

H₂S-Dosimeter mit einstellbarer Schaltschwelle auf Basis von Kupferoxid Halbleiterschichten

Christoph Seitz¹, Giuliana Beck¹, Jörg Hennemann¹, Christian Kandzia², Philipp Hering², Angelika Polity², Andrej Paul³, Thorsten Wagner³, Stefanie Russ⁴ und Bernd Smarsly¹

¹Justus-Liebig-Universität Gießen, Physikalisch Chemisches Institut, Heinrich-Buff-Ring 17, 35392 Gießen, Tel.: 0049-641-34590, E-Mail: Bernd.Smarsly@phys.chemie.uni-giessen.de

²Justus-Liebig-Universität Gießen, Institut für Angewandte Physik, Heinrich-Buff-Ring 16, 35392 Gießen

³Universität Paderborn, Naturwissenschaftliche Fakultät, Department Chemie, Warburger Straße 100, 33098 Paderborn

⁴Freie Universität Berlin, Fachbereich Physik, Arnimallee 14, 14195 Berlin

Zusammenfassung

In verschiedenen technischen Prozessen, wie z.B. der Herstellung von Biogas, stellt H₂S ein toxisches und korrosiv wirkendes Störgas dar. Für die Regelung dieser Prozesse und zum persönlichen Schutz der Arbeiter besteht aus diesem Grund ein Bedarf an spezifischen und günstigen Sensoren.

Kupfer(II)oxid (CuO) ist ein vielversprechendes Material zur Detektion von H₂S, da es eine spezifische Reaktion, nämlich eine Phasenumwandlung zu Kupfersulfid (CuS), eingeht und dabei einen Sprung der Leitfähigkeit über mehrere Größenordnungen vollzieht. Auf dünnen CuO-Filmen führt dieses Verhalten zur Ausbildung von wachsenden CuS-Inseln, die ab einer bestimmten, umgesetzten Menge H₂S zu einem leitfähigen Pfad vernetzen; es kommt zur sogenannten Perkolation. Um auf Basis dieses Effekts Sensoren mit definiertem Verhalten herstellen zu können, ist die detaillierte Kenntnis des Vernetzungsprozesses der CuS-Inseln von den Filmparametern essentiell. In der vorliegenden Arbeit wurde aus diesem Grund untersucht, in wie fern die Schalteigenschaften der Filme durch Variation der Stöchiometrie des Kupferoxids und der Oberflächenstruktur beeinflusst werden können. Die Filme wurden mit Hilfe von RF-Magnetron-Sputtern mit veränderlichen Parametern hergestellt. Es wird gezeigt, dass eine Variation der Schaltschwelle bis zur Ausbildung des leitfähigen Pfades um den Faktor drei bei gleichem Gasangebot in der Messung möglich ist.

Keywords: H₂S-Dosimeter, Perkulations-Effekt, Gas-Sensorik, Schwefelwasserstoff, Kupferoxid

Einleitung

Schwefelwasserstoff entsteht beispielsweise als Nebenprodukt in Biogasanlagen und stellt für Menschen als auch für Maschinen eine zentrale Gefahr dar. Auf den Menschen wirkt es stark toxisch, so dass bereits kleinste Mengen (10 ppm) ausreichen, um die Augen zu reizen (MAK-Wert: 5 ppm). Besondere Gefahr geht aber von höheren Konzentrationen (150 ppm) aus, da die Geruchsrezeptoren betäubt werden und der typische Geruch nach faulen Eiern nicht mehr wahrgenommen wird.^[1-3]

Auf Maschinen hat es eine korrosive Wirkung, wodurch der Verschleiß stark erhöht wird. Um diesen Problemen vorzubeugen, werden bereits Filter, wie Aktivkohle, in die Apparaturen eingebaut, welche nach definierten Zeitabschnitten getauscht werden müssen. Dies hat hohe Wartungskosten vieler Biogasanlagen zur Folge, deren Energieerzeugung idealerweise autark läuft. Es

werden große Mengen Aktivkohle benötigt, um den entstehenden Schwefelwasserstoff aus dem Biogas zu filtern. Somit bieten zuverlässig arbeitende H₂S-Sensoren eine Möglichkeit die Filter effizienter zu nutzen und dadurch Kosten einzusparen.^[1,2]

Die Genauigkeit und Langlebigkeit der Sensoren stellt momentan eine große Herausforderung dar. Da H₂S und auch die Reaktionsprodukte stark korrosiv sind und mit vielen Maschinenteilen reagieren, sind die Anforderungen an die Beständigkeit des Sensors sehr hoch.

