-Referenz die geringste Intensität von allen Spektren aufweist. Dies kann die Identifizierung eines Signals von dem Untergrund erschweren. Bei der vierten Probe (3500 s am Ende von Regime IV) ist das CuS-Signal nicht mehr sichtbar. Im gesamten sind die Spektren der Proben 1, 2 und 4 sehr ähnlich. Lediglich bei der dritten Probe, mit dem sichtbaren CuS-Signal, sind die anderen Signale niedriger [Hen 14-2].

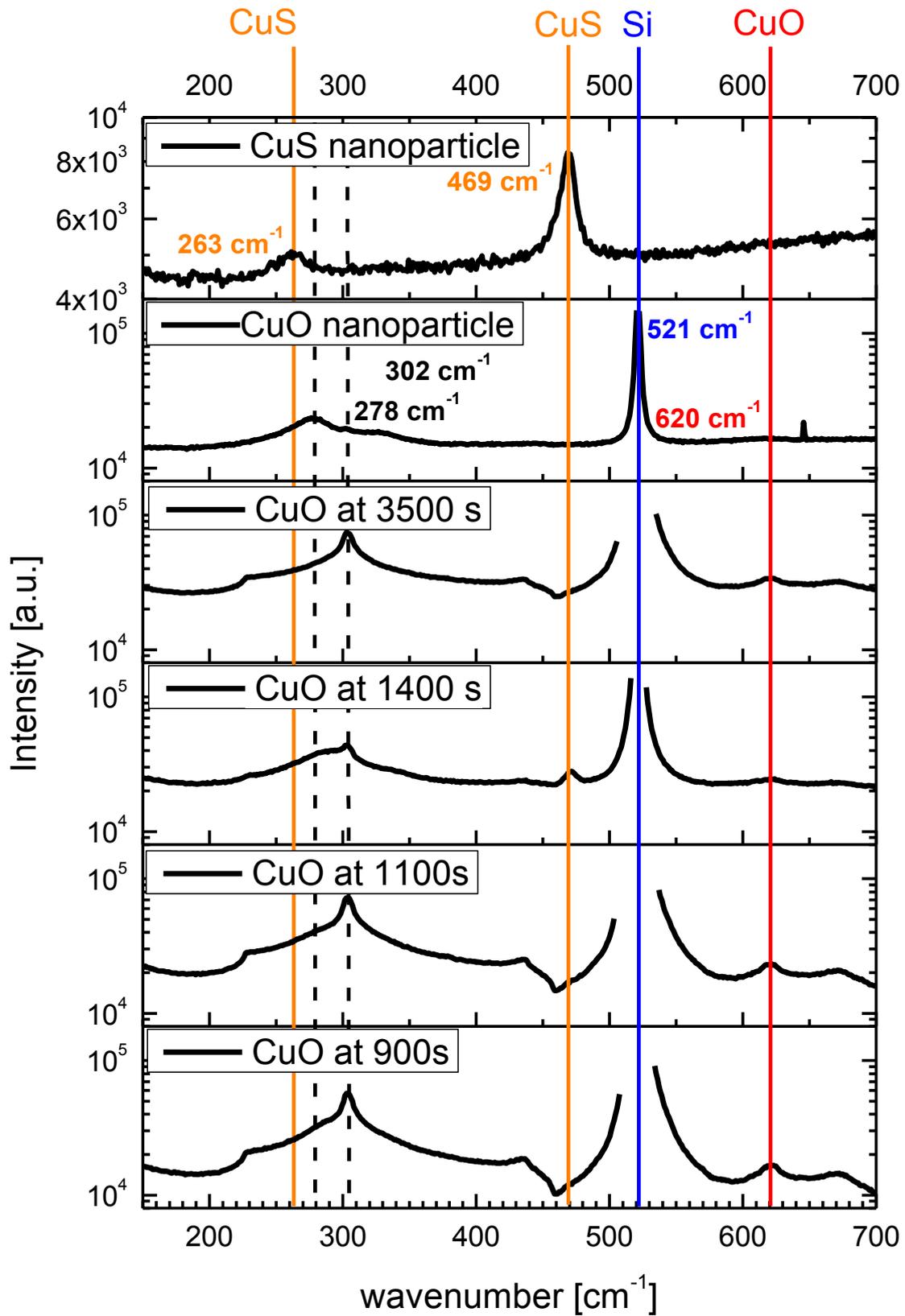


Abb. 58 Raman Spektrum von kommerziellem CuS-Pulver, CuO-Nanopartikeln und CuO-Dünnschicht-Proben aus jedem Regime; aus [Hen 14-2]

CuO-Nanofasern

Die CuO-Nanofasern zeigen wie die CuO-Dünnschichten ein Dosimeterverhalten. In Abb. 59 ist die reziproke „switching time“ st_c gegen die angebotene H_2S -Konzentration aufgetragen. Im Gegensatz zu den CuO-Dünnschichten sind hier jedoch alle Schaltpunkte (bis auf den der 100 ppb Messung) mit einer Probe, unter den gleichen Bedingungen wie bei Abb. 41, gemessen worden. Nach jeder Messung sind die Fasern unter einem Gasfluss von 200 sccm synthetischer Luft mit 30% relativer Feuchte für 30 min bei 350°C ausgeheizt und dadurch regeneriert worden. Anschließend ist eine neue Messung gestartet worden [Hen 12-1].

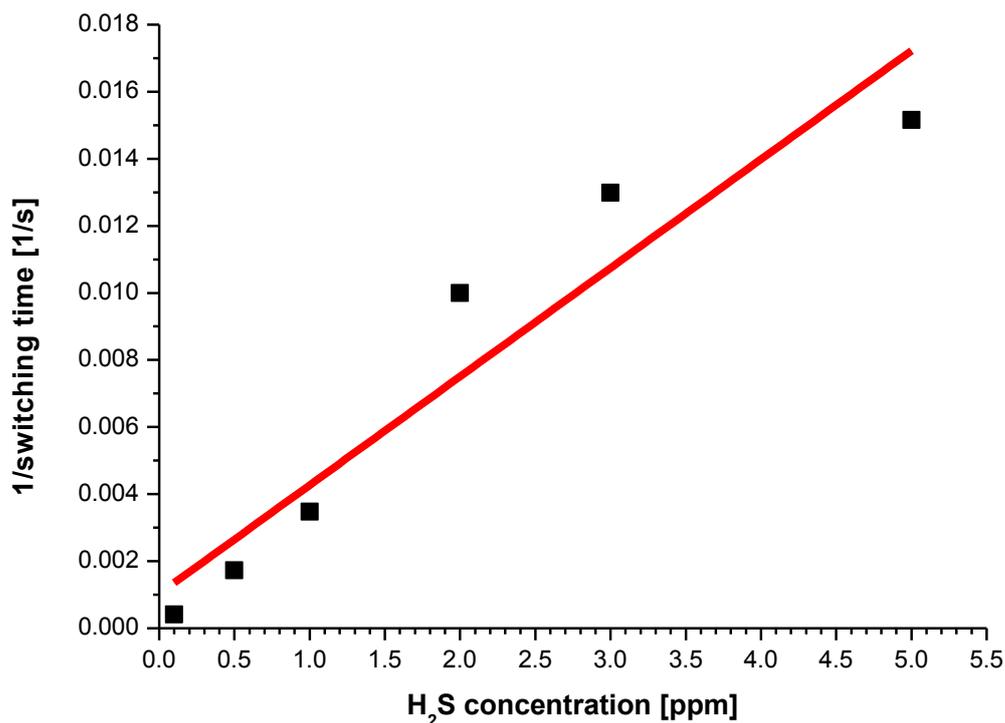


Abb. 59 Reziproke „switching time“ der CuO-Nanofasern gegen die Angebotene H_2S -Konzentration; aus [Hen 12-1]

Der Graph zeigt, ähnlich wie die CuO-Dünnschichten (Abb. 57), einen annähernd linearen Zusammenhang der „switching points“ im Bereich von einer Größenordnung (500 ppb bis 5 ppm). Lediglich die Punkte bei 2 ppm und 3 ppm weichen von dieser Gerade etwas deutlicher ab. Ein möglicher Grund dafür kann die morphologische Veränderung der Probe durch die Mehrfachmessungen und eine einhergehende Veränderung der Perkolationschwelle sein. Auf die morphologischen Veränderungen wird in einem späteren Abschnitt genauer eingegangen [Hen 12-1].

Eine andere Möglichkeit für die Abweichung wäre ein Sättigungsverhalten, das auf den 5 ppm Punkt bogenförmig zuläuft. Für diesen Fall würde es trotzdem einen linearen Zusammenhang der Werte unterhalb der 2 ppm Messung geben.

Um mehr über die Konstanz der Perkolationsschwelle zu erfahren, wird in einer weiteren Messung, nach den bekannten Messbedingungen für die CuO-Nanofasern, das Gas nicht kontinuierlich sondern in Gaspulsen angeboten. Diese Pulse sind eine Minute lang und durch Pausen von jeweils fünf Minuten (in denen nur das Trägergas angeboten wurde) voneinander getrennt. Die Gaskonzentration während der Pulse beträgt 1 ppm H₂S. Die Messung ist in Abb. 60 dargestellt [Hen 12-1].

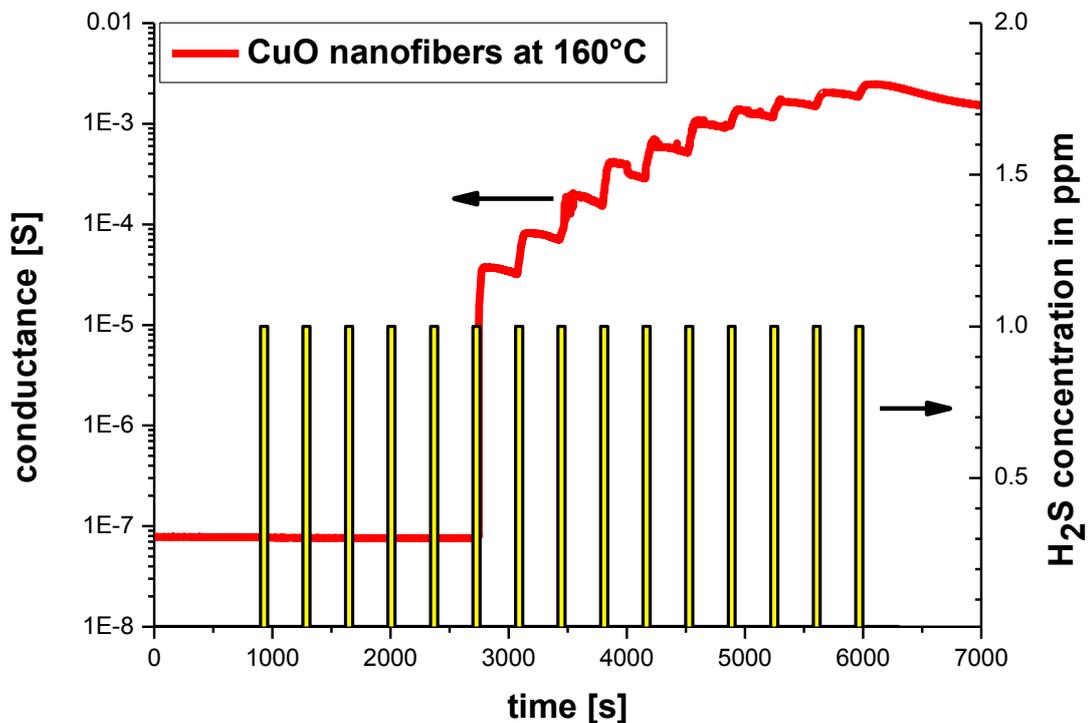


Abb. 60 Leitwertverlauf von CuO-Nanofasern bei dem Angebot von 1 ppm H₂S-Gaspulsen; aus [Hen 12-1]

Der Leitwert verläuft vor dem ersten Gaspuls stabil in einem Bereich von $7,5 \times 10^{-8}$ S. Während der ersten fünf Pulse ist hier keine Veränderung zu erkennen. Erst bei dem sechsten Gaspuls steigt der Leitwert sprunghaft über zwei Größenordnungen an. In der nachfolgenden Pause beginnt er jedoch leicht zu sinken, bis er bei dem nächsten Gaspuls erneut ansteigt. Dieses Verhalten ist bis zum Ende der Messung zu beobachten. Dabei wird der Anstieg des Leitwertes von Gaspuls zu Gaspuls geringer. Er sinkt jedoch in den Pausen nicht unter den Wert vor dem jeweiligen Gaspuls. Dies geschieht lediglich hinter dem letzten Gaspuls, nach mehr als fünf Minuten. Der Gesamtverlauf scheint hier gegen einen oberen Wert zu konvergieren. Dies zeigen auch die kontinuierlichen Gasmessungen (Abb. 41) [Hen 12-1].

Diese Messung bekräftigt die Vermutung eines integrativen Verhaltens von CuO gegenüber H₂S. Der Leitwertanstieg tritt nur etwas später als bei einem kontinuierlichen Gasangebot auf. Dies liegt jedoch vermutlich an anderen Prozessen, die sich später durch den sinkenden Leitwert bemerkbar machen [Hen 12-1].

Für den Nachweis des integrativen Verhaltens ist eine CuO-Nanofaser-Probe hergestellt und nach den bekannten Messbedingungen für 30 min einer Konzentration von 5 ppm H₂S ausgesetzt worden. Anschließend wird sie für eine REM- und EDX-Analyse vorbereitet. Mittels REM ist ein Bereich gesucht worden in dem sich sowohl Nanofasern befinden, aber auch das leere Substrat zu erkennen ist. Innerhalb dieses Bereiches ist ein EDX-Mapping durchgeführt worden, um eine orts aufgelöste Elementverteilung zu erhalten. Das Ergebnis dieser Analyse ist in Abb. 61 zu sehen [Hen 12-1].

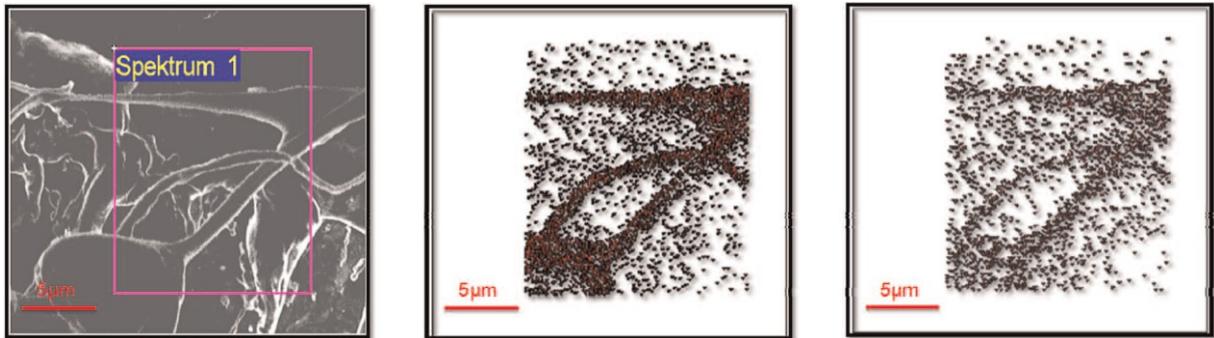


Abb. 61 EDX-Mapping der CuO-Nanofasern, links: untersuchter Ausschnitt, Mitte: Kupfersignal und rechts: Schwefelsignal; aus [Hen 12-1]

In der REM- Aufnahme (Abb. 61 links) ist der zur Elementanalyse ausgewählte Bereich (Spektrum 1/ rötlicher Kasten) zu sehen. In diesem befinden sich Nanofasern, aber auch leere Bereiche. In Abb. 61 Mitte ist das ortsbezogene Kupfersignal zu sehen. Es bildet die Position der Fasern, im Vergleich mit der REM-Aufnahme, gut ab. Allerdings sind auch einzelne Signalpunkte außerhalb der Fasern zu erkennen. Diese kupferhaltigen Bereiche könnten durch das Ausspülen von Kupfersalzen, bei dem fixieren der Cu(NO₃)₂/Polymerfasern mittels Wassertropfen, entstanden sein. Abb. 61 rechts zeigt das ortbezogene Schwefelsignal. Dieses stimmt gut mit den Kupfersignalen überein. Der Schwefel des H₂S scheint mit den CuO-Nanofasern eine stabile Bindung einzugehen. Dies kann auch ein Grund für das integrative Verhalten sein [Hen 12-1].

Diffusionsprozesse von Schwefel in Kupferoxiden

Der Inhalt dieses Abschnittes beschäftigt sich mit dem Nachweis von Diffusionsprozessen. Dazu werden Kupferoxid-Sputter-Schichten, mit unterschiedlicher Stöchiometrie, für zwei und vier Stunden mit H_2S begast und anschließend mittels ToF-SIMS untersucht. Die aufgenommenen Tiefenprofile sollen Aufschluss über Diffusionsprozesse in den Schichten geben. Danach folgt eine weitere EDX-Analyse, die den Verlauf des Schwefels zu Kupferverhältnissen bei den CuO -Dünnschichten, während eines kontinuierlichen H_2S -Angebotes, zeigt. Gegen Ende dieses Abschnittes wird noch auf eine EDX-Analyse der CuO -Nanofasern eingegangen. Abschließend folgt eine Auseinandersetzung mit den Datenanalysen aller Proben und dem Steigungswert von ungefähr 0,5.

Kupferoxid-Sputter-Schichten

Mittels „Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectroscopy“ (ToF-SIMS) sind die mit H_2S begasteten Kupferoxid-Sputter-Schichten auf ihre elementare Zusammensetzung untersucht worden. Durch das Anfertigen von Tiefenprofilen kann auch die Schwefelaufnahme und das Anwachsen einer schwefelhaltigen Schicht bei den Proben nachgewiesen werden. Dafür wird zunächst, nach den für diese Schichten bekannten Messbedingungen, eine Schicht von jeder Kupferoxid-Stöchiometrie für zwei Stunden und eine Schicht für vier Stunden bei 180°C mit 5 ppm H_2S begast. Im nächsten Schritt sind Tiefenprofile von diesen Schichten sowie einer weiteren, von jeder Stöchiometrie ohne Gasbehandlung als Referenz, aufgenommen worden. Anschließend folgt die Vermessung der, durch die Untersuchung entstandenen, Krater mittels Profilometer. Damit können die Daten der TOF-SIMS Untersuchung auf die entsprechende Eindringtiefe skaliert werden [Hen 14-1].

Die Proben ohne H_2S -Behandlung zeigen nur an der Oberfläche ein Schwefelsignal. Dieses hat jedoch nur eine sehr geringe Intensität. Eine mögliche Ursache dafür kann die Reaktion mit schwefelhaltigen Gasen in der Umgebungsluft sein. Die begasteten Schichten hingegen zeigen ein deutliches Anwachsen einer schwefelhaltigen Schicht (Abb. 62). Bei allen Schichten wird das CuO^- - und das CuS^- -Signal dargestellt. Zu Beginn jeder Messung steigt das CuS^- -Signal zunächst an, bis es sich auf einem Wert stabilisiert. Dieser Effekt ist auf die Messung selbst zurückzuführen. Die schwarzen Kurven zeigen den Verlauf der für zwei Stunden begasteten und die blau gestrichelten Kurven den Verlauf der für vier Stunden begasteten Schichten. Die schwarzen Pfeile mit der Beschriftung t deuten die Signalverschiebung zwischen den beiden Schichten an. Schon bei der zwei Stunden Messung ist deutlich zu erkennen, dass sich an der Oberfläche eine CuS haltige Schicht ausgebildet hat. Erst mit dem Abflachen dieses Signals steigt das CuO^- -Signal an. Hierbei ist auch klar zu erkennen, dass mit andauerndem H_2S -Angebot das CuS^- -Signal tiefer in die Schicht hinein reicht und die CuS^- -haltige Schicht anwächst. Nach den dargestellten Signalen erscheint es so, als ob der Schwefel hier den Sauerstoff ersetzt [Hen 14-1].

Das geringste Wachstum der schwefelhaltigen Schichten ist bei den 4 Stunden Messungen bei der CuO -Schicht zu sehen (Abb. 62 c)), wohingegen die schwefelhaltige Schicht bei der Cu_4O_3 -Schicht am meisten anwächst. Hier läuft das CuO^- -Signal erst bei einer Eindringtiefe von über 400 nm auf ein Plateau ein (Abb. 62b)). Das CuS^- -Signal ist bei der Cu_2O -Schicht zwar auch noch bei Werten von über 400 nm zu erkennen, jedoch verläuft das CuO^- -Signal hier schon wieder in der Nähe des Maximalwertes (Abb. 62a)) [Hen 14-1].

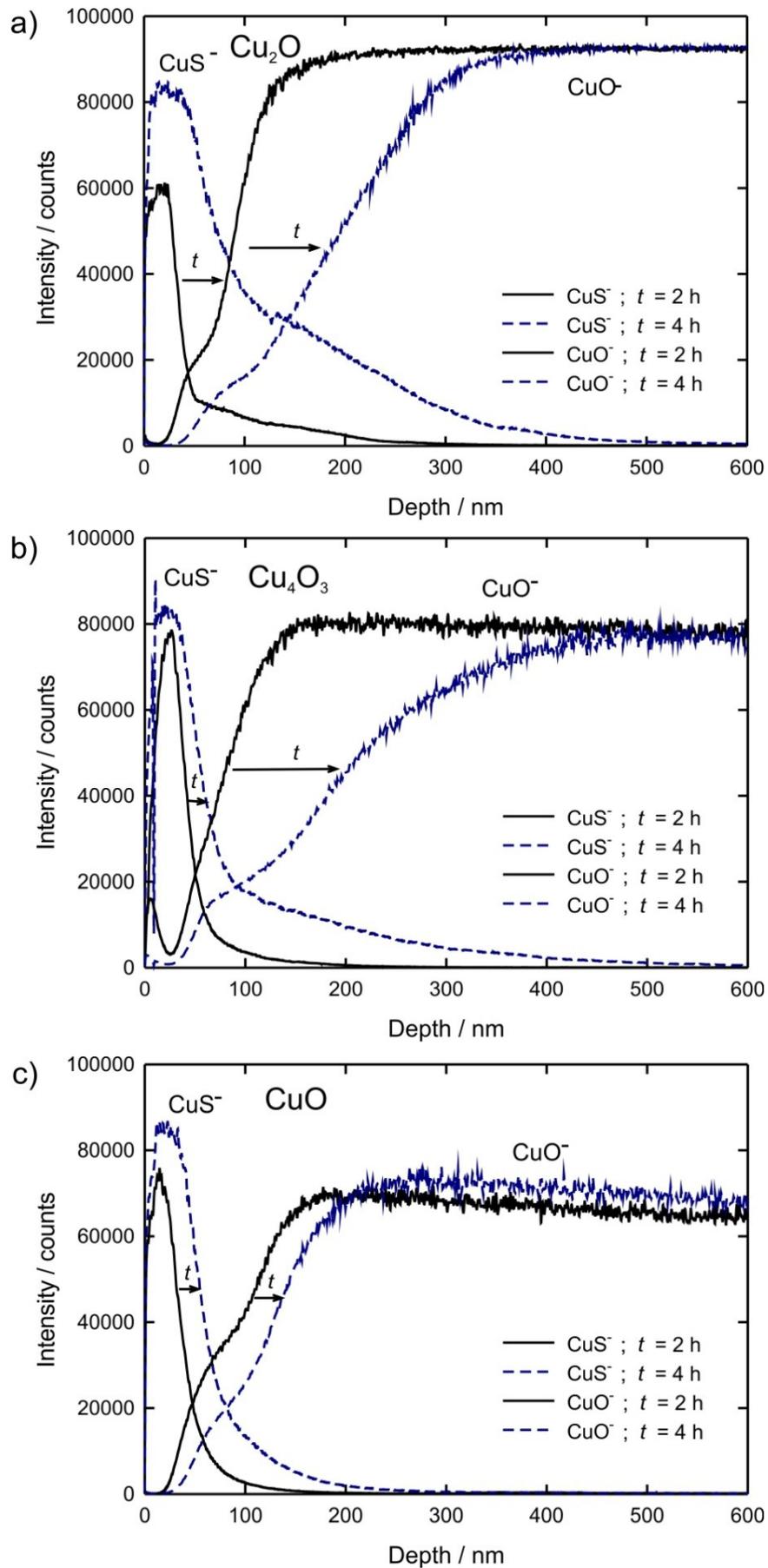


Abb. 62 ToF-SIMS Tiefenprofil von a) Cu_2O -, b) Cu_4O_3 - und c) CuO -Sputter-Schichten nach 2 und 4 Stunden Gasangebot von 5 ppm H_2S bei 180°C ; überarbeitet nach [Hen 14-1]

CuO-Dünnsfilme

Neben der ToF-SIMS Untersuchung ist noch eine weitere Messreihe zur Schwefelaufnahme von Kupferoxid durchgeführt worden. Dazu sind weitere CuO-Dünnsfilme hergestellt und nach den entsprechenden Messbedingungen für unterschiedliche Zeiten einer Konzentration von 20 ppm H₂S ausgesetzt worden. Pro Messung wird eine Probe verwendet. Wenn die entsprechende Zeit unter H₂S-Angebot erreicht ist, wird die Probe „eingefroren“ und ausgebaut. Anschließend erfolgt eine EDX-Analyse, um die elementare Zusammensetzung der Probe zu bestimmen. Da die Proben sehr dünn sind, wird durch die Messmethode bedingt der komplette Bulk bis hin zum Substrat gemessen. In Abb. 63 ist das daraus errechnete Schwefel- zu Kupferverhältnis der Proben aufgetragen. Die Zeiten richten sich nach einer normalen Messung der CuO-Dünnsfilme. Erst bei 900 s ist das H₂S auf die Proben geleitet worden [Hen 14-2].

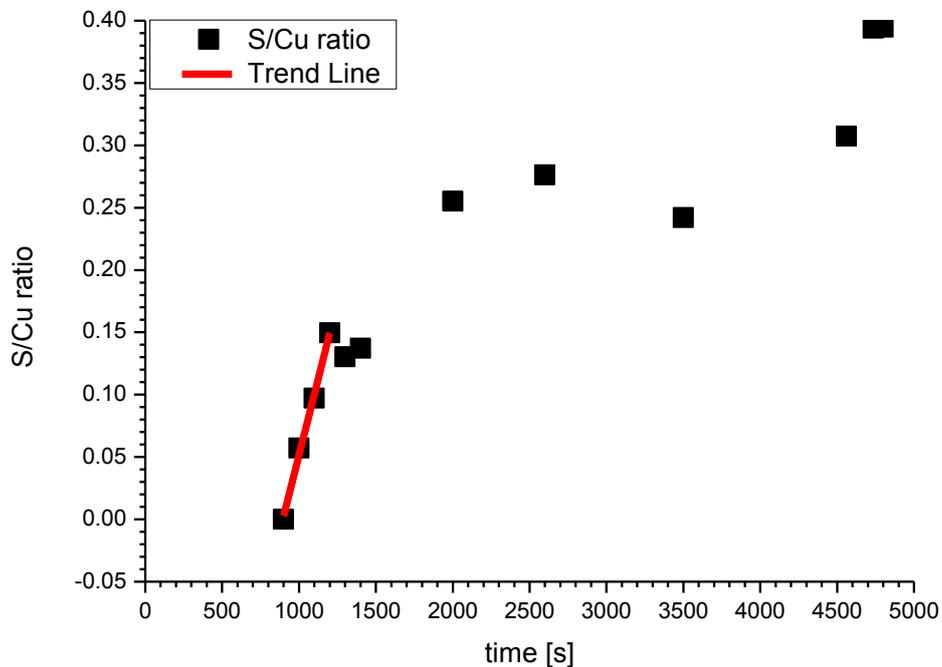


Abb. 63 Schwefel zu Kupferverhältnis von CuO-Dünnsfilmen nach verschiedenen Expositionszeiten; überarbeitet nach [Hen 14-2]

Bei 900 s, direkt vor dem Start des H₂S-Angebotes, ist kein Schwefel in der Probe vorhanden. In den folgenden Messpunkten steigt das Verhältnis jedoch steil an. Nach einer Gesamtzeit von 1200 s, zeitlich nach Erreichen der Perkolationschwelle, stagniert das Verhältnis in einem Bereich von etwa 0,14. Dies ist der Bereich von Regime III in Abb. 56, in dem auch der Leitwertanstieg stark abflacht. Zusammen betrachtet lässt dies einen Sättigungseffekt vermuten. Eine mögliche Ursache dafür wäre die Ausbildung einer geschlossenen schwefelhaltigen Schicht auf der Oberfläche der Probe. Die folgenden Datenpunkte zeigen einen nur leicht steigenden Trend. Ob dieser jedoch linear oder eher parabolisch ist, kann aufgrund der starken Schwankungen der Werte nicht eindeutig beantwortet werden. Bei den Messungen befinden sich diese Datenpunkte jedenfalls in Regime IV in dem der Leitwert nur noch langsam ansteigt. Dies kann, auch auf Grundlage der Ergebnisse der ToF-SIMS Untersuchungen, weiterer Beweis für die Schwefelaufnahme der Schichten sein [Hen 14-2].

