



Universität
Bremen

**UHV-Studien zur chemischen Kontrolle
der Elektronenstrahl-induzierten Abscheidung
von Silber und Eisen**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

– Dr. rer. nat. –

Vorgelegt dem Promotionsausschuss des Fachbereichs 2

Chemie/Biologie der Universität Bremen

von

Petra Martinović

Bremen, 2023

Gutachter:

Frau Prof. Dr. Petra Swiderek

Frau Prof. Dr. Dr. (h.c.) Anjana Devi

Datum des Prüfungskolloquiums: 03.11.2023

Versicherung an Eides Statt

Ich, Petra Martinović, versichere an Eides Statt durch meine Unterschrift, dass ich die vorstehende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe angefertigt und alle Stellen, die ich wörtlich dem Sinne nach aus Veröffentlichungen entnommen habe, als solche kenntlich gemacht habe, mich auch keiner anderen als der angegebenen Literatur oder sonstiger Hilfsmittel bedient habe.

Ich versichere an Eides Statt, dass ich die vorgenannten Angaben nach bestem Wissen und Gewissen gemacht habe und dass die Angaben der Wahrheit entsprechen und ich nichts verschwiegen habe.

Die Strafbarkeit einer falschen eidesstattlichen Versicherung ist mir bekannt, namentlich die Strafandrohung gemäß § 156 StGB bis zu drei Jahren Freiheitsstrafe oder Geldstrafe bei vorsätzlicher Begehung der Tat bzw. gemäß § 161 Abs. 1 StGB bis zu einem Jahr Freiheitsstrafe oder Geldstrafe bei fahrlässiger Begehung.

Ort, Datum, Unterschrift

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei allen bedanken, die mich während meiner Promotionszeit begleitet und unterstützt haben.

Hierbei möchte ich an erster Stelle Prof. Dr. Petra Swiderek danken, die mir die Promotion in Ihrer Arbeitsgruppe ermöglicht hat und die mich zu jedem Zeitpunkt ausgezeichnet betreut hat. Für die Unterstützung, die Hilfsbereitschaft und die konstruktive Kritik bin ich sehr dankbar.

Außerdem danke ich der gesamten Arbeitsgruppe, allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern, für die schöne Zeit und die angenehme Arbeitsatmosphäre, die vielen konstruktiven, ermutigenden, aber auch lustigen Gespräche.

Dabei möchte ich insbesondere PD. Dr. Jan Bredehöft danken, der mich bei technischen Problemen und Fragen zu den UHV-Anlagen stets unterstützt und mir geholfen hat. Danke auch an alle Mit-Doktoranden und Studenten, mit denen ich zusammenarbeiten und publizieren durfte, insbesondere danke ich Dr. Kai Ahlenhoff, Aleksandra Butrymowicz, Selma Sarigül, Hannah Boeckers und Lars Barnewitz. Ein besonderer Dank gilt außerdem Dr. Markus Rohdenburg, der mich schon während meiner Masterarbeit exzellent betreut hat und mich vor allem am Anfang meiner Promotionszeit sehr unterstützt hat. Aus dieser Zusammenarbeit ergaben sich in der gemeinsamen Zeit insgesamt vier Publikationen.

Mein spezieller Dank geht an unsere Technikerin und Sekretärin Vera Suling, die mich bei organisatorischen Dingen unterstützt hat. Vielmehr möchte ich mich aber für ihr offenes Ohr, ihre Hilfsbereitschaft und für all die Gespräche und Diskussionen bedanken, die meinen Arbeitsalltag bereichert und erleichtert haben. Zusammen mit Dr. Tobias Borrmann, dem ich an dieser Stelle auch ganz herzlich danken möchte, und Dr. Markus Rohdenburg blieb kein Spielzug unseres geliebten grün-weißen Vereins unbesprochen.

Bedanken möchte ich mich auch bei unserer Technikerin Tina Zock, die mir bei Fragen und Problemen stets geholfen hat und die mit ihren Kollegen aus dem Ausbildungszentrum immer für eine fröhliche und motivierende Stimmung gesorgt hat. Dafür möchte ich mich bei euch allen bedanken.

Zu guter Letzt geht mein Dank vor allem an meine Familie und meine Freunde, die mich in dieser Zeit begleitet und immer wieder motiviert und bestärkt haben.

In dieser Dissertation sind folgende wissenschaftliche Publikationen enthalten:

Publikation I:

Coordination and organometallic precursors of group 10 and 11: Focused electron beam induced deposition of metals and insight gained from chemical vapour deposition, atomic layer deposition, and fundamental surface and gas phase studies

I. Utke, P. Swiderek, K. Höflich, K. Madajska, J. Jurczyk, P. Martinović, I.B. Szymańska

Coordination Chemistry Reviews **2022**, 458, 213851.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854521000850>

Publikation II:

Electron-Induced Decomposition of Different Silver(I) Complexes: Implications for the Design of Precursors for Focused Electron Beam Induced Deposition

P. Martinović, M. Rohdenburg, A. Butrymowicz, S. Sarigül, P. Huth, R. Denecke, I. B. Szymańska, P. Swiderek

Nanomaterials **2022**, 12, 1687.