In Biogas-Anlagen liegt ein Gemisch verschiedenster Gase vor, wovon H₂S nur einen geringen Teil ausmacht. Daraus folgt, dass ein möglicher Sensor zwar auf das zu detektierende H₂S reagieren muss, aber von anderen (erwünschten) Prozessgasen, wie Methan, nicht beeinflusst werden darf.

Kupferoxid (CuO) bildet hier ein herausragendes Beispiel. In vorangegangenen

Arbeiten konnte gezeigt werden, dass das Ansprechverhalten von CuO-Sensoren durch die Änderung der Struktur beeinflusst werden kann.^[4] Durch Elektrosponnen von CuO-Nanofasern wurde gezeigt, dass die resultierende, erhöhte Oberfläche in einem deutlicheren Signal resultiert, welches auf sehr geringe Gas-Dosen reagiert. In dieser Arbeit soll untersucht werden, wie verschiedene Oberflächen-Morphologien von Dünnschichten durch Variation der Sputter-Parameter eingestellt werden können. Des Weiteren soll untersucht werden, wie sich diese Änderung der Morphologie auf das Sensorverhalten einer CuO-Dünnschicht auswirkt.

Kupferoxid als H₂S-Sensor

Kupferoxid bietet sich vor allem deswegen als Sensor an, weil es geringe Rohstoffkosten, hohe Verfügbarkeit und einfache Prozessierbarkeit vereint. Zudem reagiert CuO bereits bei moderaten Temperaturen (160-200 °C) spezifisch auf H₂S. Mit der Umwandlung von CuO zu Kupfersulfid (CuS) geht eine Änderung der Materialeigenschaften einher. Im Vergleich zu halbleitenden CuO ist CuS nahezu metallisch leitfähig. Dies kann in der Sensor-Anwendung ausgenutzt werden, indem der Leitwert des Materials ausgelesen wird. Im Gegensatz zu vielen Sensoren, die auf Gasadsorption auf der Oberfläche von Halbleitern beruhen, wird CuO selbst umgewandelt. Die Bildung von CuS kann demnach nur in Reaktion mit einer schwefelhaltigen Quelle geschehen, wodurch die Wahrscheinlichkeit sinkt, dass der Sensor auch auf andere Gase reagiert. Durch die Reaktion wirkt die Schicht akkumulierend, so dass es als Dosimeter eingesetzt werden kann. Die Leitfähigkeit steigt erst an, nachdem eine gewisse Menge an CuO zu CuS umgesetzt wurde. So wird die absolute Menge H₂S über einen gewissen Zeitraum detektiert.^[4,5]

Nachdem ein leitfähiger Pfad ausgebildet wurde (siehe Perkolations-Effekt), steigt der Leitwert zuerst stark an und ändert sich danach nur geringfügig, was ein genaues Auslesen einer bestimmten Dosis ermöglicht.^[6] Um den Sensor wieder in den Ausgangszustand zu überführen, muss die Sensortemperatur auf 350 °C erhöht werden, wobei CuS mit Sauerstoff oder Wasser aus der Luft zu CuO und SO₂ reagiert. Danach befindet sich der CuO-Sensor wieder im Ausgangszustand und kann über mehrere Zyklen betrieben werden. Durch Bestimmung der Auslösezeit kann eine zeitlich gemittelte Konzentration bestimmt werden.

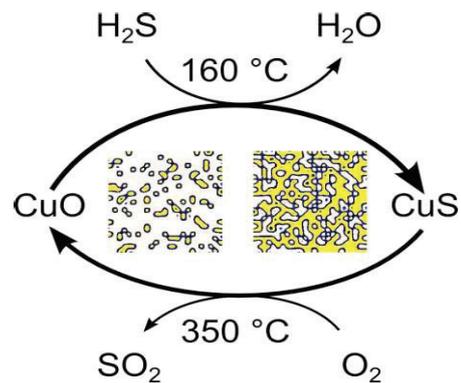


Abbildung 1: Schema eines CuO-Sensorzyklus und entsprechende Leitwertsänderung (σ).^[7]