CuO-Nanofasern

Auch bei den CuO- Nanofasern wurde mittels EDX in verschiedenen Stadien das Schwefel- zu Kupferverhältnis gemessen. Dazu sind die Proben, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, begast und zu dem in Tab. 11 angegebenen Punkten „eingefroren“ worden. Für jede Messung wurde eine neue Probe verwendet und anschließend mittels REM und EDX analysiert [Hen 12-1].

Tab. 11 Schwefel zu Kupferverhältnis von CuO-Nanofasern in verschiedenen Stadien; nach [Hen 12-1]

Probe	Relative Atomprozentverhältnis von Schwefel zu Kupfer	Schwefel- zu Kupferverhältnis
CuO-Nanofasern	0,00% : 32,83%	0,000
CuO-Nanofasern bei 10^{-4} S	2,42% : 20,70%	0,117
CuO-Nanofasern nach 30 min. Gasexposition von 5 ppm H ₂ S	5,52% : 11,53%	0,479
CuO-Nanofasern nach Regeneration bei 350°C	0,00% : 10,50%	0,000

Die CuO-Nanofasern, enthalten vor dem H₂S-Angebot keinen Schwefel. Nach dem Start der Gasexposition von 5 ppm H₂S beträgt das Schwefel- zu Kupferverhältnis der Probe 0,117 im Bereich der Perkolationsschwelle (10^{-4} S). Nach 30 Minuten Gasangebot steigt dieses Verhältnis auf 0,479 an. Auch hier ist ein Integratives Verhalten gegenüber dem Schwefel zu erkennen. Durch den Regenerationsprozess bei 350°C für 30 Minuten im Trägergas (200 sccm synthetische Luft mit 30% relativer Feuchte) kann der Schwefel wieder komplett, bzw. bis unter die Nachweisgrenze des Messgerätes, aus der Probe entfernt werden. Dies ist vor allem für die Nutzung als Sensor eine wichtige Erkenntnis [Hen 12-1].

Datenanalyse der Gasmessungen

Die vorangegangenen Ergebnisse zeigen ein integrierendes Verhalten der Kupferoxidproben gegenüber dem Schwefel aus dem H₂S-Gas. Zu Beginn des Gasangebotes bis kurz nach der Perkolationsschwelle (Abb. 63 rote Trend Linie) scheint die aufgenommene Schwefelmenge linear mit der Zeit anzusteigen. Danach läuft die Aufnahme wesentlich langsamer ab. Vergleicht man dieses zeitliche Verhalten mit den Messungen der CuO-Dünnschichten fällt auf, dass sich der langsamere Anstieg in dem Regime IV aus Abb. 56 befindet. Für diesen Bereich ist in der Datenanalyse (Abb. 54 bzw. Abb. 55) eine Steigung von 0,47 – 0,48 (je nach Auswertemethode) bestimmt worden, welche nah an dem Wert 0,5 liegt. Ein solcher Wert (nahe 0,5) ist typisch für eine Festkörperdiffusion [Jae 69]. Da die anderen Proben zu größeren Zeiten ebenfalls (je nach Auswertemethode) Steigungen im Bereich von 0,42 bis 0,57 aufweisen und die TOF-SIMS Untersuchungen ein anwachsen der schwefelhaltigen Schicht zeigen, scheinen sich Diffusionsprozesse auch in dem Leitwertverlauf niederzuschlagen. Daher muss nun auch von einer Überlagerung der Perkolation mit der Diffusion ausgegangen werden, die zu einer Abweichung des kritischen Exponenten führen kann [Hen 14-1] [Hen 14-2].

Entstehung von CuS-Vorphasen

Im folgenden Abschnitt geht es um den Nachweis von schwefelhaltigen Verbindungen an der Oberfläche der Kupferoxid-Sputter-Proben im Bereich der Perkolationsschwelle. Dazu ist von jeder Kupferoxidphase eine Schicht, nach den bereits genannten Bedingungen, unter einem Angebot von 5 ppm H₂S vermessen und im Bereich der Perkolationsschwelle „eingefroren“ worden. Anschließend folgt eine Untersuchung mittels XPS. Dieses Verfahren ist vor allem wegen seiner Oberflächensensitivität (5 nm -10 nm Eindringtiefe) ausgewählt worden [Hen 14-1].

Kupferoxid-Sputter-Schichten

Abb. 64 zeigt die Ergebnisse der XPS-Analyse (Schwefel S 2p Peak) der Kupferoxid-Sputter-Schichten im Bereich der Perkolationsschwelle (ca. 10⁻⁴ S). In den Spektren lassen sich drei verschiedene Peaks identifizieren. Der erste Peak liegt bei 161,5 eV und passt damit zu S²⁻ (rot gestrichelte Linie). Bei 162,2 eV befindet sich der zweite Peak, welcher (S₂)⁻ (grün gestrichelte Linie) zugeordnet werden kann. Der letzte Peak liegt bei 168,2 eV und lässt sich CuSO₄ zuordnen [Gal 95] [Goh 06]. Das S²⁻ Signal könnte hierbei sowohl von dem Kupfer(I)sulfid ((Cu⁺)₂(S²⁻)) als auch von dem Kupfer(II)sulfid ((Cu⁺)₃(S²⁻) (S₂)⁻) Gitters stammen. Davon ausgehend könnte das (S₂)⁻ Signal auch als Indikator für die Entstehung der CuS Phase genommen werden. Die energetische Position der Peaks ist in der Nähe der Literaturwerte für Cu₂S (161,8 eV), CuS (162,5 eV) und CuSO₄ (168,8 eV) [Gal 95] [Hen 14-1].

Die größte Menge an (S₂)⁻ weist die Cu₂O-Sputter-Schicht auf (Abb. 64). Dies ist durch die Probenbehandlung zu erklären. Während die CuO- und Cu₄O₃-Sputter-Schichten kurz vor der Perkolationsschwelle „eingefroren“ worden sind, ist die Cu₂O-Sputter-Schicht erst kurz nach Erreichen der Perkolationsschwelle „eingefroren“ worden [Hen 14-1].

Diese Ergebnisse zeigen, dass im Bereich der Perkolationsschwelle mehrere schwefelhaltige Verbindungen an und in der Nähe der Oberfläche der Proben nachweisbar sind [Hen 14-1].

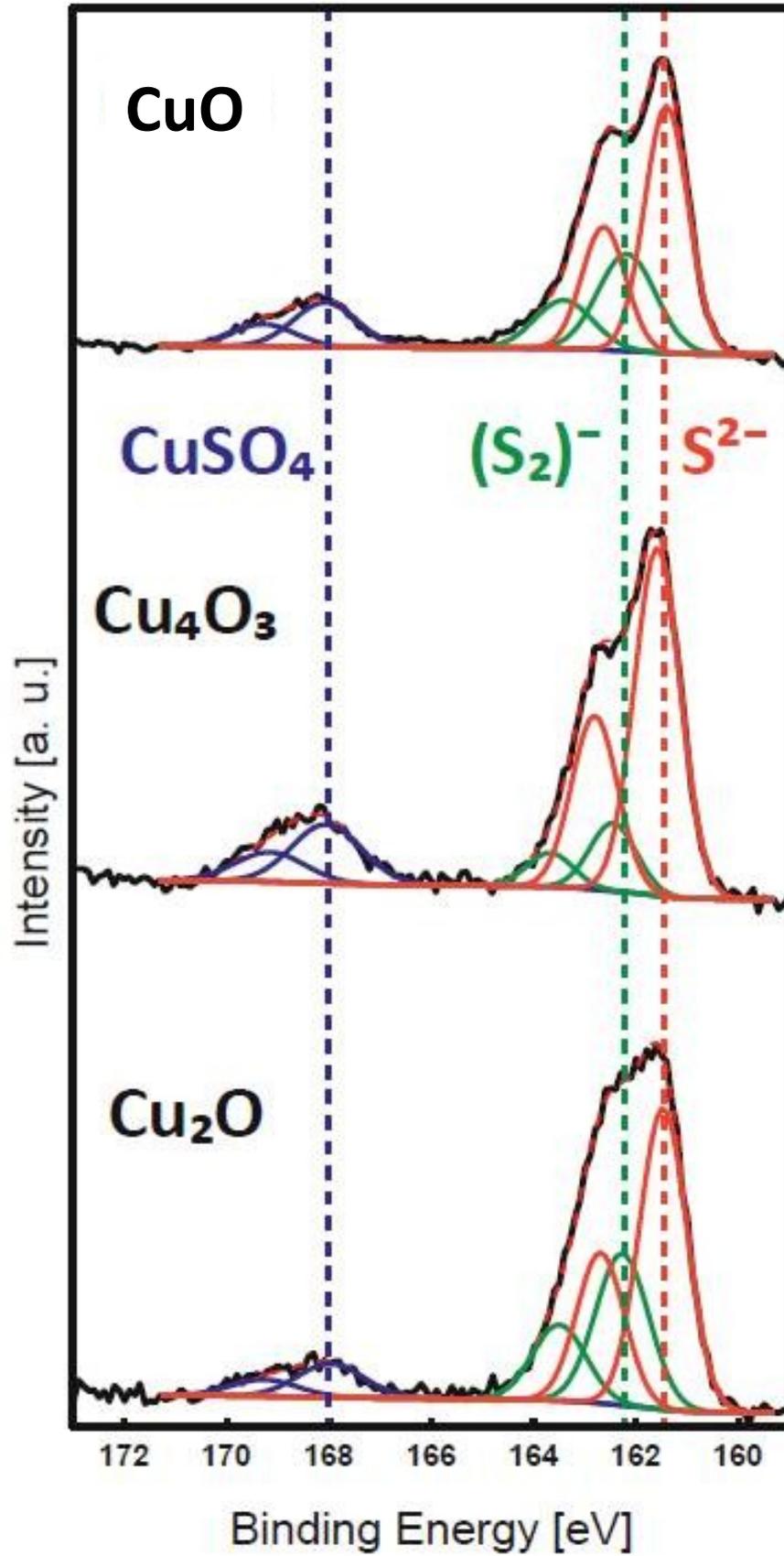


Abb. 64 XPS-Analyse (Schwefel S 2p Peak) von den verschiedenen Kupferoxid-Sputter-Schichten im Bereich der Perkolationsschwelle; überarbeitet nach [Hen 14-1]

Morphologische Veränderungen

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit der morphologischen Veränderung der Proben durch das H₂S-Gasangebot. Dazu werden die entsprechenden Proben nach den bereits erwähnten Messbedingungen vermessen und zu verschiedenen Zeitpunkten „eingefroren“. Anschließend sind die folgenden REM-Bilder aufgenommen worden (für jedes Bild eine neue Probe).

CuO-Nanofasern

Abb. 65 zeigt die CuO-Nanofasern in verschiedenen Stadien. In a) sind die Fasern nach dem Kalzinieren zu sehen. In diesem Stadium sind viele kleine Freiräume innerhalb der Faser zu erkennen. Durch das H₂S-Angebot beginnen diese jedoch langsam zusammenzuwachsen. In b) ist eine Faser nach der Exposition von 5 ppm H₂S im Bereich der Perkolationschwelle (ca. 10⁻⁴ S) abgebildet. Hier sind zwar auch noch Zwischenräume innerhalb der Faser zu erkennen, jedoch wird die Struktur deutlich gröber. In c) sind kaum noch Zwischenräume in der Faser erkennbar. An der Oberfläche sind lediglich noch kleine Spuren der vorherigen Struktur zu sehen. An einigen Stellen scheint die Struktur hier etwas facettiert bzw. von Kristalliten besetzt zu sein. Zu diesem Zeitpunkt ist die Faser 30 Minuten einer Konzentration von 5 ppm H₂S ausgesetzt gewesen. In d) ist eine Faser nach dem Regenerationsprozess (350°C für 30 Minuten in synthetischer Luft mit 30% r.H.) abgebildet. Die Faser weist hier eine sehr raue Oberfläche auf und auch ihre Struktur hat sich gegenüber a) stark verändert [Hen 12-1].

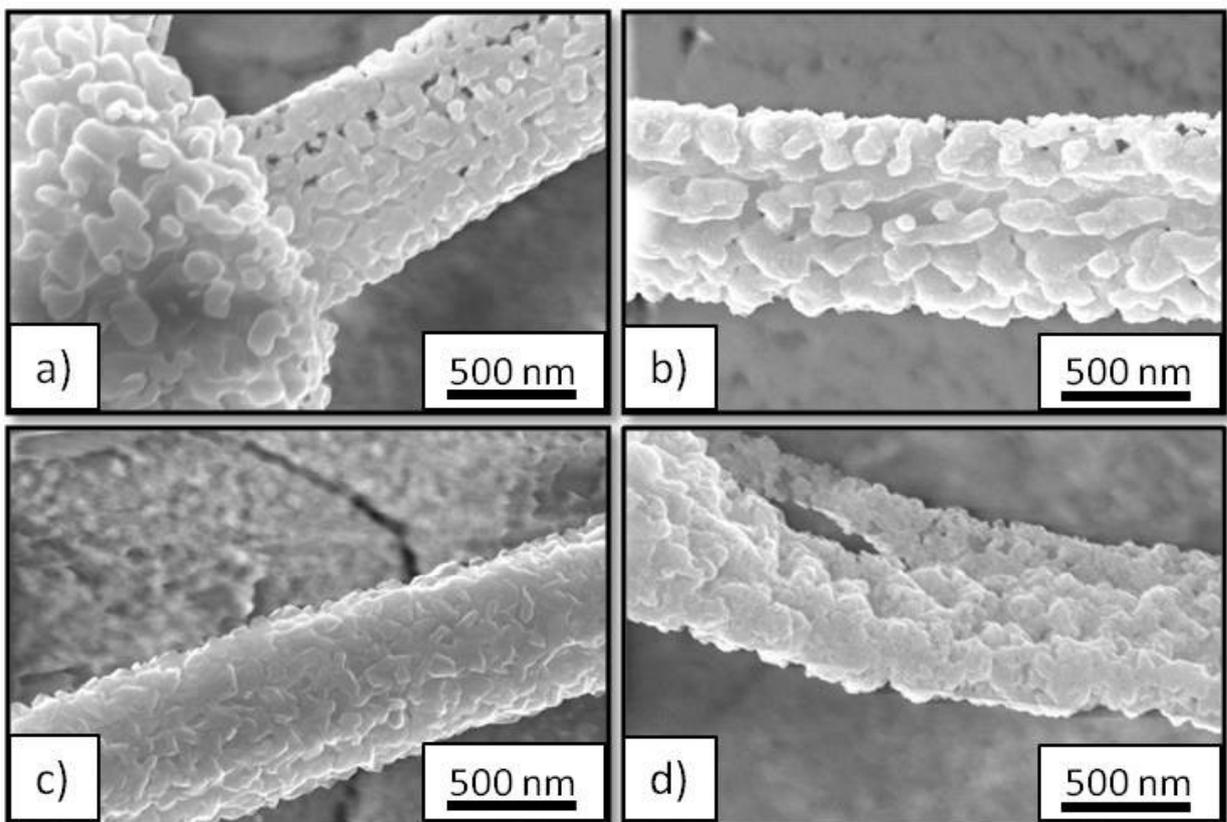


Abb. 65 REM Aufnahme der CuO-Nanofasern in verschiedenen Stadien: a) nach dem Kalzinieren, b) bei einem Leitwert von 10⁻⁴ S, c) nach 30 Minuten Exposition von 5 ppm H₂S und d) nach der Regeneration; aus [Hen 12-1]

CuO-Dünnschichten

In Abb. 66 sind die CuO-Dünnschichten in verschiedenen Stadien abgebildet. Dabei sind die folgenden Bilder jeweils am Ende jedes Regimes (Abb. 56) aufgenommen worden. In a) ist ein CuO-Dünnschicht am Ende von Regime I, direkt vor dem H₂S-Angebot bei $t = 900$ s, zu sehen. Zu diesem Zeitpunkt besteht der Film aus nahezu sphärisch geformten, kaum facettierten Körnern mit einem Durchmesser von ungefähr 50 nm. Das zweite Bild (b)) ist am Ende von Regime II bei $t = 1100$ s, im Bereich der Perkolationschwelle, aufgenommen worden. Die Körner wirken im Vergleich zur ersten Aufnahme weniger scharf begrenzt. In c), am Ende von Regime III bei $t = 1400$ s, sind stark facettierte Kristallite an der Oberfläche zu erkennen. Zu diesem Zeitpunkt tritt in der Raman-Untersuchung (Abb. 58) auch das CuS-Signal auf. In d), am Ende von Regime IV bei $t = 3500$ s, verschwinden die Kanten der Kristallite wieder und die Übergänge zwischen den Körnern werden weicher [Hen 14-2].

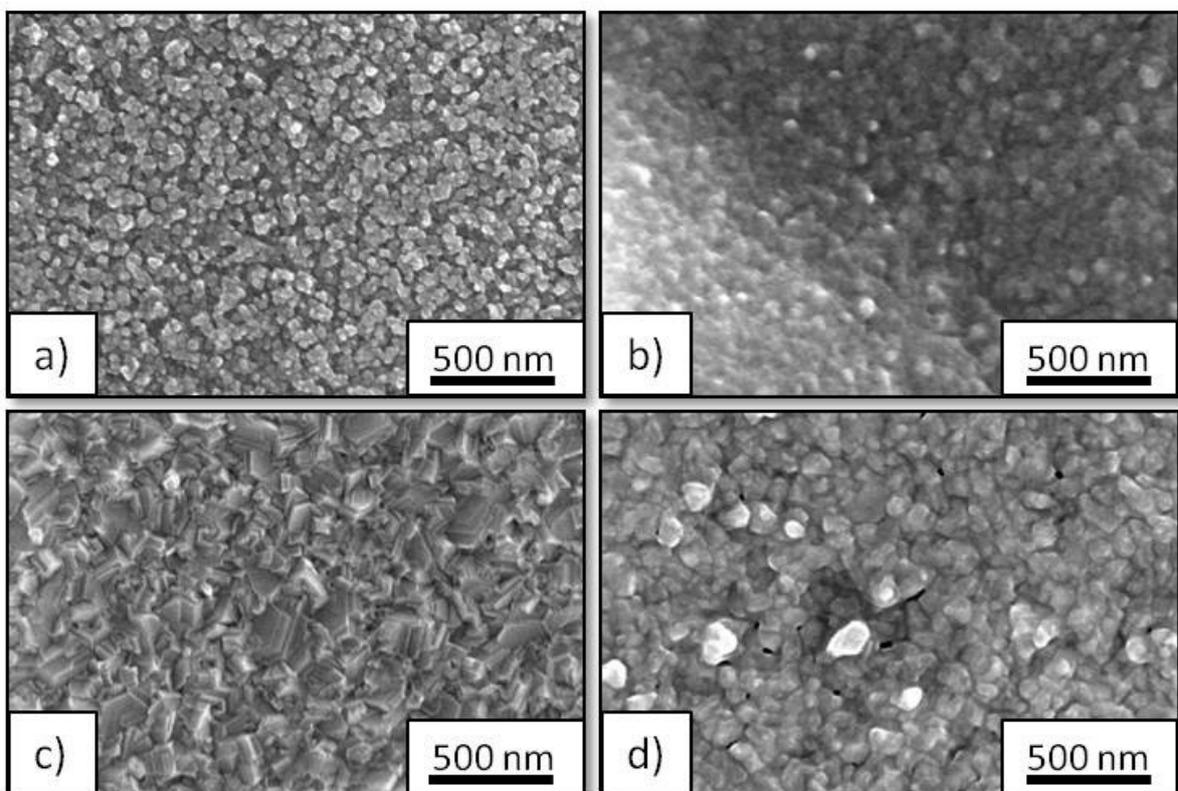


Abb. 66 REM-Aufnahme der CuO-Dünnschichten in verschiedenen Stadien: a) bei $t = 900$ s, b) bei $t = 1100$ s, c) bei $t = 1400$ s und d) bei $t = 3500$ s; aus [Hen 14-2]

Kupferoxid-Sputter-Schichten

Die Veränderung der Morphologie der Kupferoxid-Sputter-Schichten, vor und nach dem Angebot von 1 ppm H₂S für 5 Stunden, ist in Abb. 67 dargestellt [Hen 14-1].

In Abb. 67 a) ist die CuO-Sputter-Schicht vor Beginn der H₂S-Gasexposition zu sehen. Die Oberfläche sieht in diesem Stadium sehr glatt und homogen aus. Nach dem Gasangebot ergibt sich in Abb. 67 b) jedoch ein völlig anderes Bild. Hier sind große Kristallite zu erkennen. Diese sehen denen von Abb. 66 d) sehr ähnlich. Bei der Cu₄O₃-Sputter-Schicht ist dies etwas anders. Schon vor dem Gasangebot (Abb. 67 c)) ist die Oberfläche wesentlich rauer als bei der CuO-Sputter-Schicht (Abb. 67 a)). Sie besteht hier aus leichten Kratern. Nach dem Gasangebot (Abb. 67 d)) lassen sich aber auch bei dieser

Schicht Kristallite erkennen. Sie sind jedoch deutlich facettierter, als bei der CuO-Sputter-Schicht in Abb. 67 b). Die REM- Aufnahme der Cu₂O-Sputter-Schicht (Abb. 67 e)) zeigt hingegen vor dem Gasangebot eine leicht wellige Oberfläche mit kleinen Körnern, welche homogen über den ganzen Bereich verteilt sind. Nach dem Gasangebot sind ebenfalls, wie bei den anderen Schichten auch, Kristallite zu erkennen. Diese sind noch facettierter als bei den anderen beiden Proben [Hen 14-1].

Zusammenfassend kann man sagen, dass die Proben in ihrem jeweiligen Stadium einen sehr homogenen Eindruck innerhalb des untersuchten Ausschnitts machen. Die Oberflächen der Schichten werden jedoch zur sauerstoffreichen Phase hin rauer. Nach dem Gasangebot sind bei den sauerstoffreicheren Phasen Kristallite mit schärferen Kanten als bei der CuO-Sputter-Schicht zu erkennen [Hen 14-1].

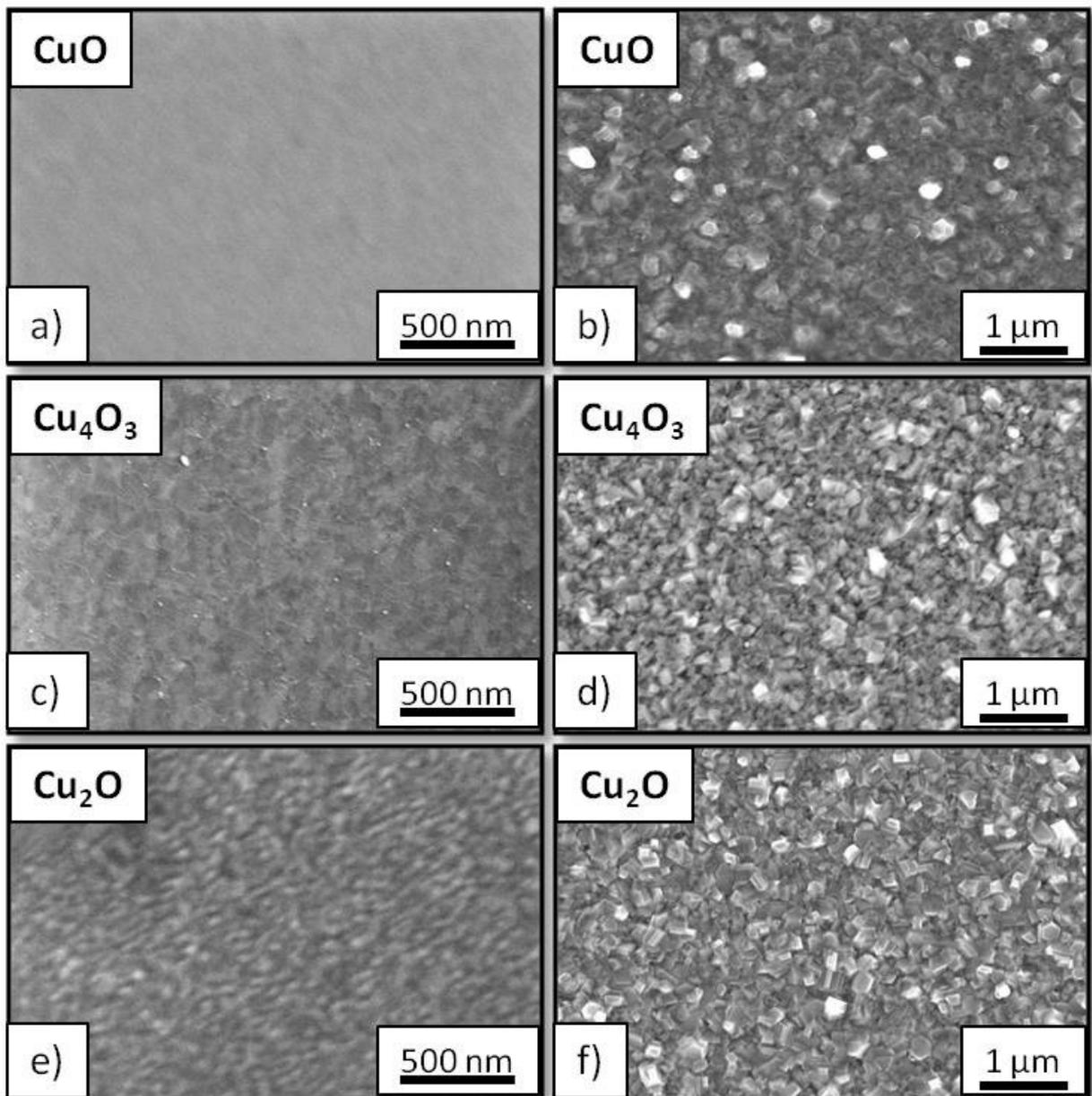


Abb. 67 REM-Aufnahme der Kupferoxid-Sputter-Schichten. links ((a), c) und e)) vor und rechts ((b), d) und f)) nach dem H₂S-Gasangebot von 1 ppm für 5 Stunden; überarbeitet nach [Hen 14-1]

Quasi-kontinuierliche Gasmessungen

In Referenz [Sau 13] ist bereits gezeigt worden, dass mit den CuO-Nanofasern ein Quasi-kontinuierlicher Messbetrieb unter H₂S-Exposition möglich ist. Die Fasern zeigen die größte Morphologische Stabilität aller bis hier untersuchter Proben. Trotzdem sind deutliche Veränderungen an den Fasern durch die Messung erkennbar (Abb. 65). Deswegen werden weitere Messungen an einem Komposit aus CuO-/Silica-Nanofasern durchgeführt. Damit ist der Einfluss der H₂S-Gaskonzentrationen, der relativen Feuchte und des Gesamtflusses auf die Messzyklenzahl untersucht worden [Bec 14].