<https://www.mdpi.com/2079-4991/12/10/1687>

Publikation III:

Controlling electron beam induced deposition of iron from Fe(CO)₅: Inhibition of autocatalytic growth by NH₃ and reactivation by electron irradiation

P. Martinović, L. Barnewitz, M. Rohdenburg, P. Swiderek

Journal of Vacuum Science and Technology A **2023**, 41, 033207.

<https://pubs.aip.org/avs/jva/article-abstract/41/3/033207/2878596/Controlling-electron-beam-induced-deposition-of?redirectedFrom=fulltext>

Darlegung des eigenen Anteils an den Publikationen

Publikation I: “Coordination and organometallic precursors of group 10 and 11: Focused electron beam induced deposition of metals and insight gained from chemical vapour deposition, atomic layer deposition, and fundamental surface and gas phase studies”

Eigenanteil in % am gesamten Arbeitsaufwand (bis zu 100% für jede einzelne der folgenden Kategorien):

Experimentelles Konzept und Design: *

Durchführung der Experimente und/oder Generieren von (experimentellen) Daten: *

Datenanalyse und -interpretation: *

Erstellen der Abbildungen und Tabellen der Abschnitte zu UHV-Studien^{**}: ca. 95%

Verfassen der Abschnitte zu UHV-Studien^{**} des Manuskripts: ca. 50 %

* Nicht zutreffend, da es sich um einen Review-Artikel handelt.

** Abschnitte zu UHV-Studien umfassen ca. 10% des Artikels.

Publikation II: “Electron-Induced Decomposition of Different Silver(I) Complexes: Implications for the Design of Precursors for Focused Electron Beam Induced Deposition”

Eigenanteil in % am gesamten Arbeitsaufwand (bis zu 100% für jede einzelne der folgenden Kategorien):

Experimentelles Konzept und Design: ca. 50%

Durchführung der Experimente und/oder Generieren von (experimentellen) Daten: ca. 80%

Datenanalyse und -interpretation: ca. 90%

Erstellen der Abbildungen und Tabellen: ca. 95%

Verfassen des Manuskripts: ca. 50 %

Publikation III: “Controlling electron beam induced deposition of iron from Fe(CO)₅: Inhibition of autocatalytic growth by NH₃ and reactivation by electron irradiation”

Eigenanteil in % am gesamten Arbeitsaufwand (bis zu 100% für jede einzelne der folgenden Kategorien):

Experimentelles Konzept und Design: ca. 50%

Durchführung der Experimente und/oder Generieren von (experimentellen) Daten: ca. 90%

Datenanalyse und -interpretation: ca. 90%

Erstellen der Abbildungen und Tabellen: ca. 95%

Verfassen des Manuskripts: ca. 50%

Bremen, 21.08.2023

Vollständige Publikationsliste Stand (08/2023)

1. M. Rohdenburg, **P. Martinović**, K. Ahlenhoff, S. Koch, A. Gölzhäuser, P. Swiderek, Cisplatin as Potential Pt FEBID Precursor: NH₃ Ligands Enhance the Electron-Induced Removal of Chlorine, *J. Phys. Chem. C*, **2019**, *123*, 21774-21787.
2. M. Rohdenburg, J. E. Fröch, **P. Martinović**, C. J. Lobo, P. Swiderek, Combined Ammonia and Electron Processing of a Carbon-Rich Ruthenium Nanomaterial Fabricated by Electron-Induced Deposition, *Micromachines*, **2020**, *11*, 769.
3. I. Utke, P. Swiderek, K. Höflich, K. Madajska, J. Jurczyk, **P. Martinović**, I.B. Szymańska, Coordination and organometallic precursors of group 10 and 11: Focused electron beam induced deposition of metals and insight gained from chemical vapour deposition, atomic layer deposition, and fundamental surface and gas phase studies, *Coord. Chem. Rev.*, **2022**, *458*, 213851.
4. **Petra Martinović**, Markus Rohdenburg, Aleksandra Butrymowicz, Selma Sarigül, Paula Huth, Reinhard Denecke, Iwona B. Szymańska, Petra Swiderek, Electron-Induced Decomposition of Different Silver(I) Complexes: Implications for the Design of Precursors for Focused Electron Beam Induced Deposition, *Nanomaterials*, **2022**, *12*, 1687.
5. **Petra Martinović**, Markus Rohdenburg, Lars Barnewitz, Petra Swiderek, Controlling electron beam induced deposition of iron from Fe(CO)₅: Inhibition of autocatalytic growth by NH₃ and reactivation by electron irradiation, *J. Vac. Sci. Techn. A*, **2023**, *41*, 033207.