Der Perkolations-Effekt

Um zu verstehen, wieso der Sensor nach einer gewissen Zeit bzw. nach einer spezifischen Dosis einen Leitwertsprung aufweist, soll die zugrundeliegende Theorie etwas näher betrachtet werden.^[8-10] Die Perkolations-theorie untersucht den Phasenübergang, der entsteht wenn zwei verschiedene Materialien (hier: halbleitendes CuO und metallisch leitendes CuS) zufällig auf die Gitterpunkte einer Oberfläche verteilt werden („Punktperkolation“ im Gegensatz zur „Bindungsperkolation“, bei der nicht die Gitterplätze sondern die Bindungen besetzt werden). Ist die Konzentration an CuS gering, so bilden sich zwar größere und kleinere CuS-„Inseln“ (Cluster), aber kein durchgängiger CuS-Pfad zwischen zwei gegenüberliegenden Seiten der Oberfläche (siehe Abbildung 2 zweites Bild von links). In diesem Fall weist das System eine geringe Leitfähigkeit auf, da sie maßgeblich durch die CuO-Bindungen bestimmt ist. Dies ändert sich sprunghaft, wenn die Konzentration von CuS die sogenannte „kritische Konzentration“ erreicht (bzw. übersteigt), ab der sich im statistischen Mittel erstmalig ein durchgängiger CuS-Pfad bildet. Diesen Übergang bezeichnet man als „Perkolationsübergang“.

In unserem Fall ist die Verbindung zwischen zwei Gitterpunkten entweder gut (CuS - CuS), oder schwach leitfähig (CuO - CuO und CuS - CuO). Zu Beginn der Messung besteht die Oberfläche vollständig aus CuO, welches im Laufe der Zeit kontinuierlich mit H₂S zu CuS reagiert, wobei mit dem Anteil der CuS-Körner auch der Anteil der gut leitenden Bindungen steigt.

Damit steigt auch die Länge der durchgängigen CuS-Pfade bis der oben beschriebene Perkolationsübergang erreicht ist. Die kritische Konzentration hängt von der Gittersymmetrie ab und ist für die verschiedenen Gitter (numerisch oder analytisch) bekannt und liegt z.B. im Quadratgitter bei ca. 59.3% Anteil gut leitender Körner. Ist dieser Übergang erreicht, so ist dies an einem sprunghaften Anstieg der Gesamtleitfähigkeit zu erkennen. Dieser

Sprung lässt sich mit einfachen elektronischen Schaltungen gezielt auslesen und dient als Messsignal.

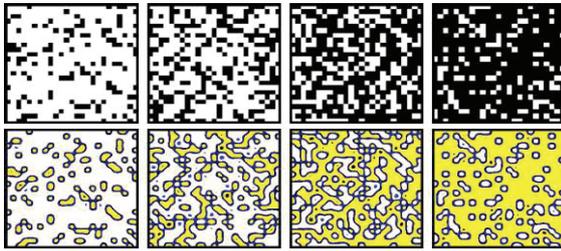


Abbildung 2: **Oben:** Platzperkolations-Modell auf dem Quadratgitter. Von links nach rechts: 20%, 40%, 59% und 80% leitfähige Punkte auf der Oberfläche. Weiße Bereiche sind elektrisch isolierend, schwarze elektrisch leitfähig. **Unten:** Daraus resultierende Leitungspfade (gelb).

Leitwertverlauf

In Abbildung 3 ist exemplarisch eine Umsetzung von CuO mit H₂S dargestellt, um die einzelnen Phasen der Messung zu beschreiben.

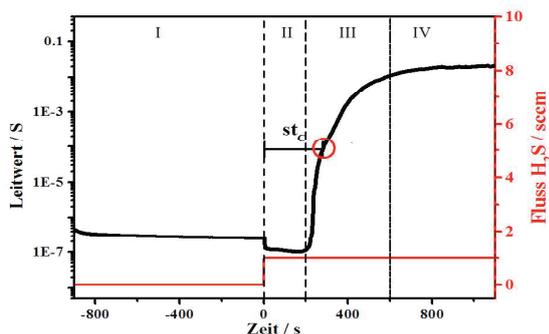


Abbildung 3: Experimenteller Messkurvenverlauf einer CuO-Schicht während der Aufnahme von H₂S.^[11]