CuO-/Silica-Nanofasern

In Abb. 68 sind zwei komplette Messzyklen der CuO-/Silica-Nanofasern, mit Leitwertverlauf der Komposit-Fasern (oberer Bereich/gelb hinterlegt) und Temperaturverlauf des Heizers (unterer Bereich/rote Kurve), dargestellt. Die Komposit-Fasern werden hier einer kontinuierlichen H₂S-Konzentration von 1 ppm, in einem Trägergas von 200 sccm synthetischer Luft mit 30% r.H., ausgesetzt. Erreicht der Leitwert der Komposit-Fasern die Regenerationsmarkierung bei 10⁻³ S (rot gestrichelte Linie) wird die Heizertemperatur von 160°C auf 350°C erhöht, um sie auszuheizen. Erst wenn der Leitwert unter einen Wert von 10⁻⁴ S fällt (blau gepunktete Linie) wird die Heizertemperatur wieder auf 160°C abgesenkt. Die Daten sind mit der Messbox aufgenommen worden. Diese hat mit einem Lab-View Programm auch die Steuerung des Heizers übernommen. Die Messspannung ist bei diesen Messungen kontinuierlich angelegt worden [Bec 14].

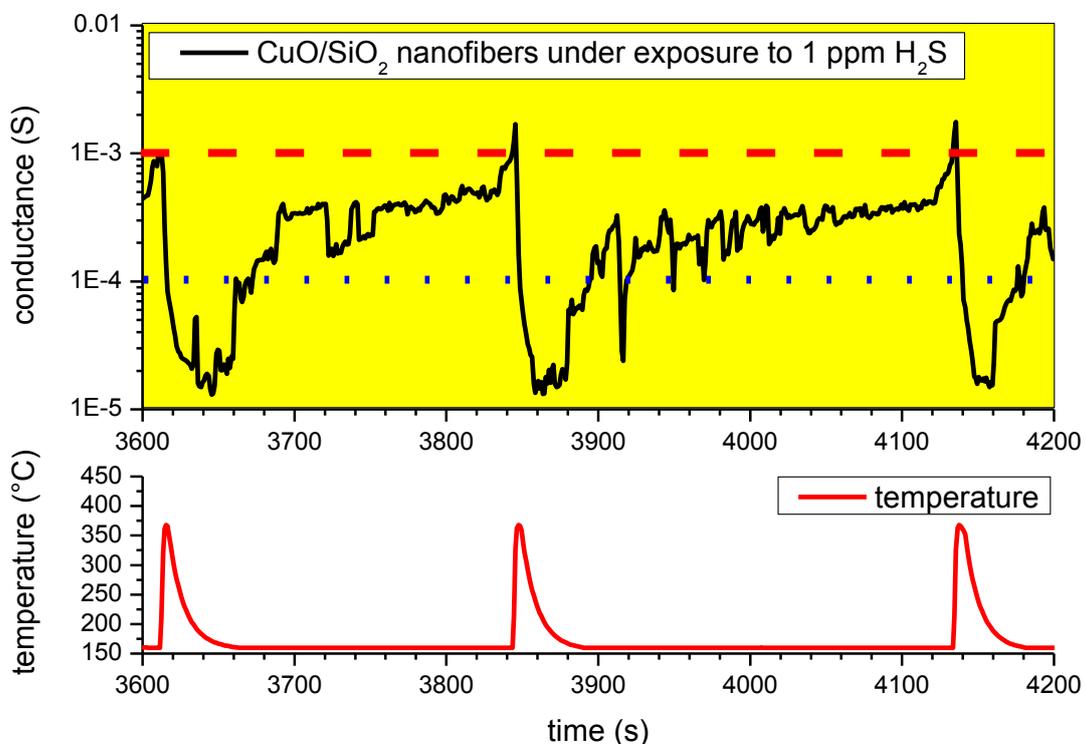


Abb. 68 Leitwert- und Temperaturverlauf der CuO-/Silica-Nanofasern. Abgebildet sind zwei Messzyklen bei einem H₂S-Angebot von 1 ppm; aus [Bec 14]

Durch das Aufheizen der Komposit-Fasern auf 350°C fällt der Leitwert ab. Wenn dieser unter die blau gepunktete Linie bei 10^{-4} S sinkt, wird der Heizer auf 160°C herunter geregelt. Noch innerhalb der Abkühlphase, unterhalb von 200°C, beginnt der Leitwert zu stagnieren und anschließend wieder zu steigen. Sobald er die rot gestrichelte Linie erneut erreicht startet der Zyklus von vorne. Bei diesen Messungen ist auffällig, dass der Leitwertverlauf Sprünge aufweist und wesentlich unruhiger ist als bei Messungen mit anderen Proben in dieser Arbeit [Bec 14].

In Abb. 69 ist eine Messung mit vier unterschiedlichen Konzentrationsbereichen zu sehen. Jeder Bereich ist 30 Minuten lang. Innerhalb einer Messung werden die relative Feuchte und der Gesamtfluss konstant gehalten. Um eine Aussage über die Messung zu erhalten wird die Anzahl der Messzyklen in jedem Bereich, anhand der Spitzen des Temperatursignals (350°C), ermittelt [Bec 14].

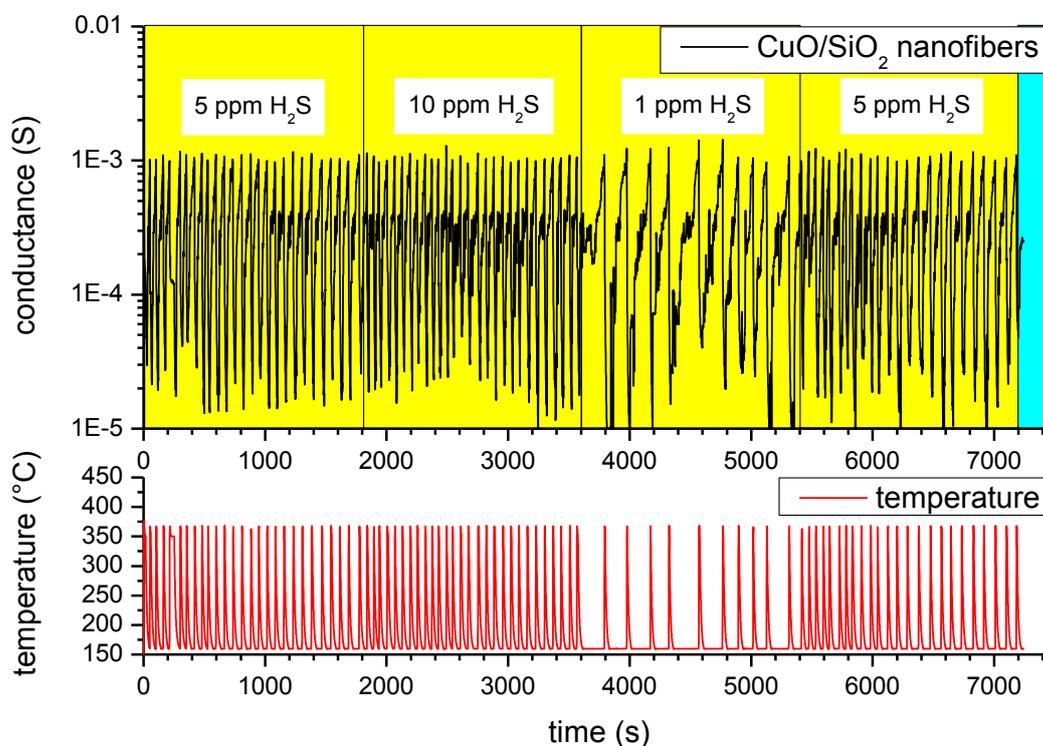


Abb. 69 Leitwert- und Temperaturverlauf des CuO-/Silica-Nanofasern während einer Messung von verschiedenen H₂S-Konzentrationen bei 30% r.H. und 200 sccm Gesamtfluss; aus [Bec 14]

Die Anzahl der Messzyklen bei Messungen mit unterschiedlicher Feuchte und Gesamtfluss sind, für die entsprechenden Konzentrationsbereiche, in Tab. 12 aufgeführt [Bec 14].

Tab. 12 Zyklenzahl der Komposit-Fasern bei verschiedenen Messungen; aus [Bec 14]

conditions	5 ppm H ₂ S	10 ppm H ₂ S	1 ppm H ₂ S	5 ppm H ₂ S
30% r.H./ 200sccm	6	23	9	28
30% r.H./ 200sccm	27	28	10	24
30% r.H./ 100sccm	23	22	9	20
50% r.H./ 200sccm	34	39	13	29
70% r.H./ 200sccm	39	44	17	36

In der ersten Messung fällt auf, dass die Anzahl der Messzyklen von Bereich zu Bereich sehr unterschiedlich ist. In dem ersten 5 ppm Bereich haben die Komposit-Fasern nur sechs komplette Zyklen durchlaufen, während sie in dem letzten Bereich der ersten Messung (ebenfalls 5 ppm H₂S) 28 Zyklen durchlaufen. Diese Anzahl ist sogar höher als die im 10 ppm Bereich (23 Zyklen). Lediglich die Anzahl der Messzyklen im 1 ppm Bereich ist deutlich niedriger. Es scheint so als würden sich die Komposit-Fasern noch in der Initialisierung befinden [Bec 14].

Bei der zweiten Messung, unter den gleichen Bedingungen, sieht dies wesentlich anders aus. Die Anzahl der Zyklen in den 5 ppm Bereichen sind vergleichbar mit der Anzahl der Zyklen im letzten 5 ppm Bereich der ersten Messung. Auch die Anzahl der Zyklen des 1 ppm Bereiches liegt mit 10 Nahe an der Zyklenzahl der ersten Messung. Trotzdem ist die Zyklenzahl des 10 ppm Bereiches mit 28 kaum höher als in den 5 ppm Bereichen. Hier scheint es so, als ob sich die Komposit-Fasern in der Sättigung befinden [Bec 14].

Bei der dritten Messung wurde der Gesamtfluss auf 100 sccm reduziert. Die Gaskonzentrationen und die relative Feuchte blieben jedoch unverändert. Hier ist, abgesehen von dem 1 ppm Bereich, die Anzahl der Zyklen etwas niedriger. Es sieht so aus, als ob die Komposit-Fasern nicht nur auf die Gaskonzentration, sondern auch auf die Gesamtgasmenge reagieren. Allerdings scheinen die Komposit-Fasern auch hier schon bei 5 ppm in einem Sättigungszustand zu sein [Bec 14].

Bei einer relativen Feuchte von 50% und einem Gesamtfluss von 200 sccm lassen sich die Konzentrationsbereiche deutlicher voneinander unterscheiden. Die Anzahl der Zyklen ist in jedem Konzentrationsbereich höher als bei den vorangegangenen Messungen. Auch bei dieser Messung ist die Anzahl der Zyklen im letzten 5 ppm Bereich niedriger als im ersten 5 ppm Bereich. Dies könnte eventuell mit dem vorangegangenen 1 ppm Bereich im Zusammenhang stehen [Bec 14].

Durch die Erhöhung der relativen Feuchte auf 70% steigt die Anzahl der Zyklen in jedem Bereich nochmals deutlich an. Es sieht so aus, als ob mit steigender Feuchte das H₂S besser mit dem CuO reagiert und die zum Leitwertanstieg erforderliche Schwefelmenge schneller durch das CuO aufgenommen werden kann. Bei dieser Messung können die verschiedenen Bereiche klar unterschieden werden [Bec 14].

Diskussion

Inhalt:

Halbleitende Kupferoxide (CuO, Cu₄O₃ und Cu₂O), mit unterschiedlicher Präparation, reagieren mit gasförmigem H₂S zu metallisch-leitendem Covellin (CuS)

Grundlagen

Präparationsmethoden

CuO-Dünnschichten

Kupferoxid-Sputter-Schichten

CuO-Nanofasern

CuO-/Silica-Nanofasern

Messaufbauten

Messergebnisse

Der elektrische Leitwert weist in Abhängigkeit von der Zeit unterschiedliche Bereiche auf, die kinetisch durch chemische Reaktivität, Perkolation und Diffusion dominiert werden.

Chemische Reaktivität

Perkolation

Proportionalität von p und t

Wahl der Perkolationsschwelle

Einfluss der Probenpräparation auf die Perkolationsschwelle

Einfluss der Bestimmungsmethode auf den kritischen Exponenten

Ursachen für die Abweichungen des kritischen Exponenten

Diffusion

Es überlagern sich Bereiche mit unterschiedlicher Kinetik

Der folgende Diskussionsteil ist in zwei Abschnitte aufgeteilt. Jeder Abschnitt beschäftigt sich mit einer Hauptaussage, die dann in weiteren Unterabschnitten diskutiert wird. Der erste Abschnitt behandelt die Aussage:

- Halbleitende Kupferoxide (CuO , Cu_4O_3 und Cu_2O), mit unterschiedlicher Präparation, reagieren mit gasförmigen H_2S zu metallisch leitendem Covellin (CuS)

In diesem Abschnitt wird zunächst auf die Grundlagen der Reaktionen zwischen Kupferoxiden und H_2S auf Basis anderer Literatur eingegangen. Danach werden die verschiedenen Präparationsmethoden und die Messaufbauten ausführlich behandelt. Abschließend erfolgt eine Diskussion der Messergebnisse.

Der zweite Abschnitt behandelt folgende Aussagen:

- Der elektrische Leitwert weist in Abhängigkeit von der Zeit unterschiedliche Bereiche auf, die kinetisch durch chemische Reaktivität, Perkolation und Diffusion dominiert werden.
- Es überlagern sich Bereiche mit unterschiedlicher Kinetik.

Dazu werden zunächst die auftretenden Mechanismen in einem jeweiligen Unterabschnitt diskutiert. Danach wird auf die Überlagerung der Bereiche eingegangen.

Halbleitende Kupferoxide (CuO, Cu₄O₃ und Cu₂O), mit unterschiedlicher Präparation, reagieren mit gasförmigem H₂S zu metallisch-leitendem Covellin (CuS)

Dieser Abschnitt beginnt mit den grundlegenden Wechselwirkungen zwischen Kupferoxiden und H₂S. Danach folgen weitere Abschnitte, die sich mit den Präparationsmethoden, den Messaufbauten und schließlich den auftretenden Charakteristiken der Gasmessungen befassen.

Grundlagen

Werden Kupfer oder Kupferoxide einer H₂S-Gasexposition ausgesetzt, finden chemische Reaktionen zwischen beiden Substanzen statt [Gal 95]. Neben Oberflächenreaktionen mit adsorbiertem Sauerstoff an der Oberfläche sind auch Bulkreaktionen möglich [Sha 80] [Lar 02] [Ram 10]. Der Schwefel bindet sich dabei an das Kupfer bzw. die Kupferoxide, wodurch Kupfersulfide und Kupferoxisulfide entstehen. Diese werden sowohl in der Arbeit von Galtaries [Gal 95] und Bonelle, als auch in dieser Dissertation mittels XPS-Analyse (Abb. 64) nachgewiesen. Reaktionen von Kupfer und Kupferoxiden mit H₂S sind im Bereich des Korrosionsschutzes erforscht worden [Sha 80] [Gal 95] [Lar 02]. Betrachtet man alle angegebenen Reaktionsgleichungen in diesen drei Arbeiten, entsteht bei ausreichendem H₂S-Angebot in Luft über mehrere Reaktionsschritte abschließend CuS (siehe auch Kapitel: *Reaktionen zwischen H₂S und Kupferoxiden*).

Die Umwandlung von CuO mit H₂S zu CuS hat bereits Tamaki et al. vor über 20 Jahren zur Sensitivitätserhöhung von Gassensoren ausgenutzt [Tam 92]. Da Kupferoxide p-Typ-Halbleiter sind [Mey 12] und CuS ein degenerierter p-Typ-Halbleiter mit metallischer Leitfähigkeit ist [Noz 91] [He 01], kann sich der elektrische Widerstand bzw. Leitwert über mehrere Größenordnungen verändern [Ste 13-1].

Ein solcher Leitwertanstieg ist in den letzten Jahren bei CuO-Gassensorelementen durch das Angebot von H₂S, in einem Bereich von Raumtemperatur bis hin zu 160°C, häufiger beobachtet worden [Che 08] [Ram 10] [Ste 13-1]. Bei kurzer H₂S-Gasexposition beginnt der elektrische Widerstand noch proportional zur angebotenen H₂S-Konzentration zu steigen. Dieser Effekt kann durch Oberflächenreaktionen des CuO mit dem H₂S erklärt werden. Nach dem Ende des H₂S-Angebotes findet noch eine Regeneration der Sensorelemente statt [Che 08] [Ram 10]. Bei andauernder Exposition von kleinen H₂S-Konzentrationen (ppb-Bereich) [Ste 13-1] oder durch die kurze Exposition von hohen H₂S-Konzentrationen (ppm-Bereich) wandelt sich jedoch das CuO in CuS um [Che 08]. In der Arbeit von Chen et al. ist aufgefallen, dass die Zeit von Beginn des H₂S-Angebotes bis zum Abfall des Widerstandes mit steigender Gaskonzentration kürzer wird [Che 08].

Diese Charakteristiken sind auch bei Messungen in dieser Arbeit zu finden (siehe beispielsweise Abb. 41 oder Abb. 57). Sie werden in den folgenden Abschnitten diskutiert.

Präparationsmethoden

In dieser Arbeit werden vier verschiedene Präparationsmethoden zur Probenherstellung verwendet. Dies sind die Oxidation von Kupferdünnfilmen, die Sputterdeposition, das Elektrospinning von Nanofasern und die Imprägnierung von Silica-Nanofasern. Im Folgenden werden die Präparationsmethoden und Vorzüge der jeweiligen Proben diskutiert.

CuO-Dünnsfilme

Die erste Methode ist die thermische Oxidation von Kupferdünnsfilmen auf orientiert und passivierten Siliziumwafern. Siliziumwafer mit Kristallorientierung werden in großen Mengen industriell hergestellt. Sie weisen für gewöhnlich, innerhalb einer Charge, kaum Abweichungen voneinander auf. Durch die thermische Oxidation bei 900°C für 10 Stunden unter Umgebungsluft bildet sich auf der Oberfläche eine elektrisch isolierende SiO₂-Schicht aus [Völ 06]. Allerdings sind dadurch, trotz der Verwendung der polierten Waferseite, Unebenheiten in der Grundfläche zu erwarten. Der anschließende Aufdampfprozess des Kupferfilmes hat in einem thermischen Verdampfer, bei einem Druck von ca. 10⁻⁶ mbar, stattgefunden. Demnach sollten sich nur wenige Verunreinigungen in dem Kupferfilm befinden. Durch die Kontrolle der Schichtdicke mittels Mikroquartzwage und die Verwendung einer Schattenmaske sollte die Schichtgeometrie der Proben weitestgehend gleich sein. Da es sich hier um orientierte Wafer handelt, können die Proben durch leichtes Anritzen und Brechen vereinzelt werden. Durch diese Art des Trennens können weitere Verunreinigungen, von Silizium oder Siliziumdioxid auf dem Kupferfilm, gering gehalten werden. Das Aufheizen der Proben auf über 250°C hat eine Oxidation des Kupferfilmes zu CuO zur Folge [Gao 01]. Die Entstehung von CuO ist auch durch die Raman-Untersuchung bestätigt worden (Abb. 58). Das Signal bei 620 cm⁻¹ passt zu den Werten für CuO aus der Arbeit von Meyer et al. [Mey 12]. Die körnige Struktur der Oberfläche (Abb. 66 a)) durch die thermische Oxidation ähnelt den Ergebnissen von Sberveglieri et al., der mittels RGTO-Technik auf gleiche Art SnO₂-Schichten hergestellt hat [Sbe 90].

Die verwendeten Methoden und Materialien lassen eine hohe Reproduzierbarkeit bei der Probenherstellung vermuten. Diese Vermutung wird von den Messungen zur Reproduzierbarkeit (Abb. 56) und dem Dosimeterplot der CuO-Dünnsfilme (Abb. 57) bestätigt.

Ein Problem bei diesen Proben tritt jedoch bei der Beheizung auf. Da die nicht polierte Fläche des Wafers auf dem Heizer liegt und die Probe größer als dieser ist, muss von einem Temperaturgradienten über die Schicht hinweg ausgegangen werden. Die deutliche Veränderung der Oberflächenmorphologie nach dem Angebot von H₂S (Abb. 66 d)) zeigt, dass diese Proben nur für jeweils eine Messung verwendet werden können, ohne größere Abweichungen innerhalb einer Messreihe in Kauf zu nehmen.

Kupferoxid-Sputter-Schichten

Die zweite Methode ist die Schichtherstellung mittels Sputterdeposition. Hierbei werden Kupferoxid-Schichten direkt auf Objektträgerglas aufgebracht. Die Proben sind wie in Referenz [Mey 12] bzw. nach dessen Erkenntnissen hergestellt worden [Hen 14-1]. Da es sich bei dem Objektträgerglas um keine polierten Substrate handelt, muss bei diesen Proben von einer deutlich inhomogeneren Topographie als bei den Siliziumwafern ausgegangen werden. Auch die Probenseparation gestaltete sich in diesem Fall wesentlich schwieriger. Da hier keine Orientierung vorhanden ist, an der das Substrat entlang brechen kann, muss mit einer größeren Verunreinigung durch feine Glassplitter gerechnet werden. Die größere Probenabmessung, welche für einige Analysemethoden notwendig ist, führt hier zu einem noch größeren Temperaturgradienten über die Probe hinweg.

Dem stehen jedoch einige Vorteile gegenüber. Speziell diese Proben sind in Referenz [Mey 12] ausführlich auf ihre Eigenschaften untersucht worden. Die Herstellungsmethode erlaubt es großflächige homogene Proben mit Vorzugskristallisationsrichtung anzufertigen. Durch die Regulierung des

Prozessgases während des Sputterprozesses kann neben der Kupferoxidphase die Ladungsträgerkonzentration der entstehenden Proben variiert werden [Mey 12]. Die Oberflächen sind sehr homogen, wobei die CuO-Sputterschicht in der REM-Aufnahme fast eben erscheint (Abb. 67 links). Dies ist auch für einige Spektroskopiemethoden, wie die XPS-Analyse und die ToF-SIMS Untersuchung in dieser Dissertation, von Vorteil. Darüber hinaus verändern sich die Proben bei der Betriebstemperatur von 180°C hinsichtlich ihrer Stöchiometrie nicht [Hen 14-1].

Dadurch eignen sich die Proben als ideales Modellsystem. Besonders die Vorzugsorientierung der Schichten ist vorteilhaft für den Vergleich von Experiment und Modellgitter hinsichtlich der Perkolationseffekte.

CuO-Nanofasern

Die CuO-Nanofasern werden mittels Elektrospinning hergestellt. Dieses Verfahren bietet eine Vielzahl von Variationsmöglichkeiten der Fasern, wie beispielsweise die ihrer Morphologie, ihres Durchmessers oder ihrer chemische Zusammensetzung [Li 04] [Gre 07]. Im Fall dieser Dissertation ist zunächst ein Nanofasernetzwerk auf einen Metallrahmen gesponnen worden. Von der dadurch entstandenen Fasermatte ist anschließend ein Stück abgetrennt, auf ein Sensorsubstrat aufgebracht und zu CuO kalziniert worden [Hen 12-1] [Hen 13]. Dadurch entsteht auf dem Sensorsubstrat ein nicht orientiertes Fasernetzwerk, das von Sensor zu Sensor verschieden ist (Abb. 33 rechts).

Ein Vorteil dieses 3-dimensionalen Netzwerkes ist das Oberfläche zu Volumen Verhältnis [Gre 07] [Hen 13], wodurch sich eine bessere Gaszugänglichkeit als bei den Schichten ergibt. Auch der direkte Kontakt zur beheizten Fläche durch die Aufbringung auf dem Sensorsubstrat und die räumliche Begrenzung der Fasern sind vorteilhaft. Letzteres macht sich vor allem bei der Umwandlung von CuO zu CuS und der damit einhergehenden morphologischen Veränderung bemerkbar (Abb. 65). Die Fasern bleiben hier auch nach der Regeneration in ihrer Grundstruktur, trotz einiger morphologischer Veränderungen, erhalten. Dies hat vermutlich zur Folge, dass der Dosimeterplot der Fasern (Abb. 59) größere Abweichungen von einem linearen Trend hat als der Dosimeterplot der CuO-Dünnschichten (Abb. 57). Hierbei ist jedoch zu bedenken, dass bei den Nanofasern fast alle Messungen, für den Dosimeterplot, mit nur einem Sensor aufgenommen worden sind. Bei den CuO-Dünnschichten ist hingegen für jede Messung und somit jedem Messpunkt im Dosimeterplot eine neue Probe verwendet worden.

CuO-/Silica-Nanofasern

Die CuO-/Silica-Nanofasern sind eine für die Dauermessungen stabilisierte Variante der CuO-Nanofasern. Durch die Vielzahl an Mess- und Regenerationszyklen sinkt der elektrische Grundleitwert der CuO-Nanofasern nach jeder Regeneration weiter ab [Hen 12-1]. Dies ist vermutlich auf die morphologischen Veränderungen und das Aufbrechen von Fasern zurückzuführen (Abb. 65). Mit Hilfe der Silica-Nanofasern als Grundgerüst sollten die morphologischen Veränderungen weiter eingeschränkt werden. Durch dessen Imprägnierung mit Kupfersalzlösung und der Kalzinierung zu CuO auf das Sensorsubstrat, bleiben hier zusätzlich die bereits genannten Vorteile der CuO-Nanofasern erhalten [Bec 14]. Dies macht sich bei den quasi-kontinuierlichen Messungen in der Reproduzierbarkeit nach dem Einlaufverhalten bemerkbar (siehe auch Tab. 12).

Messaufbauten

Die Messmethode für den elektrischen Widerstandes ist in beiden Messaufbauten identisch. Dazu werden in beiden Fällen eine konstante Spannung von 1 V an die Probe angelegt und die entsprechenden Ströme gemessen. So soll eine Veränderung des elektrischen Leitwertes der Proben durch die Variation einer Messspannung an Schottkykontakten, zwischen den halbleitenden Kupferoxid/-sulfidphasen und den Gold-/Platinkontakten, vermieden werden [Sze 85]. Außerdem werden alle Messungen, abgesehen von der quasi-kontinuierlichen, mit Spannungspulsen durchgeführt, um die Ausbildung von Kupferpfaden in den entstehenden Kupfersulfiden zu vermeiden [Kun 08]. In dieser Dissertation haben die Proben, die mit einer gepulsten Spannung vermessen worden sind, einen glatteren Leitwertverlauf als die Proben die mit einer kontinuierlich angelegten Spannung vermessen worden gezeigt (vergleiche Abb. 41 mit Abb. 68). Ansonsten unterscheiden sich Messaufbau 1 für die Schichten und Messaufbau 2 für die Sensorsubstrate deutlich voneinander (Abb. 39).