Zusammenfassung

Die fokussierte Elektronenstrahl-induzierte Abscheidung (Focused Electron Beam Induced Deposition; FEBID) ist ein Verfahren zur Herstellung von Nanostrukturen aus metallorganischen Präkursoren. Dabei wird das Material Elektronen-induziert auf einer Oberfläche abgeschieden mit dem Ziel möglichst reine Metall-Deponate herzustellen. Tatsächlich ist aber der Metallgehalt dieser Deponate oft sehr niedrig. Die Wahl der Präkursoren für FEBID geht oft auf metallorganische Verbindungen zurück, die bereits erfolgreich für die chemische Gasphasenabscheidung (Chemical Vapor Deposition; CVD) verwendet wurden. Der thermische Dissoziationsprozess bei CVD unterscheidet sich jedoch grundsätzlich von der Elektronen-induzierten Zersetzung bei FEBID. Um die Reinheit der Deponate bei FEBID zu optimieren, ist daher ein besseres Verständnis der chemischen Vorgänge während der Abscheidung notwendig. Ziel dabei ist, geeignete Präkursoren auszuwählen oder thermische Effekte besser zu kontrollieren.

Um optimale Präkursoren für die Abscheidung von Ag mit FEBID zu identifizieren, beschäftigte sich diese Arbeit mit dem Elektronen-induzierten Zersetzungsverhalten von Ag(I)-Komplexen, insbesondere mit der Verbindungsklasse der Carboxylate. Dazu wurden Ag(I)-Komplexe auf eine Goldoberfläche sublimiert und mit Elektronen bestrahlt. Elektronen-stimulierte Desorptions- (ESD) und Reflexions-Absorptions-Infrarotspektroskopie- (RAIRS) Experimente an den Sublimaten in Kombination mit Berechnungen der mittleren lokalen Ionisationsenergie (Average Local Ionization Energy; ALIE) liefern ein umfassendes Bild über die Effizienz der Elektronen-induzierten Zersetzung. Insbesondere aliphatische Carboxylate, wie Ag(I)-2,2-dimethylbutanoat, werden mit hoher Effizienz abgebaut, indem sie zu CO₂ und einem Alkylradikal, das sich nachfolgend zum Alken umlagert, dissoziieren. Im Gegensatz dazu ist die Ionisation an CC-Doppel- oder -Dreifachbindungen, wie bei Ag(I)-benzoat und Ag(I)-3,3-dimethyl-1-butinyl begünstigt, sodass eine Dissoziation am Carboxylat unterdrückt wird. Die Ergebnisse liefern wichtige Anhaltspunkte für das Design neuer, effizienter FEBID-Präkursoren.

Auch thermische Effekte, wie sie innerhalb dieser Arbeit mit dem Ziel der Kontrolle autokatalytischer Reaktionen von Fe(CO)₅ untersucht werden, spielen eine Rolle im FEBID-Prozess, da sie das räumliche Wachstum der Abscheidung beeinflussen. Daher wurden Fe-Deponate aus Fe(CO)₅ hergestellt und das autokatalytische Wachstum von Fe untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass NH₃ das autokatalytische Wachstum verlangsamt, insbesondere wenn das NH₃ auf sauerstoff- und kohlenstoffverunreinigten Fe-Abscheidungen adsorbiert wird. Das adsorbierte NH₃ kann außerdem durch Elektronenbestrahlung von der Oberfläche entfernt werden, wodurch die Oberfläche für weiteres autokatalytisches Wachstum reaktiviert wird. Dabei konnte keine Nitridbildung festgestellt werden. Diese Erkenntnisse eröffnen vielversprechende Perspektiven für die Optimierung des FEBID-Prozesses. Sie könnten potentiell genutzt werden, um durch simultanes Zudosieren von NH₃ während

FEBID von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ungewünschtes autokatalytisches Wachstum von Fe zu unterdrücken und somit den Abscheidungsprozess zu verbessern.

Summary

Focused Electron Beam Induced Deposition (FEBID) is a technique for the fabrication of nanostructures using metal-organic precursors. In this process, material deposition is achieved through electron-induced reactions on a surface, aiming to create highly pure metal deposits. However, the metal content of these deposits is often quite low. The selection of precursors for FEBID is based on metal-organic compounds that have been successfully used for chemical vapor deposition (CVD) processes. However, the thermal dissociation mechanism in CVD differs fundamentally from the electron-induced decomposition in FEBID. To optimize the purity of the deposits, a better understanding of the chemical processes inherent in the deposit formation during FEBID is required. The aim is to optimize the design of suitable precursor or to control thermal effects.