Im ersten Abschnitt (I) wird der Sensor nur auf die Zieltemperatur geheizt, aber noch kein H₂S angeboten. Dieser, als Einlaufzeit bezeichnete, Abschnitt dient zum Angleich des Sensors an die Atmosphäre bei der Messtemperatur. Der Sensor befindet sich bereits im Gasstrom einer kontrollierten Atmosphäre mit definierter relativer Luftfeuchtigkeit. Es finden Oberflächen-Reaktionen und Aufheizung der Schicht statt, die beide den Leitwert der Schicht beeinflussen. Nach 900 s hat sich ein konstanter Leitwert eingestellt und dem Gasstrom wird das Testgas beigemischt. Im zweiten Abschnitt (II) ist zuerst ein weiteres Absinken des Leitwerts zu beobachten, was auf Oberflächenreaktionen mit dem H₂S und den Angleich des Sensors an die neue Atmosphäre zurückzuführen ist. Bei diesem Plateau findet die akkumulierende Reaktion von CuO mit H₂S statt. Wie durch die Perkolations-theorie beschrieben, ist zuerst

keine Veränderung des Leitwerts messbar, da sich hier nur vereinzelte CuS-Inseln bilden. In Abschnitt (III) ist dann ein starker Sprung zu beobachten, der durch das Erreichen der Perkolations-schwelle verursacht wird. Diese Schwelle liegt häufig bei einem Leitwert von ca. 10⁻⁴ S, wo sich bei vielen Messungen ein Wendepunkt in der Leitwertskurve feststellen lässt.^[11]

Im letzten Bereich (IV) geht das perkolationsbestimmte Leitwertverhalten in einen diffusionsbestimmten Prozess über. In diesem Abschnitt ist der leitfähige Pfad bereits vorhanden und wird im Querschnitt vergrößert, indem die CuS-Schicht anwächst.^[12]

Experimentalteil

Die CuO-Schichten in dieser Arbeit wurden, mit Ausnahme der Untersuchung der thermischen Behandlung, durch RF-Magnetron-Sputtern hergestellt.^[13] Als Target diente elementares Kupfer, die Atmosphäre bestand aus Argon mit Sauerstoff als Reaktivgas. Bei den Substraten handelte es sich um Objektglaträger der Firma Roth. Die Anlage wies einen Basisdruck von 3,7·10⁻⁷ mbar und einen Arbeitsdruck von 4,8·10⁻³ mbar auf. Die Schichten wurden mit einer Leistung von 75 W gesputtert, wobei der Argonfluss bei 35 sccm und die Reaktionsgastemperatur auf 650 °C gehalten wurde. Die Zusammensetzung des Kupferoxides wurde durch den angelegten Sauerstofffluss eingestellt. Dieser betrug 3,9 sccm für Cu₂O, 5,1 sccm für Cu₄O₃ und 6,3 sccm für CuO. Es wurden jeweils Schichtdicken von 1 µm erstellt. Durch Variation des Wasserstoff-Flusses konnte die Rauigkeit der Schicht beeinflusst werden.

Für die Untersuchung des Einflusses der thermischen Behandlung wurden 50 nm Kupfer unter Vakuum thermisch aufgedampft und dann unter Luftatmosphäre auf dem Widerstands-heizer im Dünn-schicht-Messaufbau (Abbildung 4 (3)) ausgeheizt. Die Profile der Heizspannung sind in Abbildung 4 dargestellt.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen wurden an einem Elektronenmikroskop vom Typ „Merlin“ der Firma Zeiss bei einer Beschleunigungs-spannung von 5 kV und einem Strom von 90 pA aufgenommen.

Für die gassensorischen Messungen wurde ein selbst entwickelter Messstand verwendet (siehe Abbildung 4). Hier dienen die vergoldeten Federkontaktstifte der elektrischen Kontaktierung, die Temperatur wurde mit Hilfe eines Widerstandsheizers eingestellt und mit einem Temperatursensor (Typ K) kontrolliert. Der Gasstrom wurde durch Massenflussregler kontrolliert, wobei eine relative Luftfeuchte von 30% und eine H₂S-Konzentration von 5 ppm eingestellt wurden. Die Proben wurden während der Messung konstant auf einer Temperatur von 160 °C gehalten.

Um Elektromigration zu unterdrücken, wurde der Widerstand im Sekundentakt für je 100 ms

mit 1 V gemessen, wodurch 90% der Zeit keine Spannung zwischen den Kontakten anlag.