Die Messkammer von Messaufbau 1 hat ein Volumen von ca. 1600 cm^3 , während der Sensorblock von Messaufbau 2 nur einige Kubikzentimeter Volumen umfasst. Dadurch dauert, trotz des doppelten Volumenstromes bei den Messungen der Schichten, ein kompletter Gasaustausch der Kammer deutlich länger als bei den Messungen mit den Fasern im Sensorblock. Aus diesem Grund wird in der Messkammer das Gas direkt auf die zu vermessende Schicht geleitet. So sollen Einflüsse durch das große Volumen, wie das Einstellen einer homogenen Gaskonzentration, unterdrückt werden. Die Messungen zur Reproduzierbarkeit (Abb. 56) und der Dosimeterplot (Abb. 57) zeigen, dass vergleichbare Messungen zwischen verschiedenen Proben in der Messkammer möglich sind. Bei dem Sensorblock wird das Gas zwar nicht direkt auf die Proben geleitet, jedoch kann es sich aufgrund des wesentlich kleineren Volumens schnell verteilen. So stellt sich hier nach kurzer Zeit eine homogene Gaskonzentration ein. Dies wird auch durch das Leitwertverhalten bei der Integrationsmessung gezeigt (Abb. 60). Durch den Keramikheizer ist Messaufbau 1 bezüglich der Temperatur sehr träge und eignet sich daher weniger für eine quasi-kontinuierliche Messung als Messaufbau 2. Bei diesem ermöglicht die Messbox außerdem eine direkte Steuerung des Heizers auf dem Sensorsubstrat. Damit sind auch, aufgrund der wesentlich geringeren Masse gegenüber dem Keramikwiderstand von Messaufbau 1, schnelle Temperaturwechsel möglich (Abb. 68). Durch einen schnellen Ausbau der Schichten können aber auch bei Messaufbau 1 die Proben für die Analysen „eingefroren“ werden (siehe EDX-Analyse Abb. 63).

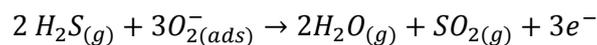
Messergebnisse

Der Leitwertverlauf der Proben, bei den nicht quasi-kontinuierlichen Messungen, ist in den Grundzügen ähnlich. Betrachtet man ihn genauer lassen sich verschiedene Bereiche erkennen, die unterschiedliche Charakteristiken aufweisen. Diese sind zwischen den verschiedenen Proben unterschiedlich stark ausgeprägt.

Mit dem Start der Messung werden auch die Proben auf ihre jeweilige Betriebstemperatur geheizt. Durch diese Temperaturerhöhung fängt ebenso der elektrische Leitwert der Proben an zu steigen (siehe beispielsweise Abb. 44). Dieses Verhalten ist typisch für Halbleitermaterialien wie die verwendeten Kupferoxide [Mey 12]. Durch die höheren Temperaturen werden mehr Ladungsträger angeregt, die anschließend auch zur elektrischen Leitung beitragen [Sze 85]. In der Messung mit den CuO-Nanofasern ist dieser Anstieg nicht erkennbar, da der Heizer im Sensorsubstrat die Temperatur binnen einigen Sekunden erreicht (Abb. 41). Der darauf folgende leichte Abfall des Leitwertes kann

auf die Steuerung des Heizers und das Ausbilden eines thermischen Gleichgewichtes zurückgeführt werden. Bei allen Proben stabilisiert sich der Leitwert innerhalb der ersten 900 s (ohne H₂S- Angebot) jedoch weitestgehend.

In dem folgenden Bereich verhalten sich die CuO-Sputter-Schichten und die CuO-Dünnschichten anders als die CuO-Nanofasern. Mit der Zugabe von H₂S in den Trägergasstrom fängt der Leitwert der CuO-Nanofasern zunächst an zu sinken (Abb. 41). Dieses Verhalten kann mit typischen Oberflächenreaktionen eines Halbleitersensors erklärt werden. Das H₂S reagiert hier zunächst mit dem adsorbierten Sauerstoff auf der CuO-Oberfläche [Ste 13-1]. In der Arbeit von Ramgir et al. wird zur Beschreibung dieses Prozesses folgende Reaktionsgleichung verwendet [Ram 10]:

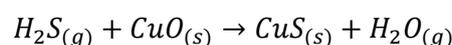


Die dadurch frei gewordenen Elektronen rekombinieren anschließend mit den Löchern des p-Typ-Kupferoxides, wodurch der elektrische Widerstand steigt bzw. der elektrische Leitwert sinkt [Ram 10]. Nach einer für die Probe charakteristischen Zeit beginnt der Leitwert bei den CuO-Nanofasern jedoch wieder anzusteigen (Abb. 41) [Hen 12-1].

Bei den Kupferoxid-Sputter-Schichten bzw. den CuO-Dünnschichten ist ein solches Verhalten nicht zu erkennen. Dort steigt der Leitwert mit beginnender H₂S-Exposition direkt an (siehe Abb. 44, Abb. 47, Abb. 50 und Abb. 53). Dies kann mit einer geringeren Oberfläche der Kupferoxid-Sputter-Schichten und der CuO-Dünnschichten gegenüber den CuO-Nanofasern zusammenhängen. In Referenz [Hen 12-1] zeigen die CuO Nanofasern nach mehreren Regenerationen ebenfalls keinen Leitwertabfall mehr wenn das H₂S-Angebot beginnt. In dieser Veröffentlichung ist das auch mit einer, durch die Vielzahl der Messungen, kleiner werdenden Oberfläche erklärt worden.

Der Leitwertanstieg bei den Kupferoxid-Sputter-Schichten und den CuO- Dünnschichten weist zum Teil mehrere Stufen auf (siehe Inlay von Abb. 44, Abb. 47, Abb. 50 und Abb. 53). Hier scheint es so als ob sich chemische Verbindungen mit einem höheren Leitwert, als dem von den Kupferoxidproben, ausbilden [Hen 14-1]. Der Leitwertverlauf spricht hier für einen Sättigungseffekt. Die XPS-Analyse der mit H₂S begasten Kupferoxid-Sputter-Schichten („eingefroren“ bei einem Leitwert im Bereich von 10⁻⁴ S) bestätigen diese Vermutung (Abb. 64). Die aufgenommenen Signale weisen bei allen drei Kupferoxidphasen auf die Anwesenheit von verschiedenen Kupfersulfidphasen hin [Hen 14-1]. In der Arbeit von Kundu et al. ist bei der Schwefelung von Kupferschichten ähnliches beobachtet worden [Kun 08]. Er hat gezeigt, dass sich die Stöchiometrie der Kupfersulfide mit andauernder Schwefelposition von Cu₂S zu CuS hin verändert. Damit einhergehend verändert sich auch der elektrische Leitwert. Dieser verändert sich von Cu₂S bis hin zu CuS über mehrere Größenordnungen [Mar 13] [He 01]. Das deckt sich auch mit dem Leitwertverhalten aller Kupferoxidphasen (siehe Abb. 44, Abb. 47 und Abb. 50) [Hen 14-1].

Im Bereich der Gassensorik werden ebenfalls solche Leitwertanstiege bei CuO- Sensorelementen, während des Angebotes von H₂S unterhalb von 160°C, beobachtet [Che 08] [Ram 10] [Ste 13-1]. Diese weisen jedoch nicht die, in dieser Dissertation beobachteten, Leitwertstufen auf. Der Leitwertanstieg wird beispielsweise in der Arbeit von Ramgir et al. mit der Entstehung von metallisch leitendem CuS nach folgender Reaktionsgleichung erklärt [Ram 10]:



Die Entstehung von Zwischenphasen ist in allen drei ausgewählten Arbeiten ([Che 08], [Ram 10] und [Ste 13-1]) nicht untersucht worden.

Auch die CuO- Nanofasern zeigen keinen solchen Stufenverlauf beim elektrischen Leitwert (Abb. 41). Hier sind die angebotenen H₂S-Konzentrationen in Bezug auf die reaktive Oberfläche vermutlich so hoch, dass entstehende Zwischenphasen sofort zu CuS weiterreagieren. Unterstützt wird diese Vermutung durch die Messungen der CuO-Dünnschichten. Während hier bei der 25 ppm Messung nur eine kurze Stufe zu erkennen ist, sind bei der 20 ppm Messung schon zwei Stufen erkennbar (Abb. 57). Bei niedrigen Konzentrationen scheinen die Stufen jedoch weicher ineinander überzu-gehen.

Der nächste Bereich befindet sich etwa bei einem Leitwert von 10^{-4} S. Dort weisen alle untersuchten Proben einen (kleinen oder auch größeren) Leitwertsprung (siehe Inlay von Abb. 41, Abb. 44, Abb. 47, Abb. 50 und Abb. 53) auf. Nach der Berechnung des Leitwertes einer 1 nm dicken CuS-Schicht (siehe auch Kapitel: *Experimentell Präparatives/ Covellin*) und wegen den niedrigeren Leitfähigkeiten der anderen Kupfersulfidphasen [Mar 13] [He 01], die in diesem Bereich durch die XPS-Analyse nachgewiesen worden sind (Abb. 64), kann der Leitwertsprung mit der Entstehung eines „unendlichen CuS-Cluster“ auf der Oberfläche in Verbindung gebracht werden. Deswegen wird im Folgenden dieser Punkt oder der Punkt bei dem der Leitwert das erste Mal 10^{-4} S überschreitet, als Perkolationschwelle p_c und Beginn des Perkolationsbereiches angenommen. Auch in der Datenanalyse weisen die Messdaten der CuO-Sputter-Schichten und der CuO-Nanofasern bei Abzug von σ_c einen kritischen Exponenten im Bereich des theoretischen Wertes für ein 2- bzw. 3-dimensionales System auf (siehe Abb. 46 und Abb. 43). Außerdem wird die Wahl der Perkolationschwelle durch Referenz [Hen 14-2] unterstützt. Dort ist gezeigt worden, dass sich die Perkolationschwelle, bei einer halblogarithmischen Darstellung des Leitwertverlaufes, ungefähr im geometrischen Mittel zwischen dem Leitwert der niedrig-leitfähigen und dem der hoch-leitfähigen Phase befindet. Auch das Dosimeterverhalten (siehe Abb. 57 Inlay und Abb. 59) der CuO-Proben bekräftigt die Festlegung von p_c [Hen 12-1] [Hen 14-2]. Dieses Verhalten ist ähnlich zu dem Perkolationsmodell bei dem anstatt einer festen Gasdosis eine bestimmte Besetzungswahrscheinlichkeit zur Ausbildung eines Pfades benötigt wird [Sta 95].

Das Dosimeterverhalten stützt sich auf den linearen Zusammenhang zwischen dem reziproken Wert der Zeit st_c (von Beginn des Gasangebotes bis der Leitwert der Probe 10^{-4} S erreicht hat) und der angebotenen H₂S-Gaskonzentration (siehe Abb. 57 Inlay und Abb. 59). Dies bedeutet, dass eine bestimmte Gasdosis notwendig ist, um den definierten Schaltpunkt bei 10^{-4} S zu erreichen [Hen 12-1] [Hen 14-2]. Die Komponenten Kupferoxid und H₂S erfüllen außerdem die von Marr et al. aufgestellten fünf Hauptkriterien, welche erfüllt sein müssen, damit ein Material als Gasdosimeter geeignet ist [Mar 14].

1. Selektive Sorption des Analyten

Die Kupferoxide nehmen den Schwefel aus dem H₂S-Gas dauerhaft auf. Dies ist durch das EDX-Mapping der CuO-Nanofasern (Abb. 61) und das, mit der Expositionsdauer ansteigende, Schwefel- zu Kupferverhältnis der CuO-Dünnschichten (Abb. 63) gezeigt worden. Mit anderen Gasen wie beispielsweise H₂, CO oder Methan hat man keine solche Interaktion beobachtet.

2. Eine deutlich höhere Sorptionsrate gegenüber dessen Desorptionsrate

Die Integrationsmessung (Abb. 60) zeigt, dass das Gas auch Pulsweise aufgenommen und der Beladungszustand weitestgehend gehalten wird. Außerdem ist CuS bei diesen Betriebstemperaturen von bis zu 180°C in einem relativ stabilen Bereich [Gad 86] [Hua 94] [Nai 98].

3. Messbare Veränderung von wenigstens einer elektrischen Eigenschaft durch die Analytaufnahme

Die Leitwerte der Kupferoxide sind bis zu einigen Größenordnungen geringer als die von dem, durch das H₂S-Angebot entstehenden, CuS [Mey 12] [He 01].

4. Unabhängigkeit der Sorptionsrate von dem aktuellen Beladungszustand der sensitiven Schicht

Dies ist bei den CuO-Dünnschichten durch die EDX-Analyse für einen Bereich, von Beginn der Gasexposition bis kurz hinter der Perkolationsschwelle, gezeigt worden (siehe Abb. 63 rote Trendlinie). Das Schwefel- zu Kupferverhältnis steigt dort linear an.

5. Möglichkeit eine Regeneration einzuleiten; wenn dies nicht möglich ist, bleibt noch die Verwendung als Einwegsensor

Die CuO-Sputter-Schichten und die CuO-Dünnschichten weisen durch das H₂S-Gasangebot starke morphologischen Veränderungen an der Oberfläche auf (Abb. 67 und Abb. 66). Sie sind daher eher als Einweg-Sensoren anzusehen. Die CuO-Nanofasern und die CuO-/Silica-Nanofasern können hingegen regeneriert und mehrfach für Messungen verwendet werden (siehe Abb. 59 und Abb. 69).

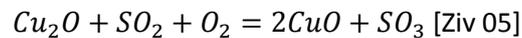
Von Marr et al. wird dieses System dem Betriebsmodus "Zeit bis ein definierter Beladungszustand erreicht ist" zugeordnet [Mar 14]. Die Unterkategorie lautet „Perkolationsschwellen Gasdosimeter“ (Abb. 6).

Nach dem Perkolationsschwellenbereich steigt der Leitwert wesentlich langsamer an (siehe beispielsweise Abb. 56). Auch die Datenanalyse zeigt hier ein sehr differenziertes Bild. Bei einigen Messungen geht der anfängliche Leitwertanstieg nach p_c direkt in eine Steigung von 0,5 über. (siehe z. B. Abb. 52). Dieser Wert deutet auf einen Festkörperdiffusionsprozess hin [Jae 69]. Bei anderen Messungen sind die beiden Steigungsbereiche deutlich durch einen Zwischenbereich voneinander getrennt (Abb. 46). Hier scheinen sich verschiedene Effekte unterschiedlich stark zu überlagern [Hen 14-1].

Die Steigung von ungefähr 0,5 tritt in der Datenanalyse zu größeren Zeiten bei allen Proben auf und ist ein typischer Wert für Festkörperdiffusion [Jae 69]. Davon ausgehend müsste der Leitwertanstieg in diesem Bereich von einem Diffusionsprozess abhängig sein [Hen 14-1]. Wenn man annimmt, dass sich bei ausreichendem H₂S-Angebot irgendwann ein geschlossener CuS-Film auf der Oberfläche der Schichten ausbildet und keine höher-leitfähige Verbindung als CuS entsteht, kann der Leitwert nur noch durch Anwachsen der CuS-Schicht steigen. Dieses Anwachsen müsste dann wiederum von der Festkörperdiffusion abhängig sein. Ein solches Verhalten ist in der Arbeit von Larson, bei der Verschwefelung von Kupfer, beschrieben [Lar 02]. Er zeigt, dass das Wachstum der schwefelhaltigen Schicht bei hohen H₂S-Konzentrationen diffusionslimitiert ist. Auch in der ToF-SIMS Untersuchung in dieser Dissertation ist das Eindringen des Schwefels in den Bulk und das Anwachsen der CuS-haltigen

Schicht bei den Kupferoxid-Sputter-Schichten beobachtet worden (Abb. 62). Dies bedeutet, dass der Leitwertanstieg und folglich das Anwachsen der CuS-Schicht der parabolischen Ratengleichung folgen [Hmu 82]. Bei den CuO-Nanofasern kann ebenfalls ein Bereich mit einer Steigung von ungefähr 0,5 identifiziert werden (Abb. 43).

Die quasi-kontinuierliche Messung zeigt, aufgrund einer anderen Messmethode, eine andere Charakteristik (Abb. 68). Dabei wird der Leitwertanstieg, durch die Bildung von CuS, auf 10^{-3} S ausgenutzt, um ein „Messsignal“ zu erhalten [Bec 14]. Wenn dieser Wert erreicht ist, beginnt die Regeneration der CuO-/Silica-Nanofasern bei 350°C. Bei dieser Temperatur zersetzt sich das CuS [Nai 98], wodurch vermutlich zuerst Kupfersulfide anderer Stöchiometrie entstehen. Nach den in der Literatur aufgeführten Reaktionsgleichungen entsteht jedoch bei diesen Temperaturen letztendlich Kupferoxid [Ram 10] [Ziv 05]:



Da diese Verbindungen eine niedrigere Ladungsträgerkonzentration als CuS haben [Mey 12] [Mar 13] [He 01], beginnt der Leitwert zu sinken (Abb. 68) [Bec 14]. Sobald der Leitwert 10^{-4} S erreicht, wird die Heizertemperatur wieder auf 160°C gesenkt. Da nun kein CuS mit metallischer Leitfähigkeit [Noz 91], sondern Verbindungen mit Halbleitercharakteristik vorliegen [Mey 12] [Mar 13], fällt der Leitwert zunächst weiter ab [Sze 85]. Nun kann die Messung von vorne beginnen. Hier ist die Zeitspanne, die der Leitwert von 10^{-4} S braucht bis er 10^{-3} S erreicht hat, ein Maß für die vorliegende Gaskonzentration [Bec 14]. Nach einem Einlaufverhalten bei der ersten Messung zeigen die CuO-/Silica-Nanofasern eine gute Reproduzierbarkeit der Messungen (Tab. 12). Allerdings ist dort, wie auch bei anderen Gasdosimetern, eine Abhängigkeit der Integrationseigenschaften von der Gesamtgasmenge zu erkennen [Mar 14]. Auch eine Abhängigkeit der Reaktionsrate von der Luftfeuchte ist hier, wie bei der Arbeit von Larson, festgestellt worden [Lar 02].

Der elektrische Leitwert weist in Abhängigkeit von der Zeit unterschiedliche Bereiche auf, die kinetisch durch chemische Reaktivität, Perkolation und Diffusion dominiert werden.

In diesem Abschnitt werden die identifizierten Mechanismen genauer betrachtet und diskutiert. Begonnen wird mit der chemischen Reaktivität. Danach folgt ein Unterabschnitt über die Perkolation und Diffusion. Abschließend wird auch die Überlagerung dieser Mechanismen diskutiert.

Chemische Reaktivität

Der Bereich von Beginn des H₂S-Angebotes bis zum Erreichen der Perkolationsschwelle ist durch chemische Reaktionen dominiert. Es finden sowohl Oberflächen- als auch Bulkreaktionen zwischen diesen Substanzen statt.

Ein Hinweis auf Oberflächenreaktionen, zwischen dem Kupferoxid und dem H₂S, lässt sich nur direkt nach Beginn des Gasangebotes bei den CuO-Nanofasern erkennen. Das Sinken des Leitwerts ist typisch für die Reaktion von p-leitendem Kupferoxid mit einem reduzierenden Gas wie H₂S. (Abb. 41). Durch die Reaktion des H₂S mit dem adsorbierten Sauerstoff werden die an dem Sauerstoff gebundenen Elektronen freigesetzt und rekombinieren mit den Löchern des Kupferoxides. Demgemäß steigt der elektrische Widerstand bzw. der Leitwert sinkt [Ram 10]. Bei den CuO-Sputter-Schichten und CuO-Dünnschichten steigt der Leitwert, mit Beginn des H₂S-Angebotes, direkt an (siehe Abb. 44, Abb. 47, Abb. 50 und Abb. 53). Ein möglicher Grund dafür kann eine geringere Oberfläche dieser Proben gegenüber den CuO-Nanofasern sein. Dadurch könnte die, dann entsprechend geringe, Leitwertveränderung durch Oberflächenreaktionen von anderen Prozessen, die zu einem Leitwertanstieg führen, überlagert sein. Vergleicht man die REM-Aufnahmen dieser Proben miteinander (Abb. 65, Abb. 66, Abb. 67), scheint sich diese Vermutung zu bestätigen. Zusätzlich unterstützt wird die Vermutung, einer geringeren Oberfläche der anderen Proben, durch die Ergebnissen aus [Hen 12-1]. Nach mehreren Messungen mit denselben CuO-Nanofasern ist bei beginnender H₂S-Exposition ebenfalls kein Leitwertabfall mehr erkennbar gewesen, der auf Oberflächenreaktionen hinweist. Bei den REM-Aufnahmen ist nach der Regeneration der CuO-Nanofasern eine starke morphologische Veränderung zu beobachten (Abb. 65 d)). Der Abfall des Grundleitwertes, zu Beginn der Messungen, derselben CuO-Nanofasern aus Referenz [Hen 12-1] kann hier ebenso ein Hinweis auf eine geringere Oberfläche sein. Durch dessen Verringerung kann weniger Sauerstoff adsorbieren, der bei Kupferoxiden zur Erhöhung des Leitwertes führt [Bar 10] [Hüb 11].

Eine Zeit nach dem Leitwertabfall der CuO-Nanofasern steigt er, wie bei den anderen Proben auch, wieder an (Abb. 41). Dieses Verhalten kann durch Bulkreaktionen des H₂S mit den Kupferoxiden und der auf der Oberfläche entstehenden Kupfersulfide erklärt werden [Sha 80] [Gal 95] [Lar 02] [Ram 10]. Diese können eine höhere Ladungsträgerkonzentration und somit einen höheren Leitwert als die Kupferoxide aufweisen [Mey 12] [Mar 13] [He 01]. In dieser Dissertation ist die Entstehung der Kupfersulfide mittels XPS-Analyse der Kupferoxid-Sputter-Schichten bei einem Leitwert von 10⁻⁴ S nachgewiesen worden (Abb. 64).

Der Nachweis der verschiedenen Kupfersulfidphasen in diesem Punkt (Abb. 64) lässt bei den beobachteten Stufen im Leitwertanstieg (siehe z.B. Inlay von Abb. 44) auf einen Absättigungsprozess schließen. In der Arbeit von Kundu et al. ist ein ähnliches Verhalten bei der Verschwefelung von

Kupfer beobachtet worden [Kun 08]. Dort verändert sich die Stöchiometrie der Kupfersulfide, unter andauernder Schwefelexposition, von Cu_2S zu CuS hin. Auch der elektrische Leitwert steigt von Phase zu Phase an. Über den genauen Reaktionsweg kann jedoch nur spekuliert werden. In der Literatur gibt es darüber unterschiedliche Aussagen (siehe auch Kapitel: *Reaktionen zwischen H_2S und Kupferoxiden*). Zur Entwicklung eines genauen Reaktionsmechanismus unter diesen Bedingungen (Kupferoxide unterschiedlicher Stöchiometrie, H_2S , synthetische Luft, 30% relative Feuchte und Temperaturen im Bereich von $160^\circ\text{C} - 180^\circ\text{C}$) sind nach Aussagen von Over (PCI/Universität Gießen) weitere umfangreiche Untersuchungen notwendig [Ove 14]. Es davon auszugehen, dass sich in einem oder in mehreren Reaktionsschritten die Kupferoxide, unter ausreichendem H_2S -Angebot, zu CuS umwandeln [Hen 14-1]. Für Cu_4O_3 sind keine Reaktionsgleichungen angegeben worden. Hier läuft die Reaktion vermutlich ähnlich zu denen von CuO und Cu_2O ab.

In den Untersuchungen mit den CuO -/Silica-Nanofasern ist ein wesentlicher Einfluss der Luftfeuchte auf die Reaktionsrate beobachtet worden. Je höher die relative Luftfeuchte gewesen ist, desto mehr Messzyklen können innerhalb eines Konzentrationsbereiches gezählt werden (Tab. 12). Diese Beobachtungen stimmen mit den Ergebnissen von Larson überein [Lar 02]. Er geht in seiner Arbeit davon aus, dass für eine schnelle Verschwefelung von Kupfer auch Wasser und Sauerstoff anwesend sein müssen. Dazu stellt er folgenden Mechanismus auf. Im ersten Schritt dissoziieren die korrosiven Gase in adsorbiertem Wasser auf der Kupfer oder Oxidoberfläche. Im zweiten Schritt werden die Anionen (im Fall von H_2S sind dies Schwefelionen) dem Produktgitter hinzugefügt.

Perkolation

Der nächste Bereich, der betrachtet wird, ist durch die Perkolation dominiert. Er beginnt bei der definierten Perkolationsschwelle und endet je nach Probe zu unterschiedlichen Zeiten. Als Endpunkt kann das Abknicken des Leitwertverlaufes von der ersten Anpassungs-Geraden in der Datenanalyse angesehen werden (siehe z.B. Abb. 46).

Im Folgenden wird zunächst auf die Vergleichbarkeit des Experimentes mit dem theoretischen Modell und die Wahl der Perkolationsschwelle eingegangen. Danach werden Gründe für die unterschiedlichen Perkolationsschwellen der Proben zueinander diskutiert. Anschließend folgt eine Aus-einandersetzung mit der Bestimmungsmethode des kritischen Exponenten und den teilweise auftretenden Abweichungen von den theoretischen Werten.

Der steile Leitwertanstieg bei Kupferoxiden unter H_2S -Angebot wird in der Literatur der Entstehung von CuS zugeordnet [Che 08] [Ram 10] [Ste 13-1]. Diesem Anstieg liegt zu Grunde, dass CuO ein nicht-degenerierter p-Typ-Halbleiter und CuS ein degenerierter p-Typ-Halbleiter mit metallischer Leitfähigkeit ist [Mey 12] [He 01][Noz 91]. Durch die Form des Leitwertanstieges ist bereits in der Arbeit [Hen 12-1] ein Perkolationseffekt als Ursache vermutet worden. Eine Modellvorstellung basiert auf der Vernetzung von, durch die chemischen Reaktionen mit dem H_2S entstehendem, Kupfersulfid auf der Oberfläche der Probe (Abb. 70 links/ CuS ist gelb dargestellt). Zusammenhängende CuS -Bereiche werden als Cluster bezeichnet. Sobald eine bestimmte Menge an CuS erreicht ist, verbinden sich die CuS -Cluster zu einem Systemüberspannenden unendlichen Cluster (Abb. 70 Mitte/ unendliches Cluster orange dargestellt). Dadurch entstehen hoch-leitfähige CuS -Pfade zwischen den Elektroden des Systems, die für den steilen Leitwertanstieg verantwortlich sind. Danach wandelt sich der Rest der Oberfläche weiter zu CuS um, bis die Oberfläche fast ausschließlich aus CuS besteht

(Abb. 70 rechts) [Rus 14-2]. Dies erklärt auch das Abflachen des Leitwertanstieges [Hen 12-1] [Hen 12-2] [Hen 12-3] [Sau 13-1] [Hen 14-1] [Hen 14-2].

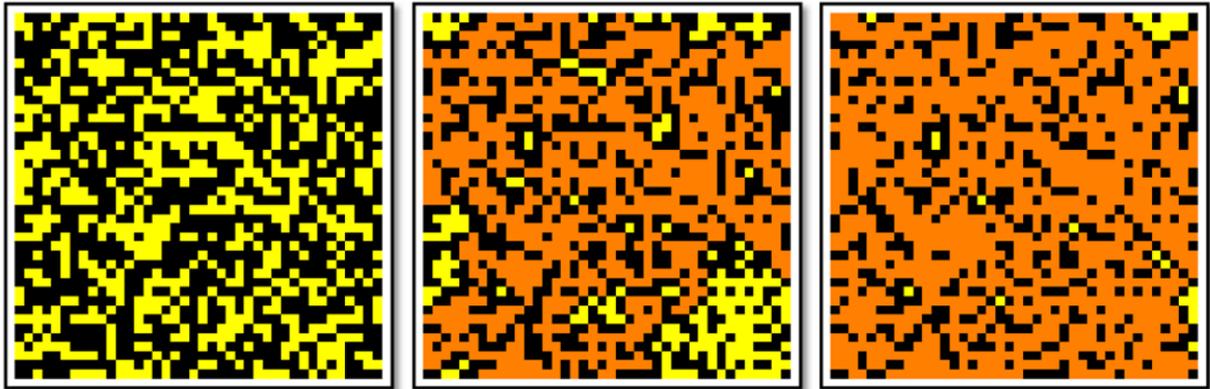


Abb. 70 Platzperkolation auf einem Quadratgitter (40x40). Links $p = 0,4$, Mitte $p = 0,6$ und rechts $p = 0,7$; [Rus 14-2]

Diese Modellvorstellung wird durch die Arbeit von Blachnik und Müller unterstützt [Bla 01]. Die Autoren haben bei der Verschwefelung einer Kupferfolie die Entstehung verschiedener Produkte nicht nur vertikal sondern auch parallel zur Folie beobachtet. Dort sind große Cu_{2-x}S Kugeln durch CuS-Brücken miteinander verbunden. Mit diesen Ergebnissen, der Arbeit von Kundu et al. [Kun 08] und den Resultaten aus dem vorangegangenen Abschnitt *chemische Reaktivität* erscheint ein Perkolations-effekt des CuS auf den entstandenen Vorphasen (z.B. Cu_2S) als möglich. Jedoch müssen für die direkte Vergleichbarkeit von theoretischem Modell und experimentellen Ergebnissen weitere Punkte betrachtet werden.

Proportionalität von p und t

Ein wichtiger Punkt bei dem Vergleich von Theorie und Experiment, ist die Proportionalität von der Besetzungswahrscheinlichkeit p (theoretisches Modell) und der Expositions-dauer t (Zeit von Beginn des H_2S -Gasangebotes im Experiment). Solche Analogien werden in anderen Arbeiten schon seit Jahren hergestellt. In der Arbeit von Liang et al. ist beispielsweise bei dem Aufdampfen von Wismut die gemessene Schichtdicke proportional zur Bedeckung der Oberfläche angenommen worden [Lia 76]. Yamamuro et al. stellt beim Abscheiden von Kobalt-Clustern einen Bezug zwischen der aufgedampften Schichtdicke und der Bedeckung der Oberfläche her [Yam 99]. Auch in der Arbeit von Wagner und Pundt werden Analogien zwischen Experiment und Theorie hergestellt [Wag 08].

Im Fall dieser Arbeit muss für das Aufstellen einer Analogie zunächst davon ausgegangen werden, dass sich der Schwefel an den Kupferoxiden und entstehenden Zwischenphasen anlagert. Dafür spricht zunächst die besondere chemische Reaktivität zwischen CuO und H_2S , die bereits von Tamaki et al. erwähnt worden ist [Tam 92]. Auch das EDX-Mapping der CuO-Nanofasern untermauert diese Annahme. Die Aufnahme zeigt, dass sich der Schwefel an die Bereiche bindet in denen sich auch das Kupfer befindet (Abb. 61). Da CuS bei den hier verwendeten Temperaturen ($160^\circ\text{C} - 180^\circ\text{C}$) relativ stabil ist und sich nach Nair et al. sich noch keine Oxisulfide bilden [Nai 98], kann durch die Anlagerung des Schwefels an die Probe zunächst von einem fest besetzten Platz (im Sinne der Perkolations-theorie) auf der Oberfläche ausgegangen werden.

Als nächster Punkt muss eine Linearität zwischen der Menge des aufgenommenen Schwefels und der Expositions-dauer überprüft werden. Dies ist mit der EDX-Analyse der CuO-Dünnschichten nach verschie-

denen Expositionsdauern möglich. Das Schwefel- zu Kupferverhältnis und somit die aufgenommene Menge des Schwefels, steigt hier zunächst linear an (Abb. 63). Vergleicht man den linearen Bereich (Abb. 63 rote Trendlinie) mit der Reproduzierbarkeitsmessung (Abb. 56) fällt auf, dass er bis hinter der definierten Perkolationschwelle verläuft. Erst danach flacht der Verlauf des Schwefel- zu Kupferverhältnisses und somit die Schwefelaufnahme ab. Dies ist den Ergebnissen von Larson ähnlich [Lar 02]. Er beobachtet bei der Verschwefelung von Kupfer mittels H_2S zu größeren Zeiten ebenfalls ein Abflachen der Schwefelaufnahme. Der Grund dafür soll die durch die Diffusion limitierte Aufnahmefähigkeit der Proben sein, nachdem die Oberfläche vollständig umgesetzt war.

Bei der Integrationsmessung der CuO-Nanofasern zeigt sich jedoch in den Pausen ein Abfall des Leitwertes (Abb. 60), der durch Diffusionsprozesse verursacht werden kann. Das Diffusionsverhalten/ das anwachsen einer schwefelhaltigen Schicht ist mittels ToF-SIMS Untersuchung bei den Kupferoxid-Sputter-Schichten nachgewiesen worden (Abb. 62). Dadurch können bereits mit Schwefel „besetzte Plätze“ auf der Oberfläche der Proben, wieder zu „unbesetzten Plätzen“ werden. Dies hätte einen direkten Einfluss auf die Perkolationschwelle und könnte auch den Perkolationsseffekt abschwächen [Hen 14-1]. Damit könnten dann auch die größeren Perkolationschwellen und die niedrigeren Steigungen in der Datenanalyse und von Cu_2O (Abb. 50, Abb. 51 und Abb. 52) und Cu_4O_3 (Abb. 47, Abb. 48 und Abb. 49) gegenüber dem CuO (Abb. 44, Abb. 45 und Abb. 46) erklärt werden. Bei dem Cu_2O und dem Cu_4O_3 ist die Diffusionsrate höher als bei dem CuO (Abb. 62) [Hen 14-1].

Durch die Dosimeter-Resultate (Inlay Abb. 57 und Abb. 59), die zeigen das für die untersuchten Gas-konzentrationen immer eine konstante Dosis notwendig ist um p_c zu erreichen bzw. in dessen Nähe zu kommen [Hen 12-1] [Hen 14-2], kann zumindest weitestgehend, für den hier definierten Perkolationsbereich bei einem kontinuierlichem H_2S -Angebot, von einem linearen Zusammenhang zwischen p und t , wie bei einem integrativen Sensor, ausgegangen werden [Geu 10] [Mar 14][Hen 14-2].

Wahl der Perkolationschwelle

In diesem Abschnitt geht es um die Wahl der Perkolationschwelle. In der Literatur findet sich hier bei realen Systemen keine einheitliche Vorgehensweise.

Liang et al. hat beispielsweise nach einem steilen Anstieg des Leitwertes, den er halblogarithmisch gegen die aufgedampfte Schichtdicke von Wismut aufgetragen hatte, gesucht [Lia 76]. In der Arbeit von Octavio et al. sind hingegen, bei Experimenten an Silberfilmen, verschiedene Werte für p_c ausprobiert und in der Datenanalyse überprüft worden bei welchem p_c die Datenpunkte am besten auf einer Geraden liegen [Oct 87]. Cheriet et al. hat p_c einfach aus einer linearen Auftragung der Leitfähigkeit gegen die aufgebrachte Schichtdicke von Nickel abgeschätzt [Che 89]. Yamamoro et al. sowie Wagner und Pundt haben diese Methoden kombiniert und ermitteln p_c durch visuelles Abschätzen aus dem Leitwertverlauf in Verbindung mit einer anschließenden Korrelationsuntersuchung [Yam 99] [Wag 08]. Dies zeigt, wie auch bei Sauerwald und Russ beschrieben, dass es in realen zweikomponentigen Systemen sehr schwierig ist den korrekten Wert für p_c zu finden, sofern dies überhaupt möglich ist [Sau 13-2].

In dieser Dissertation ist die Berechnung einer 1 nm dicken CuS-Schicht als Anhaltspunkt genommen worden, um zunächst den Bereich für die Perkolationschwelle einschränken zu können (siehe auch Kapitel: *Experimentell Präparatives/ Covellin*). Diese hat bei der Verwendung mittlerer Referenzwerte für CuS einen Leitwert von $3,2 \times 10^{-4}$ S ergeben. Darauf basierend ist im nächsten Schritt in dem Bereich von ca. 10^{-4} S, in einer halblogarithmischen Darstellung von Leitwert gegen Expositionsdauer,

nach einem Leitwertsprung gesucht [Hen 14-1] oder der Wert von 10^{-4} S direkt als p_c angenommen worden [Hen 12-1] [Hen 14-2]. Die Dosimeterplots (Abb. 57 und Abb. 59) bekräftigen hier die Wahl von p_c in diesem Bereich, da analog zu einer bestimmten Besetzungswahrscheinlichkeit p bei den Proben immer die gleiche H_2S -Dosis notwendig ist, um diesen Leitwert zu erreichen [Hen 14-2]. Weiter bestärkt wird diese Auswahlmethode von Simulationen und Berechnungen. Diese zeigen, dass sich bei der Bond-Perkolation p_c in dem geometrischen Mittel einer halblogarithmischen Darstellung von Leitwert gegen Besetzungswahrscheinlichkeit, zwischen den Leitwerten der niedrig- und der hoch-leitfähigen Phase, befindet [Hen 14-2]. Auch die, auf der Wahl von p_c basierende, Datenanalyse mit Abzug von σ_c ergibt bei den CuO-Sputter-Schichten einen Wert von 1,27 (Abb. 46) und bei den CuO-Nanofasern einen Wert von 2,10 (Abb. 43). Diese liegen damit im Bereich der theoretischen Werte (siehe Tab. 2) [Bun 05] und bekräftigen dadurch ebenfalls die Wahl von p_c .

Die XPS-Analyse von Kupferoxid-Sputter-Schichten, die im Bereich von p_c „eingefroren“ sind, zeigen die Anwesenheit von verschiedenen Kupfersulfidphasen (Abb. 64). Da die Eindringtiefe in den Bulk bei dieser Spektroskopiemethode nur einige Nanometer beträgt, scheint auch ein Teil der Oberfläche nicht aus CuS zu bestehen [Hen 14-1]. Dieses Ergebnis passt ebenfalls zur Charakteristik von p_c da in diesem Stadium noch nicht alle Plätze des Gitters bzw. der Oberfläche besetzt sind. Bei der Platzperkolation auf einem 2-dimensionalen Quadratgitter ist $p_c \approx 0,6$ (siehe auch Tab. 1) [Sta 95]. Auch bei der Arbeit von Kundu et al. sind, bevor sich CuS auf der Oberfläche komplett ausgebildet hat, noch Mischphasen detektiert worden [Kun 08].

Einfluss der Probenpräparation auf die Perkolationsschwelle

Die Proben weisen unterschiedliche Zeitspannen st_c auf, um p_c bzw. den definierten Schaltpunkt zu erreichen (Abb. 40). Vergleicht man die Zeitspannen st_c aller 5 ppm Messungen miteinander so lässt sich feststellen, dass die CuO-Nanofasern den vorgegebenen Punkt am schnellsten erreichen (vergleiche des 5 ppm Wertes der CuO-Nanofasern Abb. 59 mit dem Inlay von Abb. 57). Ein möglicher Grund dafür kann der Elektrodenabstand sein. Dieser liegt bei den UST-Sensorsubstraten im Bereich von 25 μm (siehe Abb. 33 rechts), während der Abstand der Federkontaktstifte in der Messkammer ungefähr 3,5 mm beträgt. Dadurch ergibt sich bei den CuO-Sputter-Schichten und den CuO-Dünnschichten ein „größeres Gitter“ als bei den CuO-Nanofasern, wodurch auch mehr „Plätze“ belegt werden müssen, um einen Systemüberspannenden Pfad auszubilden. Außerdem handelt es sich bei den CuO-Nanofasern um ein 3-dimensionales System, bei dem die Perkolationsschwelle niedriger ist als in einem 2-dimensionalen System (Tab. 1) [Sta 95]. Die CuO-Sputter-Schicht und der CuO-Dünnschicht haben vergleichbare Zeitspannen st_c (Abb. 44 und Abb. 57). Bei diesen Proben sind die äußeren Bedingungen wie Betriebstemperatur, Gasfluss, Messaufbau und Stöchiometrie weitestgehend identisch. Daher scheint die unterschiedliche Morphologie der Proben (vergleiche Abb. 67 a) mit Abb. 66 a)) nur einen geringeren Einfluss auf p_c zu haben. Die Zeitspannen st_c bei der Cu_2O - und der Cu_4O_3 -Sputter-Schicht sind größer (Abb. 50 und Abb. 47) als die der CuO-Proben. Die Cu_2O - und Cu_4O_3 -Sputter-Schichten weisen jedoch auch eine höhere Diffusionsrate bei den ToF-SIMS Untersuchungen (Abb. 62) und geringere Exponenten in der Datenanalyse auf. Vermutlich sind die Diffusionsprozesse hier so schnell, dass die Ausbildung der Pfade beeinträchtigt wird.

Einfluss der Bestimmungsmethode auf den kritischen Exponenten

Die Vorgehensweise zur Bestimmung des kritischen Exponenten μ bei elektrisch leitfähigen Systemen variiert in der Literatur weitaus weniger als die Bestimmung von p_c . In der Arbeit von Liang et al. wird

beim Aufdampfen von Wismuth in der Datenanalyse doppellogarithmisch σ/σ_0 (normalisierte Leitfähigkeit) gegen $X-X_c$ (Flächenanteil minus kritischen Flächenanteil) aufgetragen, wobei X_c analog zu p_c ist [Lia 76]. In dieser Darstellung wird anschließend eine Gerade an die Datenpunkte angepasst, deren Steigung dann μ entspricht. Yamamuro et al. trägt in seiner Arbeit (aufbringen von Kobalt-Clustern) für die Bestimmung von μ doppellogarithmisch die reine Leitfähigkeit σ gegen die aufgebrauchte Schichtdicke abzüglich der kritischen Schichtdicke auf [Yam 99]. Die aufgebrauchte Schichtdicke ist dabei proportional zur Besetzungswahrscheinlichkeit p bzw. die kritische Schichtdicke proportional zu p_c . Auch hier wird μ aus der Steigung einer Fitgeraden bestimmt. Es finden sich auch Arbeiten bei denen doppellogarithmisch der Widerstand gegen Größen, welche zu $p - p_c$ proportional sind, aufgetragen werden [Oct 87] [Wag 08]. Dadurch ist der bestimmte Wert für die Steigung und somit für μ entsprechend negativ.

In dieser Dissertation ist zum einen analog wie in den Referenzen [Yam 99] und [Hen 14-2] vorgegangen worden. Dazu wird zunächst der gemessene Leitwert σ gegen die zu $p - p_c$ proportionalen Werte $t - t_c$ doppellogarithmisch aufgetragen. Anschließend wird μ durch die Steigung, einer an die Daten angepassten Geraden, bestimmt. Diese Methode zeigt in der doppellogarithmischen Darstellung zunächst ein Einlaufverhalten in einen Bereich mit gerader Steigung (siehe beispielsweise Abb. 54). Ein solches Verhalten ist zwar auch bei der falschen Wahl von p_c erkennbar [Oct 87] (Abb. 12 rechts) [Sau 13-2], kann aber auch bei der „richtigen“ Wahl von p_c auftreten [Wag 08]. Dieses Einlaufverhalten der Daten ist auch bei Computersimulationen zu sehen (Abb. 14 rechts) [Hen 14-2]. Bei dieser Methode fallen die bestimmten Werte für μ niedriger aus als bei der anderen Bestimmungsmethode (vergleiche z. B. Abb. 54 mit Abb. 55).

Bei der anderen Bestimmungsmethode wird von σ auch noch der Leitwert σ_c im Punkt von p_c abgezogen (siehe Abb. 40) und entsprechend $\sigma - \sigma_c$ gegen $t - t_c$ doppellogarithmisch aufgetragen. Anschließend wird μ analog zur vorangegangenen Methode aus der Steigung, einer an die Daten angepassten Geraden, bestimmt [Hen 14-1]. Hintergrund für diese Methode ist der Versuch die gemessenen Leitwerte von anderen Leitwertbeiträgen, wie beispielsweise Kriechströmen [Hen 14-2] oder den Leitfähigkeiten von entstandenen CuS-Vorphasen, zu bereinigen [Hen 14-1]. Diese Methode hat zur Folge, dass die bestimmten Werte für μ größer sind als bei der anderen Methode (vergleiche z.B. Abb. 54 mit Abb. 55). Im Gegensatz zu der Methode ohne Abzug von σ_c treten hier auch weniger Extremwerte für μ als bei den Cu₄O₃- oder CuO-Sputter-Schichten, auf (vergleiche Abb. 48 mit Abb. 49 und Abb. 45 mit Abb. 46). Auch das anpassen einer Geraden ist in fast allen Fällen von Anfang an möglich ohne Einlaufeffekte berücksichtigen zu müssen (siehe z.B. Abb. 55). Die Identifikation der Bereiche mit unterschiedlicher Steigung ist bei dieser Methode besser möglich, da sie deutlicher zur Geltung kommen (vergleiche Abb. 54 mit Abb. 55).

Insgesamt entstehen, abgesehen von einigen Extremwerten wie bei den CuO-Sputter-Schichten (vergleiche Abb. 45 mit Abb. 46), aber keine großen Abweichungen durch die Bestimmungsmethode (vergleiche Abb. 54 mit Abb. 55). Bei der Variante mit Abzug von σ_c ist jedoch bei den CuO-Nanofasern (Abb. 43) und den CuO-Sputter-Schichten (Abb. 46) ein kritischer Exponent in der Nähe der entsprechenden theoretischen Werte bestimmt worden (vergleiche mit Tab. 2) [Bun 05]. Bei der Methode ohne Abzug von σ_c ist dies nur bei den CuO-Nanofasern gelungen (vergleiche Abb. 42 mit Tab. 2) [Bun 05]). Die Steigung von ungefähr 0,5 zu größeren Zeiten verändert sich durch die Art der Bestimmungsmethode nicht wesentlich.

Ursachen für die Abweichungen des kritischen Exponenten

Die Abweichung der, für den kritischen Exponenten aus den Experimenten bestimmten, Werte von den theoretischen kann verschiedene Ursachen haben.

Die spezifische Modellierung der Perkolation schlägt sich im kritischen Exponenten μ nieder. Während im Standard-Perkolationsmodell bei elektrischen Leitfähigkeiten in einem 2-dimensionalen System μ ungefähr 1,30 ist [Bun 05], kann μ bei realen Systemen im Fall von Kontinuums-Perkolation bei 1,15 liegen [Lia 76].

Auch die Isotropie der Probe kann eine Rolle spielen. Yoon und Lee zeigen in ihrer Arbeit, dass bei anisotropen Systemen (250 x 250) der Wert für den kritischen Exponent μ anders sein kann [Yoo 90]. Durch das Anheben des Anisotropie-Verhältnisses von 0,1 auf 10 fällt μ von 1,67 auf 1,08 ab. Dies ist zwar mit Vorsicht interpretiert worden, jedoch lässt sich für Systeme im untersuchten Maßstab eine deutliche Tendenz erkennen. Auch die in dieser Dissertation untersuchten Proben haben unterschiedliche Abmessungen. Die Art der Kontaktierung kann hier ebenfalls einen Einfluss auf die Isotropie haben. In Messaufbau 1 werden die Kupferoxid-Sputter-Schichten und die CuO-Dünnschichten nur punktförmig kontaktiert und nicht über die ganze Probenseite. Bei den UST-Sensorsubstraten bietet die Interdigitalstruktur zwar lange Elektroden, jedoch ergibt sich hier durch die räumliche Verteilung der Fasern eine Anisotropie (Abb. 33 rechts).

Ebenso können Abweichungen durch Überlagerung von Cluster oder Leitungsmechanismen auftreten und den Wert des kritischen Exponenten verändern. In der Arbeit von Yamamuro et al. wird gezeigt, dass dies beim Aufbringen von Kobalt-Clustern auf ein Substrat der Fall ist [Yam 99]. Durch Variation der Clustergröße zwischen 6 und 13 nm verändert sich μ im Bereich von 1,1 bis 1,8. Als mögliche Ursache wird der Überlapp von Clustern angeführt, wodurch die Menge des aufgetragenen Materials nicht mehr gleich der Anzahl der besetzten Plätze ist. Deswegen ist ein Soft-Perkolationsmodell verwendet worden, das auch Hopping- und Tunneleffekte zwischen den Clustern berücksichtigt. Weitere Leitungsmechanismen, neben der Perkolation, hat auch Cheriet et al. beim Aufdampfen von Nickel identifiziert [Che 89]. Dadurch ergibt sich ein Variationsbereich bei der Festlegung des kritischen Exponenten ($1,27 \pm 0,10$). Auch bei Wagner und Pundt sind beim Sputtern von Palladiumfilmen neben der Perkolation noch weitere Leitungsmechanismen, durch thermisch aktiviertes Tunneln und kontinuierliches Schichtwachstum, aufgetreten [Wag 08]. Bei der Auswertung des durch die Perkolation dominierten Bereiches ist für den kritischen Exponenten ein Wert von $2,43 \pm 0,12$ gefunden worden. Dieser weicht deutlich vom Literaturwert ab und liegt sogar über dem eines 3-dimensionalen Systems. Erklärt worden ist dies mit der Morphologie des perkolierenden Palladium-Clusters, Insel- Koaleszenz und elektrischen Effekten des Palladium-Substrat-Systems. Über die genauen Leitwertmechanismen, die in dieser Dissertation zu einer Überlagerung des Perkolationseffektes führen können, kann zunächst nur spekuliert werden. Vermutlich sind hier Leitwertbeiträge von Kriechströmen [Hen 14-2] oder entstandenen CuS-Vorphasen zu berücksichtigen [Hen 14-1]. Aber auch die Oberflächen- und Bulkreaktionen, die Kontaktflächen der verschiedenen chemischen Verbindungen auf der Schicht, das Anwachsen der CuS-Schicht oder die Art der verwendeten Bestimmungsmethoden haben einen Einfluss auf den Wert von μ (vergleiche z.B. Abb. 42 mit Abb. 43).

Einen weiteren Einfluss auf den kritischen Exponenten kann die Wahl von p_c haben, da von dessen Wert auch die Steigung der angepassten Geraden und somit der kritische Exponent abhängt [Sau 13 1] [Hen 14-2]. Abweichungen der Proportionalität von p und t können ebenfalls zu einer Ver-

änderung von μ führen [Hen 14-2]. Diese Proportionalität könnte unter anderem durch Verunreinigungen der Probenoberfläche, etwa mit Silizium- oder SiO_2 -Partikel durch den Vereinzelnprozess der CuO-Sputter-Schichten und CuO-Dünnschichten, verletzt sein. Die verunreinigten Bereiche könnten sich nicht zu CuS umwandeln und damit auch nicht zur hohen Leitfähigkeit beitragen [Hen 14-2]. Die Art der Plätze kann ebenfalls eine Rolle spielen. Es ist nicht auszuschließen, dass bestimmte Kristallorientierungen eine höhere Reaktivität gegenüber H_2S haben als andere [Hen 14-2]. Dadurch könnte auch die geringere Steigung der CuO-Dünnschichten (Abb. 55) gegenüber den CuO-Sputter-Schichten (Abb. 46) zustande kommen. Während die CuO-Sputter-Schichten eine Vorzugsorientierung aufweisen [Hen 14-1], wodurch ein Großteil der Reaktionsplätze als gleichwertig angesehen werden kann, ist dies bei den CuO-Dünnschichten vermutlich nicht der Fall. Da die in der REM-Aufnahme sichtbaren Körner nur ca. 50 nm groß sind (Abb. 66 a)), könnten diese, bedingt durch die Größenordnung, eine starke Facettierung und damit verschiedenwertige Reaktionsplätze aufweisen [Vol 08]. Auch die Kinetik der möglichen Reaktionsplätze muss beachtet werden. Die Messungen der CuO-/Silica-Nanofasern zeigen eine Steigerung der Reaktionsrate durch die Erhöhung der relativen Luftfeuchte von 30% auf 70% (siehe Tab. 12). Ab 5 ppm H_2S bei 30% r.H scheinen sich die CuO-/Silica-Nanofasern jedoch in einem Sättigungszustand zu befinden. Vermutlich treffen hier vermehrt H_2S -Moleküle auf bereits umgewandelte und dem entsprechend also „besetzte Plätze“. Ein weiterer Grund für die Abweichungen der Proportionalität von p und t können die Diffusionsprozesse sein (Abb. 62). Dadurch könnten bereits „besetzte Plätze“ wieder frei und evtl. bestehende Pfade wieder zerstört werden. Dies könnte eine mögliche Erklärung für die niedrigeren Steigungen bei den Cu_2O - (Abb. 52) und Cu_4O_3 -Sputter-Schichten (Abb. 49) gegenüber der CuO-Sputter-Schicht sein (Abb. 46), da bei diesen beiden Proben die Diffusionsrate höher ist (Abb. 62) [Hen 14-1].

Diffusion

Der zeitlich zuletzt auftretende Bereich, gekennzeichnet durch die Steigung von ungefähr 0,5 in der Datenanalyse, ist häufig von Diffusionsprozessen dominiert. Diffusionsprozesse treten auch schon in früheren Bereichen auf. Es wird hier von zwei unterschiedlichen Diffusionsprozessen auf der Oberfläche der Proben und einem Bulkdiffusionsprozess ausgegangen.

Ein Diffusionsprozess auf der Oberfläche der Proben wird den Kupferkationen zugeschrieben. Diese sind innerhalb der Kupfersulfide beweglich [Cas 99]. Durch das Anlegen einer Gleichspannung, die in dieser Dissertation zur Bestimmung des Leitwertes verwendet wird, können sich die Kationen zu der Elektrode bewegen und dadurch kupferreiche Regionen ausbilden [Kun 08]. In Abb. 71 a) ist dieser Prozess schematisch dargestellt. Die Kupferkationen sind durch orange-farbene Kreise dargestellt und die schwarzen Pfeile deuten die Bewegungsrichtung an. Von der Entstehung eines Kupferpfades wie in der Arbeit von Kundu et al. wird jedoch, wegen der meist gepulsten Messspannung und der fortwährenden chemischen Reaktionen der Proben mit dem H_2S , nicht ausgegangen [Kun 08].

Als zweiter Prozess ist eine Diffusion des Schwefels auf der Oberfläche der Probe denkbar. Blachnik und Müller haben beobachtet, dass bei der Schwefel-Beladung einer Kupferfolie auf der Oberfläche Regionen mit unterschiedlichen Produkten entstehen [Bla 01]. Überträgt man dies auf die Messungen in der vorliegenden Dissertation, dann ist nicht von der Hand zu weisen, dass sich durch die H_2S -Gasexposition ebenfalls „schwefelreichere“ Regionen auf der Oberfläche der Proben ausbilden können. Dadurch würde ein Gradient in der Schwefelverteilung entstehen, der sich durch Diffusion ausgleichen könnte. Schematisch ist das in Abb. 71 a) durch die gelben Kreise mit den Pfeilspitzen dargestellt. Die Spitzen symbolisieren hier die Schwefeldiffusion von schwefelreicheren Phasen zu

den (orange-farbenen) schwefelärmeren Phasen. Unterstützt wird diese Vermutung durch den stufenweisen Anstieg des Leitwertes nach dem Beginn des Gasangebotes (Abb. 44), der auf die Absättigung von Vorphasen hindeutet. Eine solche Absättigung von Kupfersulfidphasen ist auch in der Arbeit von Kundu et al. beobachtet worden [Kun 08]. Dort wandelten sich während der Schwefelexposition Kupferfilme schrittweise über Cu_2S zu CuS um. Den vorliegenden Phasen entsprechend ist auch der Leitwert der Probe angestiegen. Betrachtet man noch die Integrationsmessung der CuO-Nanofasern (Abb. 60), bei der in den Pausenzeiten der Leitwert abfällt, kann man von einem Ausgleichsprozess der schwefelreicheren hoch-leitfähigen zu den schwefelärmeren niedrig-leitfähigen Phasen ausgehen. Zumindest kann nach der Arbeit von Nair et al. bei den verwendeten Betriebstemperaturen thermische Zersetzung des CuS weitestgehend ausgeschlossen werden [Nai 98].