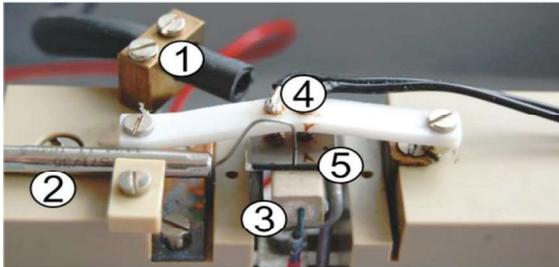


Abbildung 4: Dünnschicht Messaufbau.
1: Gaszuleitung, 2: Thermosensor,
3 Widerstands-Heizer,
4: Kontaktstifte und 5: Probe.

Ergebnisse und Diskussion

Durch den Sauerstoff-Fluss während des Sputterns wurde die Zusammensetzung des Kupferoxides variiert. Zuerst soll der Einfluss der Zusammensetzung auf das Sensorverhalten untersucht werden.

Im Vergleich der Rasterelektronenmikroskop-Bildern (Abbildung 5 a, c und e) fällt auf, dass die CuO-Schicht (a) sehr homogen wirkt, wogegen die beiden anderen Schichten(c und e) eine gewisse Maserung aufweisen, was auf eine höhere Rauigkeit der Oberfläche hindeutet. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die Schichten nach der H₂S-Messung stärker texturiert sind. Dies lässt sich auf die Volumenausdehnung bei der Umwandlung von CuO zu CuS zurückführen.

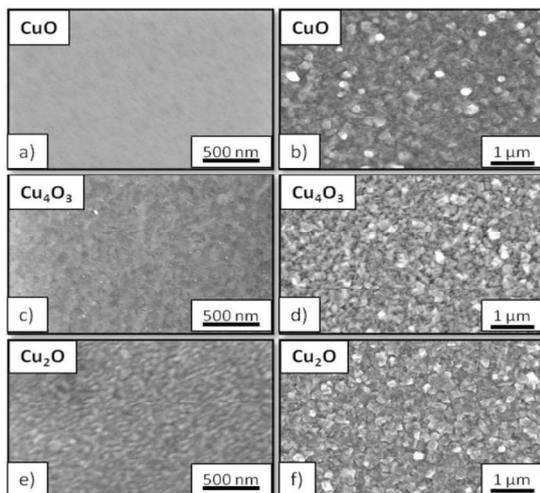


Abb. 67 REM-Aufnahme der Kupferoxid-Sputter-Schichten. links ((a), (c) und e) vor und rechts ((b), (d) und f)) nach dem H₂S-Gasangebot von 1 ppm für 5 Stunden; überarbeitet nach [Hen 14-1]

Abbildung 5: Rasterelektronenmikroskopie-Bilder von Kupferoxid-Schichten mit unterschiedlicher Zusammensetzung CuO (oben), Cu₄O₃(mitte) und Cu₂O (unten) vor der H₂S-Messung (links) und nachher (rechts).

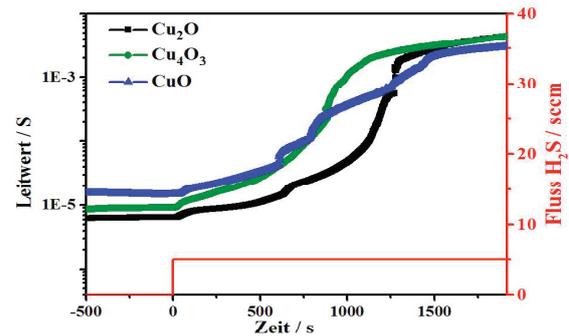


Abbildung 6: H₂S-Sensorverhalten von Kupferoxidschichten mit unterschiedlicher Zusammensetzung.

In Abbildung 6 ist das Sensorverhalten der unterschiedlichen Schichten dargestellt. CuO weist zu Beginn der Messung den höchsten Leitwert auf, aber auch der Sprung über die Schwelle von 10⁻⁴ S wird zuerst erreicht. Der Leitwert von Cu₄O₃ steigt kurz darauf an, obwohl beide dicht beieinander liegen. Cu₂O erreicht zuletzt die Perkolationschwelle. Betrachtet man diese Verbindungen, findet der Übergang zu leitfähigem CuS eher statt, wenn der Anteil von Sauerstoff in der Verbindung hoch ist. Daraus ist zu schließen, dass in Verbindungen mit niedrigerem Sauerstoffgehalt das Kupfer erst bei der Sensormessung oxidiert werden muss, bevor es sich zu CuS umwandelt. Dadurch verzögert sich die Umwandlung zu elektrisch leitfähigem CuS.