Blachnik und Müller haben auch senkrecht zur Oberfläche einer Kupferfolie unterschiedliche Produkte gefunden [Bla 01]. Dieser Befund deutet auf ein Anwachsen einer schwefelhaltigen Schicht hin. Schematisch ist dies in Abb. 71 b) dargestellt. Die gelben Pfeile symbolisieren hier das Schichtwachstum auf Kosten der Kupferoxid-Schicht.

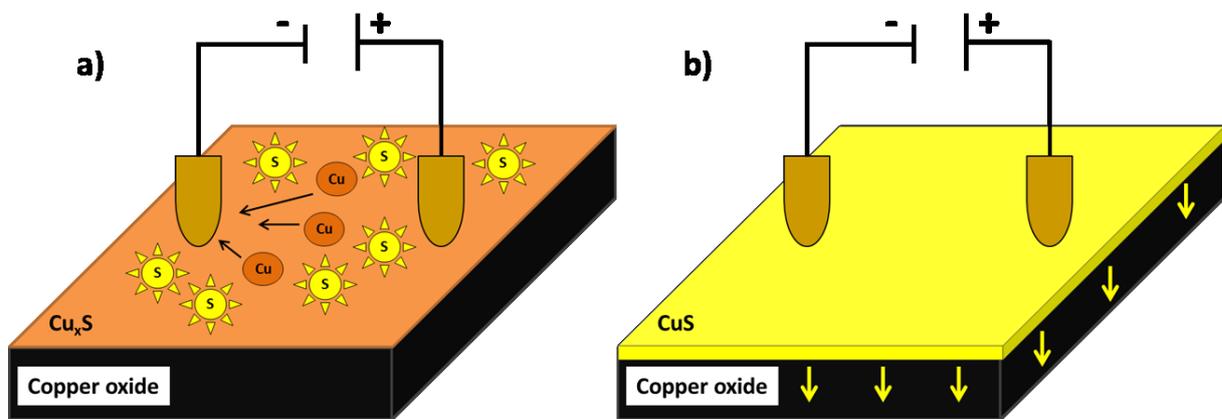


Abb. 71 Schema von a) der Kupfer- und Schwefeldiffusion innerhalb der Schicht und b) dem Anwachsen einer schwefelhaltigen Schicht

Der genaue Mechanismus könnte wie folgt ablaufen. Die Kupferkationen des Kupferoxides diffundieren an die Oberfläche und reagieren dort mit dem H_2S . Dadurch beginnt die schwefelhaltige Schicht anzuwachsen. Unterstützt wird die Annahme der Bulkdiffusion durch mehrere Punkte. Einer davon ist die Steigung von 0,5 in der Datenanalyse [Hen 14-1]. Dieser Wert ergibt sich aus dem zweiten Fick'schen Gesetz und ist typisch für Festkörperdiffusion [Jae 69]. In der Literatur wird dies auch als parabolgesetz bezeichnet, bei dem das Anwachsen der Schichtdicke (beispielsweise bei der Oxidation von Kupfer) proportional zur Wurzel aus der Zeit verläuft [Hmu 82]. Im Fall dieser Dissertation geht der Leitwertanstieg mit dem Anwachsen der CuS -Schicht einher [Hen 14-1]. Bestätigt wird dies durch die ToF-SIMS Untersuchung (Abb. 62). Diese zeigt das Anwachsen einer CuS -haltigen Schicht mit andauernder Gasexposition. Dabei ergibt sich bei CuO im Vergleich zu Cu_2O eine geringere Diffusionsrate [Hen 14-1]. Diese Beobachtungen stimmen auch mit den Ergebnissen von Galtayries und Bonnelle überein [Gal 95]. Sie haben auch das Anwachsen einer schwefelhaltigen Schicht an Kupfer, Cu_2O und CuO untersucht. Cu_4O_3 ist von ihnen nicht betrachtet worden. Es hat in dieser Dissertation die höchste Diffusionsrate aufgewiesen (Abb. 62). Details des Diffusionsprozesses sind bei den Proben jedoch noch nicht abschließend geklärt [Hen 14-1]. Larson geht davon aus, dass die Verschwefelung von Cu_2O durch entstehende Brüche in der Oxidschicht, welche dann Beipässe für einen Ionentransport bilden, stattfindet [Lar 92]. Auch Korngrenzendiffusion schließt er nicht aus. Ein

weiterer Hinweis darauf, dass der zeitlich letzte Bereich der Messungen dieser Arbeit diffusionsdominiert ist, findet sich ebenfalls bei einem Vergleich der Arbeit von Larson mit den Messdaten dieser Dissertation. Larson stellt in seiner Arbeit weiterhin fest, dass die Verschwefelungsrate der betrachteten Proben erst unabhängig von der Zeit aber proportional zu der Gaskonzentration ist [Lar 02]. Dies impliziert, dass die Verschwefelungsrate durch die Aufnahme des Gases auf der Oberfläche limitiert ist, bevor sie parabolisch und somit diffusionslimitiert wird. Ähnliches spiegelt sich in dem Schwefel- zu Kupfer Verhältnis der CuO-Dünnschichten in Abhängigkeit von der Expositionsdauer wieder (siehe Abb. 63). Kurz nach dem Erreichen von p_c lässt sich Stagnation durch die Absättigung der Oberfläche vermuten. Danach steigt das Verhältnis, vermutlich diffusionslimitiert, wesentlich langsamer an [Hen 14-1] [Hen 14-2].

Es überlagern sich Bereiche mit unterschiedlicher Kinetik

In der Datenanalyse sind bei den Proben mehrere Bereiche identifiziert worden. Dies ist zum einen der Bereich zur Bestimmung des kritischen Exponenten (grüne durchgängige Anpassungsgerade) und zum anderen der diffusionsdominierte Bereich (blau gestrichelte Anpassungsgerade) (siehe z.B. Abb. 46). Bei einigen Proben gehen diese Bereiche direkt ineinander über (z.B. Abb. 52). Bei anderen Proben sind diese jedoch durch einen Zwischenbereich deutlich voneinander getrennt (z.B. Abb. 46). Da sie von dem Steigungsverhalten weder zu dem perkulationsdominierten noch zu dem diffusionsdominierten Bereich zugeordnet werden können, scheint es sich hier um eine Überlagerung der beiden Mechanismen zu handeln [Hen 14-1].

Es ist davon auszugehen, dass die Diffusionsprozesse mit dem Beginn der H₂S-Exposition einsetzen. Dies würde bei größeren Gaskonzentrationen wahrscheinlich eine untergeordnete Rolle spielen, da die Entstehung von CuS auf der Oberfläche und der damit verbundene Perkolationseffekt schneller ablaufen als die Diffusionsprozesse. Bei geringeren Gaskonzentrationen oder höheren Diffusionsraten bei den Proben dauert es jedoch länger bis sich eine CuS-Schicht auf der Oberfläche ausbilden kann. Je nachdem wie lange diese Zeitspanne oder wie hoch die Diffusionsrate ist kann dadurch der Leitwertverlauf verändert werden. Ein solches Verhalten ist auch bei den Konzentrationsmessungen der CuO-Dünnschichten, zwischen der 25 ppm und der 5 ppm Messung, zu beobachten (Abb. 57). Während der Leitwert bei der 25 ppm Messung im Perkulationsbereich (10^{-4} S) noch steil ansteigt, wirkt der Leitwertverlauf bei der 5 ppm Messung deutlich weicher. Da die Reproduzierbarkeitsmessung (Abb. 56) gezeigt hat, dass bei einer festen Konzentration der Leitwertverlauf praktisch identisch ist, muss hier folglich ein weiterer Effekt, wie die Diffusion, eine Rolle spielen.

Betrachtet man die Datenanalysen noch einmal genauer kann man feststellen, dass beispielsweise bei der CuO-Sputter-Schicht nach einem zeitlich eng begrenzten Perkulationsbereich ein Zwischenbereich folgt, bevor es in den Diffusionsbereich übergeht (Abb. 46). Diese Probe weist auch die niedrigste Diffusionsrate bei den Kupferoxid-Sputter-Schichten auf (Abb. 62) [Hen 14 1]. Bei der Cu₂O-Sputter-Schicht, die auch eine höhere Diffusionsrate aufweist, sieht dies anders aus. Hier geht der Perkulationsbereich direkt in den Diffusionsbereich über (Abb. 52). Es scheint, als ob die Diffusion die Perkolation vollständig überlagert und im Leitwertverlauf verdeckt hat. Dies wäre auch eine Erklärung für den niedrigeren Wert von μ bei der Cu₂O-Sputter-Schicht im Vergleich zum Literaturwert oder zur CuO-Sputter-Schicht (vergleiche Abb. 52 mit Abb. 46) [Hen 14-1].

Modellvorstellung

Abschließend wird basierend auf den Ergebnissen dieser Dissertation ein Modell für den Leitwertverlauf von Kupferoxiden bei H₂S-Gasexposition unterhalb von 200°C aufgestellt. Dazu wird der Verlauf je nach Probe in vier bis fünf, durch unterschiedliche Mechanismen dominierte, Bereiche aufgeteilt (siehe Abb. 72).

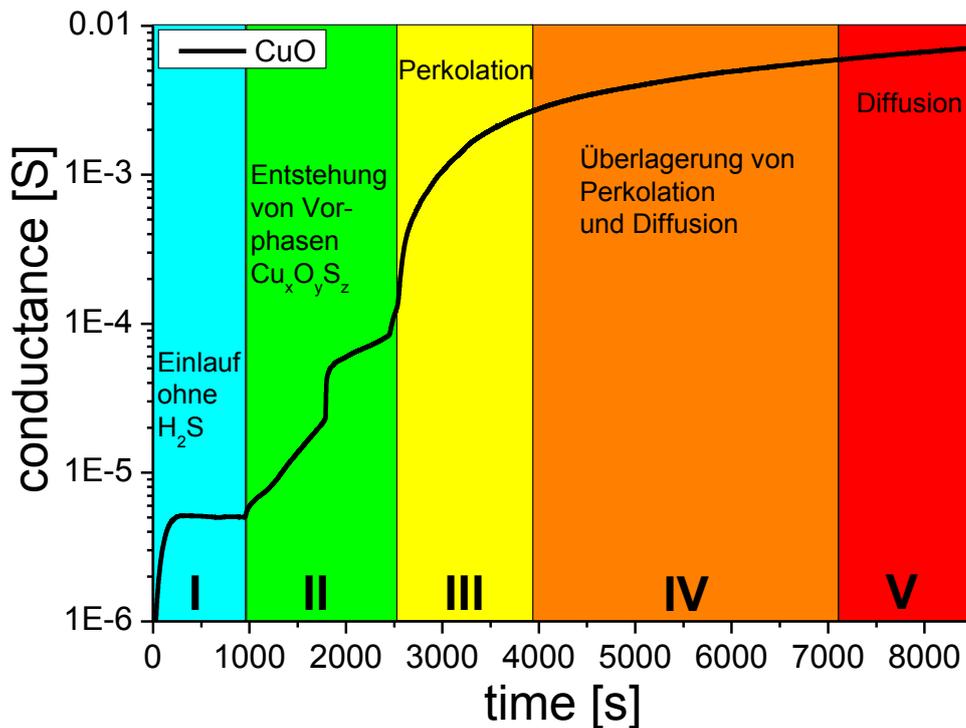


Abb. 72 Schematische Darstellung der durch unterschiedliche Mechanismen dominierten Bereiche

- Der erste Bereich (I) erstreckt sich von Beginn der Leitwertmessung bis zum Beginn des H₂S-Angebotes bei $t = 900$ s (Abb. 72 blauer Bereich). Die Probe wird aufgeheizt und ein thermisches Gleichgewicht stellt sich ein.
- Der nächste Bereich (II) endet im Punkt von p_c und ist dominiert durch die chemische Reaktivität des Gases mit der Probe (Abb. 72 grüner Bereich). Hier findet eine Absättigung von Cu_xO_yS_z-Zwischenphasen statt, bevor sich metallisch-leitfähiges CuS auf der Oberfläche bildet.
- Der eigentliche Perkolationsbereich (III) ist durch die Ausbildung eines zusammenhängenden Pfades von metallisch-leitfähigem CuS gekennzeichnet (Abb. 72 gelber Bereich). Die Perkolationsbereich kann jedoch so stark durch die Diffusion überlagert sein (siehe Bereich IV), dass der typische Perkolationsverlauf nicht mehr sichtbar ist.
- Im nachfolgenden Übergangsbereich (IV) sind Perkolationsbereich und Diffusion überlagert (Abb. 72 orangefarbener Bereich). Je nach Diffusionsrate beginnt er direkt bei p_c .
- Der zeitlich letzte Bereich (V) ist durch die Diffusion dominiert (Abb. 72 roter Bereich). Hier steigt der Leitwert nur noch parabolisch durch das diffusionsbegrenzte Anwachsen der CuS-Schicht an.

Publikationsliste

Veröffentlichungen:

Thorsten Wagner, Jörg Hennemann, Claus-Dieter Kohl, Michael Tiemann: *Photocatalytic ozone sensor based on mesoporous indium oxide: Influence of the relative humidity on the sensing performance*, Thin Solid Films **520**, 918-921 (2011); doi: 10.1016/j.tsf.2011.04.181

Jörg Hennemann, Tilman Sauerwald, Claus-Dieter Kohl, Thorsten Wagner, Michael Bognitzki, Andreas Greiner: *Electrospun copper oxide nanofibers for H₂S dosimetry*, Phys. Status Solidi A **209**, 911-916 (2012); doi: 10.1002/pssa.201100588

Jörg Hennemann, Claus-Dieter Kohl, Steffen Reisert, Patrick Kirchner, Michael J. Schöning: *Copper oxide nanofibers for detection of hydrogen peroxide vapor at high concentrations*, Phys. Status Solidi A **210**, 859-863 (2013); doi: 10.1002/pssa.201200775

Jörg Hennemann, Claus-Dieter Kohl, Bernd Smarsly, Hauke Metelmann, Marcus Rohnke, Jürgen Janek, Daniel Reppin, Bruno K. Meyer, Stefanie Russ, Thorsten Wagner: *Copper Oxide Based H₂S Dosimeters – Modeling of Percolation and Diffusion Processes*, Sens. Act. B (2014); Eingereicht

Jörg Hennemann, Claus-Dieter Kohl, Bernd Smarsly, Tilman Sauerwald, Jean-Mathieu Teissier, Stefanie Russ, Thorsten Wagner: *CuO Thin Films for the Detection of H₂S Doses – Investigation and Application*, Phys. Stat. Solidi A (2014); Eingereicht

Giuliana Beck, Jörg Hennemann, Claas Wessel, Bernd Smarsly, Claus-Dieter Kohl, Thorsten Wagner: *CuO Infiltrated Electrospun Silica Nanofibers for H₂S Detection*, (2014); in Arbeit

Tagungsbandbeiträge:

Jörg Hennemann, Tilman Sauerwald, Thorsten Wagner, Claus-Dieter Kohl, Julia Dräger, Stefanie Russ: *Electrospun Copper(II)oxide Fibers as Highly Sensitive and Selective Sensor for Hydrogen Sulfide Utilizing Percolation Effects*, IMCS 2012 The 14th International Meeting on Chemical Sensors, Nürnberg (D) 2012, AMA Service GmbH, S. 197-200; ISBN: 978-3-9813484-2-2 , doi: 10.5162/IMCS2012/2.3.4

Jörg Hennemann, Tilman Sauerwald, Thorsten Wagner, Claus-Dieter Kohl, Julia Dräger, Stefanie Russ: *Gassensor für Schwefelwasserstoff mit integrierender Funktion*, Hrsg: Robert Schmitt, XXVI. Messtechnisches Symposium des Arbeitskreises der Hochschullehrer für Messtechnik e.V., Aachen (D) 2012, Shaker Verlag, S. 5–16; ISBN: 978-3-8440-1312-2

Tilman Sauerwald, Jörg Hennemann, Claus-Dieter Kohl, Thorsten Wagner, Stefanie Russ: *H₂S detection utilizing percolation effects in copper oxide*, Sensor 2013, Nürnberg (D) 2013, AMA Service GmbH, S. 656-660; ISBN: 978-3-9813484-3-9, doi: 10.5162/sensor2013/E6.4

Jörg Hennemann, Claus-Dieter Kohl, Daniel Reppin, Bruno K. Meyer, Stefanie Russ, Thorsten Wagner: *Copper Oxide Based H₂S Dosimeters – Modeling of Percolation and Diffusion Processes*, IMCS 2014 The 15th International Meeting on Chemical Sensors, Buenos Aires (RA) 2014, MPS-T3-5

Literaturverzeichnis

- [Åsb 70] Åsbrink, S.; Norrby, L.-J (1970): A refinement of the crystal structure of copper(II) oxide with a discussion of some exceptional e.s.d.'s. In: *Acta Crystallographica Section B* 26 (1), S. 8–15. Online verfügbar unter <http://dx.doi.org/10.1107/S0567740870001838>.
- [Bar 10] Barsan, N.; Simion, C.; Heine, T.; Pokhrel, S.; Weimar, U. (2010): Modeling of sensing and transduction for p-type semiconducting metal oxide based gas sensors. In: *J. Electroceram (Journal of Electroceramics)* 25 (1), S. 11–19.
- [Bec 14] Beck, Giuliana; Hennemann, Jörg; Wessel, Claas; Smarsly, Bernd; Kohl, Claus-Dieter; Wagner, Thorsten: *CuO Infiltrated Electrospun Silica Nanofibers for H₂S Detection*, (2014); in Arbeit
- [Bla 01] Blachnik, R.; Müller, A. (2001): The formation of Cu₂S from the elements. In: *Thermochimica Acta* 366 (1), S. 47–59.
- [Bra 51] Brattain, Walter H. (1951): The Copper Oxide Rectifier. In: *Rev. Mod. Phys.* 23 (3), S. 203–212. Online verfügbar unter <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.23.203>.
- [Bun 05] Bunde, Armin; Kantelhardt, Jan (2005): Diffusion and Conduction in Percolation Systems. In: Paul Heitjans und Jörg Kärger (Hg.): *Diffusion in Condensed Matter*: Springer Berlin Heidelberg, S. 895-914. Online verfügbar unter http://dx.doi.org/10.1007/3-540-30970-5_22.
- [Bur 76] Burton, L. C.; Windawi, H. M. (1976): Thermally induced changes of Cu_xS films and effect on CdS-Cu_xS solar-cell response. In: *J. Appl. Phys.* 47 (10), S. 4621.
- [Cas 99] Cassaignon, Sophie; Sanchez, Sylvie; Guillemoles, Jean-Francois; Vedel, Jacques; Gomez Meier, Humberto (1999): Influence of the Composition on the Copper Diffusion in Copper Sulfides Study by Impedance Spectroscopy. In: *J. Electrochem. Soc.* 146 (12), S. 4666.
- [Cha 83] Chakrabarti, D. J.; Laughlin, D. E. (1983): The Cu-S (Copper-Sulfur) system. In: *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 4 (3), S. 254-271. Online verfügbar unter <http://dx.doi.org/10.1007/BF02868665>.
- [Cha 92] Chawla, S.K; Sankarraman, N.; Payer, J.H (1992): Diagnostic spectra for XPS analysis of Cu-O-S-H compounds. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 61 (1), S. 1–18.
- [Che 08] Chen, Jiajun; Wang, Kai; Hartman, Lisa; Zhou, Weilie (2008): H₂S Detection by Vertically Aligned CuO Nanowire Array Sensors. In: *J. Phys. Chem. C* 112 (41), S. 16017–16021.
- [Che 89] Cheriet, L.; Helbig, H.; Araj, S. (1989): Metal-insulator transition in thin nickel films. In: *Phys. Rev. B* 39 (14), S. 9828–9830.
- [Com 10] Comini, E.; Sberveglieri, G. (2010): Metal oxide nanowires as chemical sensors. In: *Materials Today* 13 (7-8), S. 36–44.

- [Dan 02] Dankert, Olof; Pundt, Astrid (2002): Hydrogen-induced percolation in discontinuous films. In: *Appl. Phys. Lett.* 81 (9), S. 1618.
- [Drä 13] Dräger, Julia; Russ, Stefanie; Sauerwald, Tilman; Kohl, Claus-Dieter; Bunde, Armin (2013): Percolation transition in the gas-induced conductance of nanograin metal oxide films with defects. In: *J. Appl. Phys.* 113 (22), S. 223701.
- [Fre 12] Fremerey, Peter; Jess, Andreas; Moos, Ralf (2012): Direct in-situ detection of sulfur loading on fixed bed catalysts. In: 14th International Meeting on Chemical Sensors - IMCS 2012. IMCS 2012. Nürnberg. Wunstorf: AMA Service GmbH, S. 1209–1212.
- [Gad 86] Gadgil, S.B; Thangaraj, R.; Agnihotri, O.P (1986): Optical properties and solar selectivity of flash-evaporated copper sulphide films. In: *Thin Solid Films* 145 (2), S. 197–202.
- [Gal 95] Galtayries, A.; Bonnelle, J.-P (1995): XPS and ISS studies on the interaction of H₂S with polycrystalline Cu, Cu₂O and CuO surfaces. In: *Surf. Interface Anal.* 23 (3), S. 171–179.
- [Gao 01] Gao, W.; Gong, H.; He, J.; Thomas, A.; Chan, L.; Li, S. (2001): Oxidation behaviour of Cu thin films on Si wafer at 175–400°C. In: *Materials Letters* 51 (1), S. 78–84.
- [Gar 55] Garrett, C. G. B.; Brattain, W. H. (1955): Physical Theory of Semiconductor Surfaces. In: *Phys. Rev.* 99 (2), S. 376–387. Online verfügbar unter <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.99.376>.
- [GES 14-1] GESTIS: Kupfer(II)-oxid. Online verfügbar unter [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0), zuletzt geprüft am 05.11.2014.
- [GES 14-2] GESTIS: Schwefelwasserstoff. Online verfügbar unter [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0), zuletzt geprüft am 05.11.2014.
- [Ges 14-3] GESTIS: Hydrogen sulphide. Online verfügbar unter http://limitvalue.ifa.dguv.de/Webform_gw.aspx, zuletzt geprüft am 05.11.2014.
- [Goh 06] Goh, Siew Wei; Buckley, Alan N.; Lamb, Robert N. (2006): Copper(II) sulfide? In: *Minerals Engineering* 19 (2), S. 204–208.
- [Gon 95] Gong, Y. S.; Lee, Chiapyng; Yang, C. K. (1995): Atomic force microscopy and Raman spectroscopy studies on the oxidation of Cu thin films. In: *J. Appl. Phys.* 77 (10), S. 5422.
- [Gre 07] Greiner, Andreas; Wendorff, Joachim H. (2007): Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (30), S. 5670–5703.
- [Gro 33] Grondahl, L. O. (1933): The Copper-Cuprous-Oxide Rectifier and Photoelectric Cell. In: *Rev. Mod. Phys.* 5 (2), S. 141–168.
- [Gro 95] Grozdanov, Ivan; Najdoski, Metodija (1995): Gro 95 - Bandlücke und R sheet CuxS // Optical and Electrical Properties of Copper Sulfide Films of Variable Composition. In: *Journal of Solid State Chemistry* 114 (2), S. 469–475.

- [Gro 13] Groß, A.; Hanft, D.; Beulertz, G.; Marr, I.; Kubinski, D.J; Visser, J.H; Moos, R. (2013): The effect of SO₂ on the sensitive layer of a NO_x dosimeter. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 187, S. 153–161.
- [He 01] He, Y.B; Polity, A.; Österreicher, I.; Pfisterer, D.; Gregor, R.; Meyer, B.K; Hardt, M. (2001): Hall effect and surface characterization of Cu₂S and CuS films deposited by RF reactive sputtering. In: *Physica B: Condensed Matter* 308-310, S. 1069–1073.
- [Hei 57] Heiland, G. (1957): Zum Einfluß von Wasserstoff auf die elektrische Leitfähigkeit an der Oberfläche von Zinkoxydkristallen. In: *Zeitschrift für Physik* 148 (1), S. 15–27.
- [Hei 81] Heiland, G. (1981): Homogeneous semiconducting gas sensors. In: *Sensors and Actuators* 2, S. 343–361.
- [Hen 12-1] Hennemann, Jörg; Sauerwald, Tilman; Kohl, Claus-Dieter; Wagner, Thorsten; Bognitzki, Michael; Greiner, Andreas (2012): Electrospun copper oxide nanofibers for H₂S dosimetry. In: *Phys. Status Solidi A* 209 (5), S. 911–916.
- [Hen 12-2] Hennemann, Jörg; Sauerwald, Tilman; Wagner, Thorsten; Kohl, Claus-Dieter; Dräger, Julia; Russ, Stefanie (2012): Electrospun Copper(II)oxide Fibers as Highly Sensitive and Selective Sensor for Hydrogen Sulfide Utilizing Percolation Effects. In: 14th International Meeting on Chemical Sensors - IMCS 2012. Nürnberg. Wunstorf: AMA Service GmbH, S. 197–200.
- [Hen 12-3] Hennemann, Jörg; Sauerwald, Tilman; Wagner, Thorsten; Kohl, Claus-Dieter; Dräger, Julia; Russ, Stefanie (2012): Gassensor für Schwefelwasserstoff mit integrierender Funktion. In: Robert Schmitt (Hg.): XXVI. Messtechnisches Symposium des Arbeitskreises der Hochschullehrer für Messtechnik e.V. 20. - 22. September 2012 in Aachen ; [Tagungsband]. Aachen: Shaker, S. 5–16.
- [Hen 13] Hennemann, Jörg; Kohl, Claus-Dieter; Reiser, Steffen; Kirchner, Patrick; Schöning, Michael J. (2013): Copper oxide nanofibres for detection of hydrogen peroxide vapour at high concentrations. In: *Phys. Status Solidi A* 210 (5), S. 859–863.
- [Hen 14-1] Hennemann, Jörg; Kohl, Claus-Dieter; Smarsly, Bernd; Metelmann, Hauke; Rohnke, Marcus; Janek, Jürgen et al. (2014): Copper Oxide Based H₂S Dosimeters – Modeling of Percolation and Diffusion Processes. Eingereicht. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*.
- [Hen 14-2] Hennemann, Jörg; Kohl, Claus-Dieter; Smarsly, Bernd; Sauerwald, Tilman; Teissier, Jean-Mathieu; Russ, Stefanie; Wagner, Thorsten (2014): CuO Thin Films for the Detection of H₂S Doses – Investigation and Application. Eingereicht. In: *Phys. Status Solidi A*.
- [Hmu 82] Hmurcik, L.; Allen, L.; Serway, R. A. (1982): The effects of heat treatments on the transport properties of Cu_xS thin films. In: *J. Appl. Phys.* 53 (12), S. 9063.
- [Hoa 10] Hoa, Nguyen Duc; van Quy, Nguyen; Jung, Hyuck; Kim, Dojin; Kim, Hyojin; Hong, Soon-Ku (2010): Synthesis of porous CuO nanowires and its application to hydrogen detection. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 146 (1), S. 266–272.

- [Höf 12] Hoefler, Ulrich; Gutmachera, Daniel (2012): Fire Gas Detection. In: *Procedia Engineering* 47, S. 1446–1459.
- [Hol 07] Holleman, Arnold F.; Wiberg, Egon; Wiberg, Nils (2007): Lehrbuch der anorganischen Chemie. 102. Aufl. Berlin, New York: de Gruyter.
- [Hua 94] Huang, L.; Nair, P. K.; Nair, M. T. S.; Zingaro, R. A.; Meyers, E. A. (1994): Interfacial Diffusion of Metal Atoms during Air Annealing of Chemically Deposited ZnS-CuS and PbS-CuS Thin Films. In: *J. Electrochem. Soc.* 141 (9), S. 2536.
- [Ito 98] Ito, Takayuki; Yamaguchi, Hiroyuki; Okabe, Katsuya; Masumi, Taizo (1998): Single-crystal growth and characterization of Cu₂O and CuO. In: *Journal of Materials Science* 33 (14), S. 3555–3566.
- [Jae 69] Jaeschke, A. (1969): Lösungen von Gleichungen für die Festkörperdiffusion bei heterogenem Austausch. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 65, S. 26–31. Online verfügbar unter http://dx.doi.org/10.1524/zpch.1969.65.1_4.026.
- [Jeo 96] Jeong, Yong Kwon; Choi, Gyeong Man (1996): Nonstoichiometry and electrical conduction of CuO. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 57 (1), S. 81–84.
- [Jeu 10] Jeun, Jeong-Hoon; Hong, Seong-Hyeon (2010): CuO-loaded nano-porous SnO₂ films fabricated by anodic oxidation and RIE process and their gas sensing properties. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 151 (1), S. 1–7.
- [Kan 05] Kanda, Keisen; Maekawa, Toru (2005): Development of a WO₃ thick-film-based sensor for the detection of VOC. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 108 (1-2), S. 97–101.
- [Kim 08] Kim, Yoon-Sung; Hwang, In-Sung; Kim, Sun-Jung; Lee, Choong-Yong; Lee, Jong-Heun (2008): CuO nanowire gas sensors for air quality control in automotive cabin. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 135 (1), S. 298–303.
- [Koh 89] Kohl, D. (1989): Surface processes in the detection of reducing gases with SnO₂-based devices. In: *Sensors and Actuators* 18 (1), S. 71–113.
- [Koh 01] Kohl, Dieter (2001): Function and applications of gas sensors. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 34 (19), S. R125.
- [Kun 08] Kundu, Manisha; Hasegawa, Tsuyoshi; Terabe, Kazuya; Aono, Masakazu (2008): Effect of sulfurization conditions on structural and electrical properties of copper sulfide films. In: *J. Appl. Phys.* 103 (7), S. 73523.
- [Lar 02] Larson, Richard S. (2002): A Physical and Mathematical Model for the Atmospheric Sulfidation of Copper by Hydrogen Sulfide. In: *J. Electrochem. Soc.* 149 (2), S. B40.
- [Las 71] Last, B.; Thouless, D. (1971): Percolation Theory and Electrical Conductivity. In: *Phys. Rev. Lett.* 27 (25), S. 1719–1721.
- [Li 91] Li, Jian; Vizkelethy, G.; Revesz, P.; Mayer, J. W.; Tu, K. N. (1991): Oxidation and reduction of copper oxide thin films. In: *J. Appl. Phys.* 69 (2), S. 1020.

- [Li 04] Li, D.; Xia, Y. (2004): Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel? In: *Adv. Mater.* 16 (14), S. 1151–1170.
- [Li 08] Li, Yueming; Liang, Jing; Tao, Zhanliang; Chen, Jun (2008): CuO particles and plates: Synthesis and gas-sensor application. In: *Materials Research Bulletin* 43 (8-9), S. 2380–2385.
- [Lia 76] Liang, N.; Shan, Yueh; Wang, Shou-yih (1976): Electronic Conductivity and Percolation Theory in Aggregated Films. In: *Phys. Rev. Lett.* 37 (9), S. 526–529.
- [Lia 93] Liang, W.; Whangbo, M.-H (1993): Conductivity anisotropy and structural phase transition in Covellite CuS. In: *Solid State Communications* 85 (5), S. 405–408.
- [Lia 09] Liao, L.; Zhang, Z.; Yan, B.; Zheng, Z.; Bao, Q. L.; Wu, T. et al. (2009): Multifunctional CuO nanowire devices: p-type field effect transistors and CO gas sensors. In: *Nanotechnology* 20 (8), S. 85203.
- [Lit 07] Lith, J. van; Lassesson, A.; Brown, S. A.; Schulze, M.; Partridge, J. G.; Ayeshe, A. (2007): A hydrogen sensor based on tunneling between palladium clusters. In: *Appl. Phys. Lett.* 91 (18), S. 181910.
- [Mad 89] Madou, Marc J.; Morrison, S. Roy (1989): Chemical sensing with solid state devices. Boston: Academic Press.
- [Mar 13] Martinson, Alex B. F.; Riha, Shannon C.; Thimsen, Elijah; Elam, Jeffrey W.; Pellin, Michael J. (2013): Structural, optical, and electronic stability of copper sulfide thin films grown by atomic layer deposition. In: *Energy Environ. Sci.* 6 (6), S. 1868.
- [Mar 14] Marr, I.; Groß, A.; Moos, R. (2014): Overview on conductometric solid-state gas dosimeters. In: *J. Sens. Sens. Syst.* 3 (1), S. 29–46.
- [Meh 09] Mehrer, Helmut; Stolwijk, Nicolaas A. (2009): Hereos and Highlights in the History of Diffusion. Hg. v. Experiment and Application The Open-Access Journal for the Basic Principles of Diffusion Theory. Online verfügbar unter [http://www.uni-leipzig.de/diffusion/pdf/volume11/diff_fund_11\(2009\)1.pdf](http://www.uni-leipzig.de/diffusion/pdf/volume11/diff_fund_11(2009)1.pdf), zuletzt geprüft am 14.11.2014.
- [Mei 13] Meixner, Daniel (2013): Funktionsweise der Messbox. Gießen, 21.05.2013. Gespräch an Jörg Hennemann.
- [Mey 12] Meyer, B. K.; Polity, A.; Reppin, D.; Becker, M.; Hering, P.; Klar, P. J. et al. (2012): Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices. In: *Phys. Status Solidi B* 249 (8), S. 1487–1509.
- [Min 97] Minceva-Sukarova, B.; Najdoski, M.; Grozdanov, I.; Chunnillal, C.J (1997): Raman spectra of thin solid films of some metal sulfides. In: *Journal of Molecular Structure* 410-411, S. 267–270.

- [Mun 07] Munce, Carolyn G.; Parker, Gretel K.; Holt, Stephen A.; Hope, Gregory A. (2007): A Raman spectroelectrochemical investigation of chemical bath deposited Cu_xS thin films and their modification. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 295 (1-3), S. 152–158.
- [Nai 98] Nair, M. T. S.; Guerrero, Laura; Nair, P. K. (1998): Conversion of chemically deposited CuS thin films to $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ and $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ by annealing. In: *Semicond. Sci. Technol.* 13 (10), S. 1164–1169.
- [Noz 91] Nozaki, Hiroshi; Shibata, Kenji; Ohhashi, Naoki (1991): Metallic hole conduction in CuS. In: *Journal of Solid State Chemistry* 91 (2), S. 306–311.
- [Oct 87] Octavio, Miguel; Gutierrez, Gustavo; Aponte, Juan (1987): Conductivity and noise critical exponents in thin films near the metal-insulator percolation transition. In: *Phys. Rev. B* 36 (4), S. 2461–2464.
- [Ols 79] Olsen, L. C.; Bohara, R. C.; Urie, M. W. (1979): Explanation for low-efficiency Cu_2O Schottky-barrier solar cells. In: *Appl. Phys. Lett.* 34 (1), S. 47.
- [Ove 14] Prof. Dr. H. Over (11.03.14): Reaktionen zwischen Kupferoxiden und H_2S . Gießen, 11.03.14. Gespräch an Jörg Hennemann.
- [Pac 13] Paczkowski, Sebastian; Paczkowska, Marta; Dippel, Stefan; Schulze, Norman; Schütz, Stefan; Sauerwald, Tilman et al. (2013): The olfaction of a fire beetle leads to new concepts for early fire warning systems. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 183, S. 273-282.
- [Par 96] Parretta, A.; Jayaraj, M. K.; Di Nocera, A.; Loreti, S.; Quercia, L.; Agati, A. (1996): Electrical and Optical Properties of Copper Oxide Films Prepared by Reactive RF Magnetron Sputtering. In: *phys. stat. sol. (a)* 155 (2), S. 399–404. Online verfügbar unter <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.2211550213>.
- [Pip 09] Pipatmanomai, Suneerat; Kaewluan, Sommas; Vitidsant, Tharapong (2009): Economic assessment of biogas-to-electricity generation system with H_2S removal by activated carbon in small pig farm. In: *Applied Energy* 86 (5), S. 669–674.
- [Pok 08] Pokhrel, Suman; Simion, C.E; Quemener, V.; Bârsan, N.; Weimar, U. (2008): Investigations of conduction mechanism in Cr_2O_3 gas sensing thick films by ac impedance spectroscopy and work function changes measurements. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 133 (1), S. 78–83.
- [Ram 10] Ramgir, N.S; Ganapathi, S. Kailasa; Kaur, M.; Datta, N.; Muthe, K.P; Aswal, D.K et al. (2010): Sub-ppm H_2S sensing at room temperature using CuO thin films. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 151 (1), S. 90–96.
- [Röm 14] Römpp Online: Kupfer. Online verfügbar unter <http://www.roempp.com/prod3/>, zuletzt geprüft am 14.11.2014.

- [Rus 14-1] Russ, Stefanie (2014): Percolation model for a selective response of the resistance of composite semiconducting np systems with respect to reducing gases. In: *Phys. Rev. E* 90 (2).
- [Rus 14-2] PD. Dr. S. Russ (16.09.14): Platzperkolation auf Quadratgitter. Berlin, 16.09.14. Grafiken an Jörg Hennemann.
- [Sau 13-1] Sauerwald, Tilman; Hennemann, Jörg; Kohl, Claus-Dieter; Wagner, Thorsten; Russ, Stefanie: H₂S detection utilizing percolation effects in copper oxide. In: *SENSORS 2013, 16th International Conference on Sensors and Measurement Technology*. Sensor 2013. Nürnberg. Wunstorf: AMA Service GmbH.
- [Sau 13-2] Sauerwald, Tilman; Russ, Stefanie (2013): Percolation Effects in Metal Oxide Gas Sensors and Related Systems. In Claus-Dieter Kohl und Thorsten Wagner (Hg.): *Gas Sensing Fundamentals: Springer Berlin Heidelberg*, S. 247–278.
- [Sav 01] Savage, Nancy; Chwieroth, Brian; Ginwalla, Arwa; Patton, Bruce R.; Akbar, Sheikh A.; Dutta, Prabir K. (2001): Composite n–p semiconducting titanium oxides as gas sensors. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 79 (1), S. 17–27.
- [Sbe 90] Sberveglieri, G.; Faglia, G.; GropPELLI, S.; Nelli, P.; Camanzi, A. (1990): A new technique for growing large surface area SnO₂ thin film (RGTO technique). In: *Semicond. Sci. Technol.* 5 (12), S. 1231–1233.
- [Sch 03] Schieder, D.; Quicker, P.; Schneider, R.; Winter, H.; Prectl, S.; Faulstich, M. (2003): Microbiological removal of hydrogen sulfide from biogas by means of a separate biofilter system: experience with technical operation. In: *Water Sci Technol* 48 (4), S. 209–212.
- [Set 01] Šetkus, A.; Galdikas, A.; Mironas, A.; Šimkiene, I.; Ancutiene, I.; Janickis, V. et al. (2001): Properties of Cu_xS thin film based structures: influence on the sensitivity to ammonia at room temperatures. In: *Thin Solid Films* 391 (2), S. 275–281.
- [Sha 80] Sharma, S. P. (1980): Reaction of Copper and Copper Oxide with H₂S. In: *J. Electrochem. Soc.* 127 (1), S. 21.
- [She 83] Sherman, R. D.; Middleman, L. M.; Jacobs, S. M. (1983): Electron transport processes in conductor-filled polymers. In: *Polym Eng Sci* 23 (1), S. 36–46. Online verfügbar unter <http://dx.doi.org/10.1002/pen.760230109>.
- [Sta 95] Stauffer, Dietrich; Aharoni, Amnon (1995): *Perkolationstheorie. Eine Einführung*. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo: VCH.
- [Ste 13-1] Steinhauer, S.; Brunet, E.; Maier, T.; Mutinati, G.C; Köck, A.; Freudenberg, O. et al. (2013): Gas sensing properties of novel CuO nanowire devices. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 187, S. 50–57.
- [Ste 13-2] Steinhauer, S.; Brunet, E.; Maier, T.; Mutinati, G.C; Köck, A. (2013): Suspended CuO nanowires for ppb level H₂S sensing in dry and humid atmosphere. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 186, S. 550–556.

- [Sze 85] Sze, S. M. (©1985): Semiconductor devices, physics and technology. New York: Wiley.
- [Tam 92] Tamaki, Jun; Maekawa, Tomoki; Miura, Norio; Yamazoe, Noboru (1992): CuO-SnO₂ element for highly sensitive and selective detection of H₂S. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 9 (3), S. 197–203.
- [Tam 98] Tamaki, Jun; Shimano, Kengo; Yamada, Yoshihiro; Yamamoto, Yoshifumi; Miura, Norio; Yamazoe, Noboru (1998): Dilute hydrogen sulfide sensing properties of CuO-SnO₂ thin film prepared by low-pressure evaporation method. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 49 (1-2), S. 121–125.
- [Tez 07] Tezuka, Keitaro; Sheets, William C.; Kurihara, Ryoko; Shan, Yue Jin; Imoto, Hideo; Marks, Tobin J.; Poeppelmeier, Kenneth R. (2007): Synthesis of covellite (CuS) from the elements. In: *Solid State Sciences* 9 (1), S. 95–99.
- [Tho 03] Thobor, A.; Pierson, J.F (2003): Properties and air annealing of paramelaconite thin films. In: *Materials Letters* 57 (22-23), S. 3676–3680.
- [Ulr 01] Ulrich, Markus; Kohl, Claus-Dieter; Bunde, Armin (2001): Percolation model of a nanocrystalline gas sensitive layer. In: *Thin Solid Films* 391 (2), S. 299–302.
- [Ulr 04] Ulrich, Markus; Bunde, Armin; Kohl, Claus-Dieter (2004): Percolation and gas sensitivity in nanocrystalline metal oxide films. In: *Appl. Phys. Lett.* 85 (2), S. 242.
- [UST 14] UST. Online verfügbar unter <http://www.umweltsensortechnik.de/index2.htm>, zuletzt geprüft am 06.11.2014.
- [Völ 06] Völklein, Friedemann; Zetterer, Thomas (2006): Praxiswissen Mikrosystemtechnik. Grundlagen, Technologien, Anwendungen. 2. Aufl. Braunschweig [u.a.]: Vieweg.
- [Vol 08] Vollath, D. (2008): Nanomaterials. An introduction to synthesis, properties and application. Weinheim: Wiley-VCH.
- [Wag 06] Wagner, Thorsten; Kohl, Claus-Dieter; Fröba, Michael; Tiemann, Michael (2006): Gas Sensing Properties of Ordered Mesoporous SnO₂. In: *Sensors* 6 (4), S. 318–323.
- [Wag 08] Wagner, Stefan; Pundt, Astrid (2008): Conduction mechanisms during the growth of Pd thin films: Experiment and model. In: *Phys. Rev. B* 78 (15).
- [Wag 10] Wagner, Thorsten (2010): Photokatalytischer Ozonsensor auf der Basis von mesoporösem Indiumoxid. Dissertation. Justus-Liebig-Universität Gießen, Gießen. Institut für Angewandte Physik.
- [Wag 11] Wagner, Th; Hennemann, J.; Kohl, C.-D; Tiemann, M. (2011): Photocatalytic ozone sensor based on mesoporous indium oxide: Influence of the relative humidity on the sensing performance. In: *Thin Solid Films* 520 (3), S. 918–921.
- [Wag 13-1] Wagner, Thorsten; Haffer, Stefanie; Weinberger, Christian; Klaus, Dominik; Tiemann, Michael (2013): Mesoporous materials as gas sensors. In: *Chem. Soc. Rev.* 42 (9), S. 4036.

- [Wag 13-2] Wagner, Thorsten; Kohl, Claus-Dieter; Malagù, Cesare; Donato, Nicola; Latino, Mariangela; Neri, Giovanni; Tiemann, Michael (2013): UV light-enhanced NO₂ sensing by mesoporous In₂O₃: Interpretation of results by a new sensing model. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 187, S. 488–494.
- [Weh 12] Wehrenfennig, Christoph; Schott, Matthias; Gasch, Tina; Sauerwald, Tilman; Düring, Rolf-Alexander; Vilcinskas, Andreas; Kohl, Claus-Dieter (2012): Laboratory characterization of metal-oxide sensors intended for in situ analyses of pheromones - SOMMSA approach. In: *Phys. Status Solidi A* 209 (5), S. 935–939.
- [Weh 13-1] Wehrenfennig, Christoph; Schott, Matthias; Gasch, Tina; Meixner, Daniel; Düring, Rolf-Alexander; Vilcinskas, Andreas; Kohl, Claus-Dieter (2013): An approach to sense pheromone concentration by pre-concentration and gas sensors. In: *Phys. Status Solidi A* 210 (5), S. 932–937.
- [Weh 13-2] Wehrenfennig, Christoph; Schott, Matthias; Gasch, Tina; Düring, Rolf Alexander; Vilcinskas, Andreas; Kohl, Claus-Dieter (2013): On-site airborne pheromone sensing. In: *Anal Bioanal Chem* 405 (20), S. 6389–6403.
- [Wel 00] Wellinger, A.; Lindberg, A. (2000): Biogas Upgrading and Utilisation. In: *IEA Bioenergy Task 24*.
- [Wol 96] Wolf, Ingrid de (1996): Micro-Raman spectroscopy to study Micro-Raman spectroscopy to study local mechanical stress in silicon integrated circuits. In: *Semicond. Sci. Technol.* 11, S. 139–154.
- [Wöl 03] Wöllenstein, J.; Burgmair, M.; Plescher, G.; Sulima, T.; Hildenbrand, J.; Böttner, H.; Eisele, I. (2003): Cobalt oxide based gas sensors on silicon substrate for operation at low temperatures. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 93 (1-3), S. 442–448.
- [Wu 06] Wu, Dangxin; Zhang, Qiming; Tao, Meng (2006): LSDA+U study of cupric oxide: Electronic structure and native point defects. In: *Phys. Rev. B* 73 (23).
- [Yam 83] Yamazoe, N.; Kurokawa, Y.; Seiyama, T. (1983): Effects of additives on semiconductor gas sensors. In: *Sensors and Actuators* 4, S. 283–289.
- [Yam 91] Yamazoe, Noboru (1991): New approaches for improving semiconductor gas sensors. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 5 (1-4), S. 7–19.
- [Yam 99] Yamamuro, S.; Sumiyama, K.; Hihara, T.; Suzuki, K. (1999): Geometrical and electrical percolation in nanometre-sized Co-cluster assemblies. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 11, S. 3247–3257.
- [Yoo 90] Yoon, S.; Lee, Sung-ik (1990): Possible breakdown of the universality of the conductivity critical exponent in an anisotropic percolation system. In: *Physica B: Condensed Matter* 167 (2), S. 133–137.
- [Zha 10] Zhang, Feng; Zhu, Anwei; Luo, Yongping; Tian, Yang; Yang, Jinhui; Qin, Yao (2010): CuO Nanosheets for Sensitive and Selective Determination of H₂S with High Recovery Ability. In: *J. Phys. Chem. C* 114 (45), S. 19214–19219.

- [Zha 14] Zhang, Qiaobao; Zhang, Kaili; Xu, Daguo; Yang, Guangcheng; Huang, Hui; Nie, Fude et al. (2014): CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications. In: *Progress in Materials Science* 60, S. 208–337.
- [Ziv 05] Zivkovic, Z.; Strbac, Nada; Zivkovic, Dragana; Velinovski, V.; Mihajlovic, I. (2005): Kinetic study and mechanism of chalcocite and covellite oxidation process. In: *J. Therm. Anal. Calorim. (Journal of Thermal Analysis and Calorimetry)* 79 (3), S. 715–720.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1	Bandschema eines n-leitenden Metalloxides mit teilweise besetzten Akzeptorzuständen an der Oberfläche und der daraus resultierenden Verarmungsrandschicht; aus [Mad 89]	- 10 -
Abb. 2	a) Modell einer Polykristallinen n-leitenden Metalloxidschicht mit adsorbiertem Sauerstoff und Verarmungsrandschicht; b) dazugehöriges Bandmodell; aus [Mad 89]	- 10 -
Abb. 3	links Bandschema eine p-Typ-Halbleiters im Vakuumzustand, in der Mitte in Umgebungsluft und rechts bei Angebot eines reduzierenden Gases; aus [Bar 10]	- 11 -
Abb. 4	a) Arbeitsprinzip eines Gas Dosimeters; b) zugehöriges Sensorsignal; aus [Mar 14]	- 13 -
Abb. 5	Gasdosimeter Funktionen; aus [Mar 14]	- 14 -
Abb. 6	Schema der verschiedenen Prinzipien und Betriebsmodi von Gasdosimetern; aus [Mar 14]	- 15 -
Abb. 7	Sensitivität der mit Metalloxiden versetzten SnO ₂ -Elemente, als Funktion der Elektro-negativität der Metallkationen ($T=200^{\circ}\text{C}/ 50 \text{ ppm H}_2\text{S}$); aus [Tam 92]	- 16 -
Abb. 8	Site-Perkolation in einem quadratischen Gitter für verschiedene Besetzungskonzentrationen $p= 0.2 , 0.59$ und 0.8 ; aus [Bun 05]	- 20 -
Abb. 9	Schematisches Verhalten der Wahrscheinlichkeit \mathcal{P} für das Auftreten des unendlichen Clusters für mittlere und große Gitter; aus [Sta 95]	- 21 -
Abb. 10	Schematische Darstellung der Korrelationslänge ξ und der Wahrscheinlichkeit P_{∞} als Funktion der Bindungskonzentration p ; aus [Bun 05]	- 21 -
Abb. 11	Vergleich der Leitfähigkeit (links) mit der Perkulationswahrscheinlichkeit (rechts); aus [Las 71]	- 22 -
Abb. 12	links: Leitwertverlauf bei Site-Perkolation; rechts: Bestimmung des kritischen Exponenten bei verschiedenen Werten für p_c ; aus [Sau 13-2]	- 24 -
Abb. 13	Gitter Geometrien: a) Quadratgitter, b) Kagome Gitter und c) ungeordnetes/amorphes System; von Jean-Mathieu Teissier aus [Hen 14-2]	- 24 -
Abb. 14	links: D aufgetragen gegen p für verschiedene f_B ($f_A=1$); rechts: doppelt-logarithmische Auftragung von D gegen $p-p_c$, die Hilfslinie der Steigung 1,16 dient zur optischen Führung; von Jean-Mathieu Teissier aus [Hen 14-2]	- 25 -
Abb. 15	Sensitivität eines Ga ₂ O ₃ -Sensors in Abhängigkeit der angebotenen Wasserstoffkonzentration; aus [Kohl 01]	- 26 -
Abb. 16	Entwicklung des S 2p Peakfläche als Funktion der Argon Sputterzeit; aus [Gal 95]	- 28 -
Abb. 17	Kupfernuggets für Laborbedarf	- 30 -
Abb. 18	Phasentransformation der Kupferoxide durch Sauerstoffdiffusion; aus [Li 91]	- 31 -
Abb. 19	Phasendiagramm Kupferoxide; aus [Gao 01]	- 32 -
Abb. 20	Ladungsträgerkonzentration in Kupferoxiden in Abhängigkeit vom Sauerstoffanteil; aus [Mey 12]	- 32 -
Abb. 21	Berechnete Bandstruktur Cu ₂ O; aus [Mey 12]	- 33 -
Abb. 22	Gitterstruktur Cu ₂ O; aus [Mey 12]	- 34 -
Abb. 23	Berechnete Bandstruktur Cu ₄ O ₃ ; aus [Mey 12]	- 35 -
Abb. 24	Gitterstruktur Cu ₄ O ₃ ; aus [Mey 12]	- 36 -
Abb. 25	Berechnete Bandstruktur CuO; aus [Mey 12]	- 37 -
Abb. 26	Gitterstruktur CuO; aus [Mey 12]	- 38 -
Abb. 27	Phasendiagramm von Kupfer und Schwefel; aus [Cha 83]	- 39 -
		- 126 -

Abb. 28	Ladungsträgerkonzentration und spezifischer Leitwert von Kupfersulfiden; aus [Mar 13].	- 40 -
Abb. 29	Schematische Darstellung von CuS senkrecht zur c - Achse; aus [Tez 07]	- 43 -
Abb. 30	Berechnete Dispersionsrelation der CuS Valenzbänder; aus [Lia 93]	- 44 -
Abb. 31	Kupferoxid-Sputterschichten; von links: Cu_2O , Cu_4O_3 , CuO	- 48 -
Abb. 32	a) Kupferschicht auf Si-Wafer nach dem Aufdampfen und b) nach der Oxidation; c) zeigt das Spannungsprofil während der Oxidation	- 49 -
Abb. 33	links: Schema einer Elektrospinninganlage; aus [Hen 12-1]/ mitte UST Gassensor-substrat mit CuO-Nanofasern/ rechts: REM-Aufnahme der CuO-Nanofasern auf dem Sensorsubstrat mit Platin Elektroden; aus [Hen 12-2]	- 50 -
Abb. 34	REM-Aufnahme einer CuO-/Silica-Nanofasermatte/ Inlay zeigt, dass das CuO an den Fasern hängt; aus [Bec 14]	- 51 -
Abb. 35	Schematischer Aufbau der Messbox	- 56 -
Abb. 36	Messaufbau für Kupferoxidschichten	- 57 -
Abb. 37	Messkammer	- 58 -
Abb. 38	Sensorblock mit einem Sensor	- 58 -
Abb. 39	Schematische Darstellung von Gasmischer und Messaufbauten	- 59 -
Abb. 40	Leitwertverlauf von CuO-Nanofasern bei einer typischen Gasmessung; überarbeitet nach [Hen 12-2]	- 62 -
Abb. 41	Leitwertverlauf von CuO-Nanofasern, Inlay zeigt vergrößerten Ausschnitt; überarbeitet nach [Hen 12-1]	- 63 -
Abb. 42	Datenanalyse von CuO-Nanofasern, σ gegen $t-t_c$	- 64 -
Abb. 43	Datenanalyse von CuO-Nanofasern, $\sigma-\sigma_c$ gegen $t-t_c$	- 65 -
Abb. 44	Leitwertverlauf von CuO-Sputter-Schicht, Inlay zeigt vergrößerten Ausschnitt; überarbeitet nach [Hen 14-1]	- 66 -
Abb. 45	Datenanalyse von CuO-Sputter-Schicht, σ gegen $t-t_c$	- 67 -
Abb. 46	Datenanalyse von CuO-Sputter-Schicht, $\sigma-\sigma_c$ gegen $t-t_c$; überarbeitet nach [Hen 14-1]	- 67 -
Abb. 47	Leitwertverlauf von Cu_4O_3 -Sputter-Schicht, Inlay zeigt vergrößerten Ausschnitt; überarbeitet nach [Hen 14-1]	- 68 -
Abb. 48	Datenanalyse von Cu_4O_3 -Sputter-Schicht; σ gegen $t-t_c$	- 69 -
Abb. 49	Datenanalyse von Cu_4O_3 -Sputter-Schicht, $\sigma-\sigma_c$ gegen $t-t_c$; überarbeitet nach [Hen 14-1]	- 69 -
Abb. 50	Leitwertverlauf von Cu_2O -Sputter-Schicht, Inlay zeigt vergrößerten Ausschnitt; überarbeitet nach [Hen 14-1]	- 70 -
Abb. 51	Datenanalyse von Cu_2O -Sputter-Schicht; σ gegen $t-t_c$	- 71 -
Abb. 52	Datenanalyse von Cu_2O -Sputter-Schicht, $\sigma-\sigma_c$ gegen $t-t_c$; überarbeitet nach [Hen 14-1]	- 71 -
Abb. 53	Leitwertverlauf von CuO-Dünnschicht, Inlay zeigt vergrößerten Ausschnitt	- 72 -
Abb. 54	Datenanalyse von CuO-Dünnschicht, σ gegen $t-t_c$;	- 73 -
Abb. 55	Datenanalyse von CuO-Dünnschicht, $\sigma-\sigma_c$ gegen $t-t_c$	- 74 -
Abb. 56	Gasmessungen von fünf verschiedenen CuO-Dünnschichten; aus [Hen 14-2]	- 75 -
Abb. 57	Leitwertverlauf von fünf CuO-Dünnschichten bei verschiedenen Gaskonzentration, Inlay zeigt Zusammenhang zwischen reziproker „switching time“ und H_2S -Konzentration; aus [Hen 14-2].	- 76 -
Abb. 58	Raman Spektrum von kommerziellem CuS-Pulver, CuO-Nanopartikeln und CuO-Dünnschicht-Proben aus jedem Regime; aus [Hen 14-2]	- 78 -