Als nächstes soll der Einfluss der Oberflächenstruktur auf das Schaltverhalten betrachtet werden.

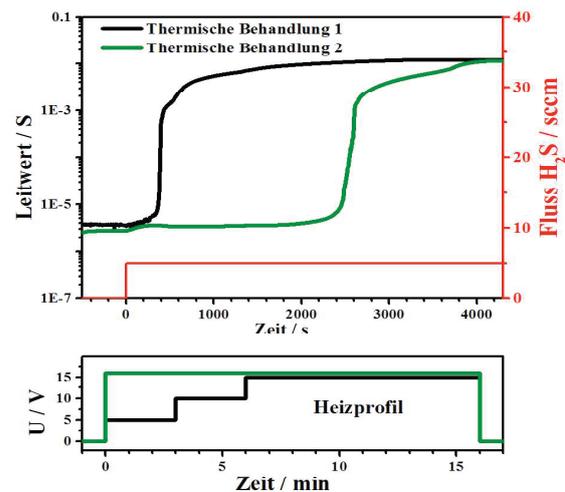


Abbildung 7: H₂S-Sensorverhalten von CuO-Schichten, die durch unterschiedliche thermische Behandlung von Kupfer hergestellt worden sind.^[14]

In Abbildung 7 sind H₂S-Messungen von CuO-Schichten dargestellt, die aus gleichen Kupferschichten mit unterschiedlichen

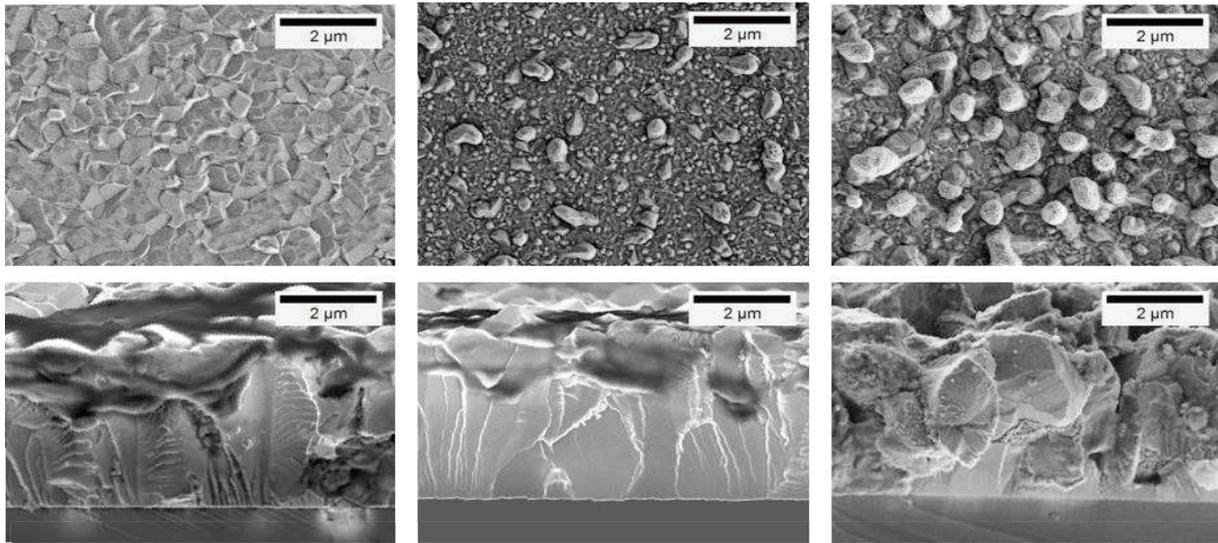


Abbildung 8: Rasterelektronen-Mikroskopie-Aufnahmen von Kupferoxid-Schichten hergestellt mit unterschiedlichen H_2 -Flüssen.