Abb. 59	Reziproke „switching time“ der CuO-Nanofasern gegen die Angebotene H ₂ S-Konzentration; aus [Hen 12-1]	- 79 -
Abb. 60	Leitwertverlauf von CuO-Nanofasern bei dem Angebot von 1 ppm H ₂ S-Gaspulsen; aus [Hen 12-1]	- 80 -
Abb. 61	EDX-Mapping der CuO-Nanofasern, links: untersuchter Ausschnitt, Mitte: Kupfersignal und rechts: Schwefelsignal; aus [Hen 12-1]	- 81 -
Abb. 62	ToF-SIMS Tiefenprofil von a) Cu ₂ O-, b) Cu ₄ O ₃ - und c) CuO-Sputter-Schichten nach 2 und 4 Stunden Gasangebot von 5 ppm H ₂ S bei 180°C; überarbeitet nach [Hen 14-1]	- 83 -
Abb. 63	Schwefel zu Kupferverhältnis von CuO-Dünnschichten nach verschiedenen Expositionszeiten; überarbeitet nach [Hen 14-2]	- 84 -
Abb. 64	XPS-Analyse (Schwefel S 2p Peak) von den verschiedenen Kupferoxid-Sputter-Schichten im Bereich der Perkolationschwelle; überarbeitet nach [Hen 14-1]	- 87 -
Abb. 65	REM Aufnahme der CuO-Nanofasern in verschiedenen Stadien: a) nach dem Kalzinieren, b) bei einem Leitwert von 10 ⁻⁴ S, c) nach 30 Minuten Exposition von 5 ppm H ₂ S und d) nach der Regeneration; aus [Hen 12-1]	- 88 -
Abb. 66	REM-Aufnahme der CuO-Dünnschichten in verschiedenen Stadien: a) bei t = 900 s, b) bei t = 1100 s, c) bei t = 1400 s und d) bei t = 3500 s; aus [Hen 14-2]	- 89 -
Abb. 67	REM-Aufnahme der Kupferoxid-Sputter-Schichten. links ((a), c) und e)) vor und rechts ((b), d) und f)) nach dem H ₂ S-Gasangebot von 1 ppm für 5 Stunden; überarbeitet nach [Hen 14-1]	- 90 -
Abb. 68	Leitwert- und Temperaturverlauf der CuO-/Silica-Nanofasern. Abgebildet sind zwei Messzyklen bei einem H ₂ S-Angebot von 1 ppm; aus [Bec 14]	- 91 -
Abb. 69	Leitwert- und Temperaturverlauf des CuO-/Silica-Nanofasern während einer Messung von verschiedenen H ₂ S-Konzentrationen bei 30% r.H. und 200 sccm Gesamtfluss; aus [Bec 14]	- 92 -
Abb. 70	Platzperkolation auf einem Quadratgitter (40x40). Links p = 0,4, Mitte p = 0,6 und rechts p = 0,7; [Rus 14-2]	- 106 -
Abb. 71	Schema von a) der Kupfer- und Schwefeldiffusion innerhalb der Schicht und b) dem anwachsen einer schwefelhaltigen Schicht	- 112 -
Abb. 72	Schematische Darstellung der durch unterschiedliche Mechanismen dominierten Bereiche	- 114 -

Tabellenverzeichnis

Tab. 1	p_c für Site- und Bond-Perkolation in verschiedenen Gittertypen; aus [Sta 95]	- 20 -
Tab. 2	Kritische Exponenten und fraktale Dimensionen im 2- und 3-dimensionalen; aus [Bun 05]	- 22 -
Tab. 3	Eigenschaften von Kupfer; aus [Röm 14]	- 30 -
Tab. 4	Kristallographische Eigenschaften von Cu_2O ; aus [Mey 12].....	- 34 -
Tab. 5	Kristallographische Eigenschaften von Cu_4O_3 ; aus [Mey 12]	- 36 -
Tab. 6	Kristallographische Eigenschaften von CuO ; aus [Mey 12] [Åsb 70].....	- 38 -
Tab. 7	Übersichtstabelle Kupfersulfide	- 41 -
Tab. 8	XPS Referenztabelle für Kupferverbindungen; aus [Cha 92].....	- 41 -
Tab. 9	Wirkung von H_2S auf den Menschen; nach Referenz [GES 14-2].....	- 46 -
Tab. 10	Übersicht von Proben und Messungen/Charakterisierungen.....	- 61 -
Tab. 11	Schwefel zu Kupferverhältnis von CuO -Nanofasern in verschiedenen Stadien; nach [Hen 12-1]	- 85 -
Tab. 12	Zyklenzahl der Komposit-Fasern bei verschiedenen Messungen; aus [Bec 14].....	- 92 -

Stichwortverzeichnis

A

Adsorptionsmechanismen.....- 7 -, - 11 -

B

Bandverbiegung- 9 -, - 10 -, - 11 -

Besetzungswahrscheinlichkeit- 19 -, 101, - 106 -, - 108 -, - 109 -

Bond-Perkolaton- 19 -

Bulk.....- 9 -, - 39 -, - 84 -, 102, - 108 -

Bulkdiffusion- 112 -

Bulkreaktionen- 7 -, - 16 -, - 17 -, 96, - 104 -, - 110 -

C

chemische Reaktionen- 6 -, - 30 -, - 96 -, - 104 -

chemische Reaktivität- 5 -, 94, 95, - 104 -, - 106 -, - 114 -

Cluster...- 19 -, - 20 -, - 21 -, - 22 -, - 53 -, 101, - 105 -, - 110 -

Cu₂O.....- 4 -, - 5 -, - 17 -, - 18 -, - 28 -, - 29 -, - 31 -, - 32 -, - 33 -, - 34 -, - 35 -, - 48 -, - 61 -, - 70 -, - 71 -, - 82 -, - 83 -, - 86 -, - 90 -
- 94 -, - 95 -, - 96 -, - 105 -, - 107 -, - 108 -, - 111 -, - 112 -, - 113 -, - 117 -, - 119 -, - 121 -, - 126 -, - 127 -, - 128 -, - 129 -

Cu₂O-Sputter-Schicht- 70 -, - 71 -, - 86 -, - 90 -, - 113 -

Cu₂S.....- 17 -, - 18 -, - 31 -, - 39 -, - 40 -, - 86 -, 100, - 105 -, - 106 -, - 112 -, - 116 -, - 118 -

Cu₄O₃.....- 4 -, - 5 -, - 31 -, - 35 -, - 36 -, - 48 -, - 61 -, - 68 -, - 69 -, - 82 -, - 83 -, - 86 -, - 89 -, 94, 95, 96, - 105 -, - 107 -, - 108 -
- 109 -, - 111 -, - 112 -, - 126 -, - 127 -, - 128 -, - 129 -

Cu₄O₃-Sputter-Schicht- 68 -, - 69 -, - 89 -, - 108 -

Cu.....- 4 -, - 5 -, - 6 -, - 7 -, - 8 -, - 12 -, - 16 -, - 17 -, - 18 -, - 28 -, - 29 -, - 31 -, - 32 -, - 33 -, - 35 -, - 37 -, - 38 -, - 48 -, - 49 -
- 50 -, - 51 -, - 55 -, - 60 -, - 61 -, - 62 -, - 63 -, - 64 -, - 65 -, - 66 -, - 67 -, - 68 -, - 72 -, - 73 -, - 74 -, - 75 -, - 76 -, - 77 -
- 78 -, - 79 -, - 80 -, - 81 -, - 82 -, - 83 -, - 84 -, - 85 -, - 86 -, - 88 -, - 89 -, - 90 -, - 91 -, - 92 -, - 93 -, - 94 -, - 95 -, - 96 -
- 97 -, - 98 -, - 99 -, - 100 -, - 101 -, - 102 -, - 103 -, - 104 -, - 105 -, - 106 -, - 107 -, - 108 -, - 109 -, - 110 -, - 111 -
- 112 -, - 113 -, - 115 -, - 116 -, - 117 -, - 118 -, - 119 -, - 120 -, - 121 -, - 122 -, - 123 -, - 124 -, - 125 -, - 126 -, - 127 -
- 128 -, - 129 -, - 135 -

CuO-/Silica-Nanofasern- 29 -, - 51 -, - 60 -, - 91 -, - 92 -, 94, 98, 103, - 105 -, - 111 -

CuO-Dünnschicht.....- 77 -, - 78 -, - 89 -, - 108 -, - 127 -

CuO-Nanofasern.....- 50 -, - 62 -, - 65 -, - 75 -, - 82 -, 98, 100, 101, 102, - 104 -, - 106 -, - 108 -, - 109 -, - 127 -

CuO-Sputter-Schicht.....- 113 -

CuS.....- 4 -, - 5 -, - 6 -, - 12 -, - 16 -, - 17 -, - 18 -, - 29 -, - 39 -, - 41 -, - 43 -, - 44 -, - 45 -, - 60 -, - 75 -, - 77 -, - 78 -, - 82 -, - 86 -
- 89 -, 94, 95, 96, 98, 100, 101, 102, 103, - 105 -, - 106 -, - 107 -, - 108 -, - 109 -, - 110 -, - 111 -, - 112 -, - 113 -, - 114 -
- 118 -, - 119 -, - 120 -, - 121 -, - 123 -, - 127 -

D

Datenanalyse - 53 -, - 60 -, - 61 -, - 62 -, - 63 -, - 64 -, - 65 -, - 66 -, - 67 -, - 68 -, - 69 -, - 70 -, - 71 -, - 72 -, - 73 -, - 74 -, - 85 -
- 101 -, - 102 -, - 105 -, - 107 -, - 108 -, - 109 -, - 111 -, - 112 -, - 113 -, - 127 -

Diffusion- 5 -, - 6 -, - 7 -, - 25 -, - 27 -, - 28 -, - 48 -, - 61 -, - 85 -, 94, 95, - 104 -, - 107 -, - 111 -, - 113 -, - 114 -, - 115 -, - 116 -
- 118 -, - 119 -, - 120 -

Dosimeter.....- 5 -, - 15 -, - 107 -

E

EDX.....- 4 -, - 5 -, - 18 -, - 53 -, - 61 -, - 63 -, - 75 -, - 81 -, - 82 -, - 84 -, - 85 -, 99, 101, 102, - 106 -, - 128 -

eingefroren.....- 77 -, - 84 -, - 85 -, - 86 -, - 88 -, 99, 100, - 108 -

Elektronen- 9 -, - 10 -, - 11 -, - 17 -, - 40 -, - 53 -, 100, - 104 -

Elektrospinning..... - 5 -, - 50 -, - 51 -, - 96 -, - 98 -
Exponent - 23 -, - 25 -, - 26 -, - 50 -, - 109 -, - 110 -

F

Ferminiveau..... - 9 -, - 44 -
Feuchte..... - 17 -, - 18 -, - 55 -, - 61 -, - 62 -, - 63 -, - 65 -, - 72 -, - 79 -, - 85 -, - 91 -, - 92 -, - 93 -, - 105 -

G

Gasdosimeter - 5 -, - 7 -, - 13 -, - 14 -, - 76 -, - 101 -, - 102 -, - 126 -, - 135 -
Gasdosis - 13 -, - 76 -, - 101 -
Gaskonzentration - 17 -, - 26 -, - 46 -, - 76 -, - 80 -, - 93 -, - 96 -, - 99 -, - 101 -, - 103 -, - 113 -, - 127 -
Gassensor - 6 -, - 13 -, - 26 -, - 115 -, - 118 -, - 127 -

H

H₂S..... - 4 -, - 5 -, - 6 -, - **7** -, - 8 -, - 12 -, - 16 -, - 17 -, - 18 -, - 28 -, - 30 -, - 46 -, - 51 -, - 60 -, - 61 -, - 62 -, - 63 -, - 64 -, - 65 -
- 68 -, - 72 -, - 75 -, - 76 -, - 77 -, - 79 -, - 80 -, - 81 -, - 82 -, - 83 -, - 84 -, - 85 -, - 86 -, - 88 -, - 89 -, - 90 -, - 91 -, - 92 -
- 93 -, - 94 -, - 95 -, - 96 -, - 97 -, - 100 -, - 101 -, - 102 -, - 104 -, - 105 -, - 106 -, - 107 -, - 108 -, - 111 -, - 112 -, - 113 -
- 114 -, - 115 -, - 116 -, - 117 -, - 118 -, - 121 -, - 122 -, - 123 -, - 126 -, - 127 -, - 128 -, - 129 -, - 134 -
Halbleitergassensorik - 6 -, - 7 -, - 9 -, - 12 -

K

Kation - 9 -
Keithley - 55 -, - 56 -, - 65 -, - 72 -
Konzentration..... - 9 -, - 12 -, - 15 -, - 19 -, - 20 -, - 22 -, - 23 -, - 27 -, - 39 -, - 46 -, - 62 -, - 75 -, - 76 -, - 79 -, - 81 -, - 84 -, - 88 -
- 91 -, - 96 -, - 113 -, - 127 -, - 128 -
Korngrenzen - 9 -
Kristallvolumen - 7 -, - 9 -
Kupfer..... - 5 -, - 6 -, - 7 -, - 8 -, - 12 -, - 17 -, - 18 -, - 27 -, - 28 -, - 29 -, - 30 -, - 31 -, - 33 -, - 34 -, - 37 -, - 39 -, - 41 -, - 42 -, - 43 -
- 49 -, - 50 -, - 85 -, - 86 -, - 96, 102, - 105 -, - 106 -, - 107 -, - 112 -, - 117 -, - 121 -, - 126 -, - 128 -, - 129 -
Kupferoxid-Schichten - 55 -, - 57 -, - 97 -
Kupferoxid-Sputter-Schichten..... - 48 -, - 60 -, - 61 -, - 65 -, - 82 -, - 86 -, - 87 -, - 89 -, - 90 -, - 94, - 97 -, - 100 -, - 103 -, - 104 -
- 107 -, - 108 -, - 110 -, - 113 -, - 128 -

L

Ladungsträgerkonzentration - 32 -, - 33 -, - 35 -, - 37 -, - 40 -, - 42 -, - 44 -, - 48 -, - 98, 103, - 104 -, - 126 -, - 127 -
Leitungsband - 9 -, - 10 -, - 33 -, - 44 -
Leitwert..... - 5 -, - 17 -, - 23 -, - 40 -, - 45 -, - 56 -, - 62 -, - 63 -, - 64 -, - 65 -, - 68 -, - 70 -, - 72 -, - 75 -, - 76 -, - 80 -, - 84 -, - 88 -
- 91 -, - 92 -, - 94 -, - 95 -, - 96 -, - 99 -, - 100 -, - 101 -, - 102 -, - 103 -, - 104 -, - 105 -, - 107 -, - 109 -, - 112 -, - 113 -
- 114 -, - 127 -, - 128 -
Leitwertabfall - 12 -, - 100, - 104 -
Leitwertanstieg..... - 6 -, - 12 -, - 64 -, - 66 -, - 68 -, - 75 -, - 76 -, - 80 -, - 84 -, - 93 -, - 96, 100, 102, 103, - 104 -, - 105 -, - 112 -
Leitwertverlauf... - 24 -, - 60 -, - 62 -, - 63 -, - 65 -, - 66 -, - 68 -, - 70 -, - 72 -, - 75 -, - 76 -, - 80 -, - 85 -, - 91 -, - 92 -, - 99 -, - 100 -
- 107 -, - 113 -, - 114 -, - 126 -, - 127 -, - 128 -
Löcher..... - 9 -, - 11 -, - 22 -, - 37 -, - 39 -, - 44 -, - 58 -

M

MAK-Wert - 46 -
Mechanismen..... - 6 -, - 27 -, - 61 -, - 95, - 104 -, - 113 -, - 114 -, - 128 -
Messaufbau..... - 49 -, - 52 -, - 57 -, - 61 -, - 99, - 108 -, - 110 -, - 127 -
Messbox - 55 -, - 56 -, - 61 -, - 63 -, - 91 -, - 99, - 120 -, - 127 -

Messung..... - 5 -, - 13 -, - 15 -, - 26 -, - 35 -, - 49 -, - 51 -, - 56 -, - 62 -, - 63 -, - 68 -, - 70 -, - 72 -, - 75 -, - 76 -, - 79 -, - 80 -, - 82 -
- 84 -, - 85 -, - 91 -, - 92 -, - 93 -, - 97 -, - 98 -, - 99 -, - 101 -, - 103 -, - 113 -, - 128 -
Modell..... - 5 -, - 6 -, - 10 -, - 17 -, - 24 -, - 25 -, - 28 -, - 105 -, - 106 -, - 114 -, - 126 -

N

n-leitende - 8 -

O

Oberfläche... - 8 -, - 9 -, - 10 -, - 11 -, - 12 -, - 17 -, - 18 -, - 39 -, - 61 -, - 65 -, - 68 -, - 82 -, - 84 -, - 86 -, - 88 -, - 89 -, - 96 -, - 97 -
- 98 -, - 100 -, - 101 -, - 102 -, - 104 -, - 105 -, - 106 -, - 107 -, - 108 -, - 111 -, - 112 -, - 113 -, - 114 -, - 118 -, - 126 -
Oberflächenreaktionen - 7 -, - 16 -, - 64 -, - 65 -, 96, 100, - 104 -
Oxidation..... - 5 -, - 27 -, - 33 -, - 37 -, - 38 -, - 41 -, - 49 -, 96, 97, - 112 -, - 117 -, - 119 -, - 127 -

P

parabolische Ratengleichung - 7 -, - 27 -
Perkolation- 5 -, - 6 -, - 7 -, - 19 -, - 20 -, - 23 -, - 24 -, - 25 -, - 26 -, - 50 -, - 60 -, - 61 -, - 62 -, - 70 -, - 85 -, 94, 95, - 104 -, - 105 -
- 108 -, - 110 -, - 113 -, - 114 -, - 126 -, - 129 -
Perkolationsschwelle..... - 15 -, - 19 -, - 20 -, - 21 -, - 22 -, - 23 -, - 25 -, - 26 -, - 48 -, - 60 -, - 62 -, - 63 -, - 64 -, - 66 -, - 68 -, - 70 -
- 72 -, - 75 -, - 76 -, - 79 -, - 80 -, - 84 -, - 85 -, - 86 -, - 88 -, - 89 -, - 94 -, - 101 -, - 102 -, - 104 -, - 105 -, - 107 -, - 108 -
Plätze..... - 19 -, - 22 -, - 23 -, - 25 -, - 35 -, - 42 -, - 107 -, - 108 -, - 110 -, - 111 -
p-leitende - 8 -

Q

Quadratgitter - 19 -, - 24 -, - 106 -, - 108 -, - 122 -, - 126 -, - 128 -

R

Raman..... - 4 -, - 5 -, - 34 -, - 42 -, - 45 -, - 53 -, - 61 -, - 63 -, - 75 -, - 78 -, - 89 -, 97, - 117 -, - 120 -, - 121 -, - 124 -, - 127 -
Reaktionsgleichung - 16 -, - 17 -, - 18 -, - 37 -, - 100 -
Regeneration - 13 -, - 14 -, - 18 -, - 50 -, - 51 -, - 85 -, - 88 -, 96, 98, 102, 103, - 104 -, - 128 -
rekombinieren..... - 11 -, - 17 -, 100, - 104 -
REM..... - 5 -, - 50 -, - 51 -, - 53 -, - 61 -, - 81 -, - 85 -, - 88 -, - 89 -, - 90 -, 98, - 104 -, - 111 -, - 127 -, - 128 -

S

Sauerstoff - 9 -, - 10 -, - 11 -, - 12 -, - 17 -, - 36 -, - 48 -, - 82 -, 96, 100, - 104 -, - 105 -, - 126 -
Schwefel.. - 18 -, - 27 -, - 28 -, - 39 -, - 42 -, - 43 -, - 44 -, - 45 -, - 53 -, - 60 -, - 75 -, - 81 -, - 82 -, - 84 -, - 85 -, - 86 -, - 87 -, - 96 -
- 101 -, - 102 -, - 106 -, - 107 -, - 111 -, - 113 -, - 126 -, - 128 -, - 129 -
Selektivität..... - 8 -, - 12 -
Sensitivität..... - 8 -, - 12 -, - 16 -, - 26 -, - 126 -
Sensorblock - 52 -, - 55 -, - 58 -, - 61 -, 99, - 127 -
Sensoren..... - 6 -, - 8 -, - 11 -, - 12 -, - 13 -, - 26 -, - 37 -, - 102 -
Silica-Nanofasern - 5 -, - 29 -, - 51 -, - 60 -, - 91 -, - 92 -, 94, 96, 98, 102, 103, - 105 -, - 111 -, - 128 -
Site-Perkolation - 19 -, - 20 -
Sputterdeposition - 5 -, - 33 -, - 35 -, - 37 -, - 39 -, - 96 -, - 97 -
Steigung..... - 14 -, - 22 -, - 23 -, - 25 -, - 63 -, - 64 -, - 66 -, - 68 -, - 70 -, - 72 -, - 73 -, - 85 -, 102, - 109 -, - 110 -, - 111 -, - 112 -
- 126 -
Stöchiometrie..... - 9 -, - 17 -, - 39 -, - 40 -, - 48 -, - 65 -, - 82 -, 98, 100, 103, - 105 -, - 108 -

T

ToF-SIMS - 4 -, - 5 -, - 53 -, - 61 -, - 82 -, - 83 -, - 84 -, 98, 102, - 107 -, - 108 -, - 112 -, - 128 -

U

Überlagerung - 6 -, - 85 -, 95, - 104 -, - 110 -, - 113 -

V

Valenzband - 9 -, - 11 -, - 33 -

Verarmungsrandschicht - 9 -, - 10 -, - 126 -

W

Wahrscheinlichkeit - 19 -, - 20 -, - 21 -, - 126 -

X

XPS - 4 -, - 5 -, - 41 -, - 53 -, - 61 -, - 86 -, - 87 -, 96, 98, 100, 101, - 104 -, - 108 -, - 116 -, - 117 -, - 128 -, - 129 -

Danksagung

Mein Dank gilt...

- ... in besonderem Maße Prof. Dr. Claus-Dieter Kohl für die Möglichkeit diese Dissertation anzufertigen, für die Betreuung und Unterstützung bei zahlreichen Projekten und für die vielen anregenden Diskussionen und Gespräche, welche maßgeblich zu den Ergebnissen dieser Arbeit beigetragen haben.
- ... Prof. Dr. Bernd Smarsly für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die wertvollen Diskussionen, die Betreuung bei dieser Arbeit und die Übernahme des Zweitgutachtens.
- ... PD Dr. Stefanie Russ für die Betreuung bei dieser Arbeit, die gute Zusammenarbeit in Forschungsprojekten und die vielen anregenden Diskussionen.
- ... Prof. Dr. Andreas Schütze für den Austausch auf Konferenzen und der Bereitschaft als Prüfer zur Verfügung zu stehen.

- ... meinen Arbeitsgruppen für die freundschaftliche Atmosphäre, die gute Zusammenarbeit und Unterstützung bei allen Projekten der vergangenen Jahre. Aber auch die zahlreichen Gespräche, Diskussionen und die schöne Zeit bei den abwechslungsreichen Freizeitaktivitäten. Besonders danken möchte ich hier Alexander Weiß, Christoph Wehrenfennig, Christoph Weidmann, Daniel Meixner, Giuliana Beck, Marco Bauer und Pascal Vöpel.
- ... Thorsten Wagner und seiner Arbeitsgruppe für die gute Zusammenarbeit bei unterschiedlichsten Projekten, die Vielzahl anregender Diskussionen und die schöne Zeit auf Konferenzen und Treffen.
- ... Tilman Sauerwald und Julia Dräger für die wertvollen Diskussionen und die Zusammenarbeit bei den Veröffentlichungen.
- ... Jean-Mathieu Teissier für die Zusammenarbeit bei der Veröffentlichung [Hen 14-2].
- ... Alexandra Gabriel und Gwyneth Schulz für das angenehme Arbeitsklima und die Unterstützung bei den verwaltungstechnischen und organisatorischen Angelegenheiten.
- ... Thomas Wasem, den elektronischen und den mechanischen Werkstätten der Physik und Chemie für die Herstellung aller Messaufbauten und die ständige Versorgung mit Kleinteilen.
- ... Prof. Dr. Bruno Meyer und seiner Arbeitsgruppe für die gute Zusammenarbeit, die hilfreichen Diskussionen, sowie die Herstellung und Charakterisierung von Kupferoxidproben für meine Arbeit. Besonders danken möchte ich hier Daniel Reppin, Philip Hering und Benedikt Kramm.
- ... Prof. Dr. Jürgen Janek und seiner Arbeitsgruppe für die gute Zusammenarbeit, die Unterstützung bei der Analyse meiner Proben und der Interpretation der Ergebnisse. Besonders danken möchte ich hier Hauke Metelmann, Klaus Peppler und Markus Rohnke.
- ... Prof. Dr. Herbert Over für die hilfreiche Diskussion über die Reaktionen von H_2S mit Kupferoxiden.

- ... Prof. Dr. Michael Schöning und seiner Arbeitsgruppe für die gute Zusammenarbeit im Bereich der Gassensorik, den stetigen Austausch und die schöne Zeit auf Konferenzen und Treffen. Besonders danken möchte ich hier Christina Huck, Jan Oberländer, Patrik Kirchner und Steffen Reisert.
- ... Prof. Dr. Ralf Moos und seiner Arbeitsgruppe für die vielen anregenden Diskussion über Gasdosimeter, den stetigen Austausch von Ergebnissen und die schöne Zeit auf Konferenzen und Treffen. Besonders danken möchte ich hier Andrea Groß, Isabella Marr und Peter Fremerey.
- ... Prof. Dr. Andreas Greiner und Michael Bognitzki für die Herstellung des CuO-Nanofaser-Rohmaterials.
- ... der Deutschen Forschungsgesellschaft für die finanzielle Förderung der Forschungsarbeiten auf denen diese Dissertation basiert (KO 719/9-1 und RU 854/2-1, sowie KO 719/13-1 und WA 2977/3-1).
- ... meinen Kommilitonen für die freundschaftliche Atmosphäre und die Unterstützung während des gesamten Studiums. Besonders danken möchte ich hier Eric und Marco.
- ... meinen Freunden Christina + Simeon, Franziska, Jana + Emil, Jens, Mike + Sabine, Stefan und Stephanie für die stetige Unterstützung, sowie meinen Vereinskollegen für die angenehme Freizeitgestaltung.

Abschließend möchte ich mich noch bei meiner Familie, für die Unterstützung während des gesamten Studiums, bedanken.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern.

Versicherung

Hiermit versichere ich, die vorgelegte Thesis selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt zu haben, die ich in der Thesis 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. Bei den von mir durchgeführten und in der Thesis erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten. Gemäß § 25 Abs. 6 der Allgemeinen Bestimmungen für modularisierte Studiengänge dulde ich eine Überprüfung der Thesis mittels Anti-Plagiatssoftware.

Gießen, den 20.11.2014

Jörg Hennemann