Temperaturprofilen hergestellt wurden. Durch die Ostwald-Reifung^[15] beeinflusst das Temperaturprofil die Größe der einzelnen Körner. Je länger die Schicht hohen Temperaturen ausgesetzt ist, desto mehr können die Körner anwachsen. Dieses Anwachsen hat zur Folge, dass die Körner aus der Oberfläche anwachsen können und damit die Oberflächenrauigkeit erhöhen. Durch diese Rauigkeit wird die Fläche erhöht, die mit dem Schwefelwasserstoff reagieren kann. Dieser erhöhte Umsatz zu CuS führt möglicherweise zu einem schnelleren Inselwachstum, wodurch die Schaltschwelle bereits früher erreicht wird. Allerdings werden die Leitungspfade durch die Rauigkeit stärker unterbrochen, was die Schaltschwelle in die andere Richtung verschieben kann.

Um den Einfluss der Rauigkeit genauer zu untersuchen, wurden CuO-Schichten mit unterschiedlicher Rauigkeit durch RF-Magnetron-Sputtern hergestellt. Durch die Variation des H_2 -Flusses kann die Rauigkeit der Schicht eingestellt werden.

In Abbildung 8 ist zu erkennen, dass die Oberflächen mit steigendem H_2 -Fluss immer facettenreicher werden. Während bei geringem Fluss die Oberfläche relativ glatt erscheint (Abbildung 8 links), sind auf den Schichten, die mit höherem Fluss hergestellt wurden, größere Körner zu erkennen. Der Querschnitt weist diese Tendenz auf, dass die Schichten, deponiert bei geringem Fluss, eine geringere Rauigkeit ausweisen als die bei größerem Fluss abgeschiedenen.

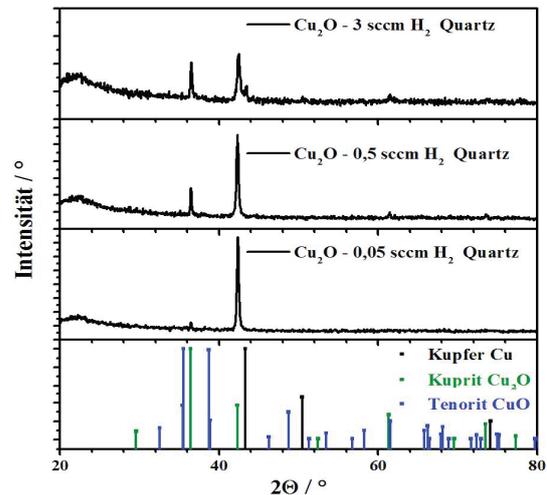


Abbildung 9: Röntgendiffraktogramme der Kupferoxidschichten hergestellt bei unterschiedlichen H_2 -Flüssen, 0,05, 0,5, 3 sccm auf Quartz-Substraten.

Die Röntgendiffraktion der Schichten (Abbildung 9) zeigt, dass alle signifikanten Reflexe den Referenzlagen von Cu_2O (blaue Balken) zugeordnet werden können. Des Weiteren ist zu beobachten, dass die relativen Intensitäten der Reflexe von der Referenz abweichen, woraus auf eine Vorzugsorientierung der Schicht geschlossen werden kann. Dies bedeutet, dass sich während des Schicht-Wachstums die Kristallite an dem Substrat ausrichten. Die kristalline Zusammensetzung gleicht sich stark, woraus folgt, dass mögliche Änderungen der sensorischen Eigenschaften auf strukturelle Veränderungen zurückzuführen sind.

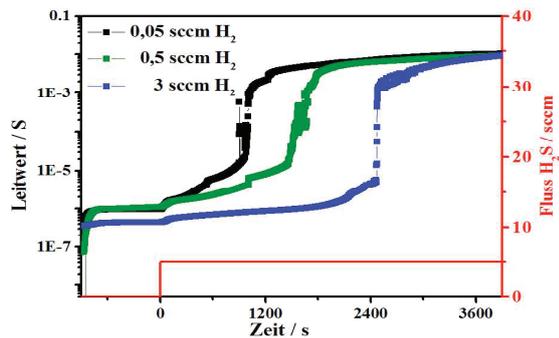


Abbildung 10: H_2S -Sensor-Messung der unterschiedlich hergestellten Cu_2O -Schichten.

Die H_2S -gassensorische Messung (Abbildung 10) zeigt den starken Einfluss der Oberflächenstruktur auf die Reaktion mit dem nachzuweisenden H_2S . Der Leitwert der bei 0,05 sccm H_2 -gesputterten Schicht steigt bereits nach 16 min an, wohingegen die bei 3 sccm gesputterte Schicht ca. 41 min benötigt, um die Perkolationschwelle zu erreichen. Da der Einfluss der Schichtzusammensetzung deutlich geringer ist als der beobachtete Effekt und zudem durch die Röntgenbeugung gezeigt wurde, dass die Zusammensetzung der Schichten sich nur geringfügig unterscheidet, kann davon ausgegangen werden, dass die Änderung der Schaltschwelle allein auf die Oberflächenstruktur zurückzuführen ist. Damit zeigt sich, dass die Schaltschwelle durch die Zusammensetzung des Sputter-Gases um einen Faktor drei verlängert werden kann.

Fazit und Ausblick

In dieser Arbeit wurden die gassensorischen Eigenschaften von Kupferoxid-Dünnschichten untersucht. Die Variation des Sauerstoff-Flusses während des Sputterns ermöglichte eine Kontrolle der Schichtzusammensetzung. Es konnte gezeigt werden, dass die Zusammensetzung einen geringen, messbaren Einfluss auf das Sensorverhalten der Schichten hatte. Im Kontrast dazu konnte gezeigt werden, dass die Oberflächenrauigkeit durch den H_2 -Fluss kontrolliert werden konnte und einen erheblichen Einfluss auf das Sensorverhalten hatte. Durch starke Erhöhung des Wasserstoff-Flusses und damit der Rauigkeit konnte die Schaltzeit um einen Faktor drei vergrößert werden. Dies ermöglichte eine spezifische Anpassung des Sensors an die entsprechenden Anforderungen. Aufbauend auf diese Arbeit ist zu untersuchen, ob diese Eigenschaften von Schichten auf Systeme übertragen werden können, die eine höhere Zyklenstabilität aufweisen. Dafür wären zum Beispiel nanostrukturierte Materialien, wie Nanofasern, von Interesse.

Literatur:

- [1] A. Wellinger, A. Lindberg, *UEA Bioenergy Task 24* **2000**, 3–20.
- [2] D. Schieder, P. Quicker, R. Schneider, H. Winter, S. Prectl, M. Faulstich, *Water Sci. Technol.* **2003**, 48, 209–212.
- [3] “GESTIS IFA,” can be found under <http://limitvalue.ifa.dguv.de>, **2016**.
- [4] J. Hennemann, T. Sauerwald, C.-D. Kohl, T. Wagner, M. Bognitzki, A. Greiner, *Phys. Status Solidi A* **2012**, 209, 911–916.
- [5] N. S. Ramgir, S. K. Ganapathi, M. Kaur, N. Datta, K. P. Muthe, D. K. Aswal, S. K. Gupta, J. V. Yakhmi, *Sensors Actuators, B Chem.* **2010**, 151, 90–96.
- [6] I. Marr, A. Groß, R. Moos, *J. Sensors Sens. Syst.* **2014**, 3, 29–46.
- [7] J. Hennemann, C.-D. Kohl, B. M. Smarsly, T. Sauerwald, J.-M. Teissier, S. Russ, T. Wagner, *Phys. Status Solidi* **2015**, 212, 1281–1288.
- [8] M. Ulrich, A. Bunde, C. D. Kohl, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85, 242–244.
- [9] J. Dräger, S. Russ, T. Sauerwald, C.-D. D. Kohl, A. Bunde, *J. Appl. Phys.* **2013**, 113, 223701.
- [10] T. Sauerwald, S. Russ, *Gas Sens. Fundam.* **2013**, DOI 10.1007/5346.
- [11] J. Hennemann, C.-D. Kohl, B. M. Smarsly, H. Metelmann, M. Rohnke, J. Janek, D. Reppin, B. K. Meyer, S. Russ, T. Wagner, *Sensors Actuators B Chem.* **2015**, 1–10.
- [12] J. Hennemann, Perkolations-effekte in Kupferoxiden, Justus-Liebig-Universität Gießen, **2014**.
- [13] B. K. Meyer, A. Polity, D. Reppin, M. Becker, P. Hering, P. J. Klar, T. Sander, C. Reindl, J. Benz, M. Eickhoff, et al., *Phys. Status Solidi* **2012**, 249, 1–23.
- [14] J. Hennemann, T. Sauerwald, T. Wagner, C. Kohl, *AHMT* **2012**.
- [15] W. Ostwald, *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1897**, 22, 289.