To identify optimal precursors for FEBID of Ag, this thesis investigates the decomposition behavior of Ag(I)-complexes, particularly those belonging to the compound class of carboxylates. Ag(I)-complexes were sublimated onto a gold surface and irradiated with electrons. Electron-Stimulated Desorption (ESD) and Reflection-Absorption Infrared Spectroscopy (RAIRS) experiments, in combination with calculations of the Average Local Ionization Energy (ALIE), provide a comprehensive understanding of the electron-induced decomposition efficiency of the ligands. In particular, aliphatic carboxylates, such as Ag(I)-2,2-dimethylbutanoate, were efficiently decomposed by dissociating into CO₂ and an alkyl radical, which subsequently rearranges to an alkene. In contrast, in the case of Ag(I)-benzoate and Ag(I)-3,3-dimethyl-1-butynyl, ionization rather occurs at the CC double or triple bonds, thus suppressing the decomposition at the carboxylate group. These results provide important insights regarding the design of novel and efficient FEBID precursors.

Thermal effects, as studied herein in relation to the control of autocatalytic reactions of Fe(CO)₅, also play a role in the FEBID process as they influence the spatial growth of the deposition. Fe deposits were thus produced from Fe(CO)₅, and the autocatalytic growth of Fe was investigated. It was found that NH₃ slows down the autocatalytic growth, especially when NH₃ is adsorbed onto oxygen- and carbon-contaminated Fe deposits. The adsorbed NH₃ can also be removed from the surface by electron irradiation, thereby reactivating the surface for further autocatalytic growth. Importantly, no nitride formation was detected during this process. These findings offer promising perspectives for optimizing the FEBID process. The insights gained could potentially be utilized to suppress and control undesired autocatalytic growth of Fe during FEBID of Fe(CO)₅ by simultaneously co-dosing NH₃, thereby optimizing the deposition process.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	1
1.1	FEBID (Focused Electron Beam Induced Deposition).....	1
1.2	Elektronen-induzierte Prozesse.....	3
1.2.1	Dissoziative Elektronenanlagerung	4
1.2.2	Dissoziative Ionisation	5
1.2.3	Neutrale Dissoziation und Dipolare Dissoziation nach Elektronenstoß-Anregung	6
1.3	Bedeutung von thermischer Chemie bei FEBID (Publikation I).....	7
1.4	Zielsetzung der experimentellen Teilprojekte.....	8
2.	Experimentelle Methoden	11
2.1	UHV-Apparaturen.....	12
2.2	Probenpräparation	15
2.2.1	Extern präparierte Proben (Apparatur I).....	15
2.2.2	Intern präparierte Proben (Apparatur II)	16
2.3	ATR- und Transmissions-Infrarotspektroskopie	17
2.4	Reflexions-Absorptions-Infrarotspektroskopie (RAIRS)	17
2.5	Elektronen-stimulierte Desorption (ESD).....	18
2.6	Thermische Desorptionsspektrometrie (TDS).....	19
2.7	Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES).....	19
2.8	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)	21
2.9	Optische Mikroskopie.....	22
3.	Ergebnisse.....	23
3.1	Elektronen-induzierte Zersetzung von Silber(I)-Präkursoren (Publikation II)	23
3.2	Kontrolle der Elektronen-induzierten Abscheidung von Fe(CO) ₅ (Publikation III)	31
4.	Zusammenfassung und Ausblick	38
5.	Literaturverzeichnis.....	40
6.	Anhänge: Publikationen	51

Abkürzungsverzeichnis

AD	Auto-Detachment (Spontane Elektronenabgabe)
AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie
ALD	Atomic Layer Deposition (Atomlagenabscheidung)
ALIE	Average Local Ionization Energy (mittlere lokale Ionisationsenergie)
ATR	Attenuated Total Reflection (Abgeschwächte Totalreflexion)
AW	Autokatalytisches Wachstum
BG	Background (Hintergrund)
BPT	Biphenylthiol
CMA	Cylindrical Mirror Analyzer (zylindrischen Spiegelanalysator)
CVD	Chemical Vapor Deposition (Gasphasenabscheidung)
DD	Dipolare Dissoziation
(D)EA	(Dissoziative) Elektronenanlagerung
DI	Dissoziative Ionisation
EAL	Electron Attenuation Length (Elektronen-Abschwächungslänge)
EBID	Electron Beam Induced Deposition (Elektronenstrahl-induzierte Abscheidung)
EC	Electron Capture (Elektroneneinfang)
EDX	Energy-Dispersive X-ray spectroscopy (Energiedispersiver Röntgenspektroskopie)
EI	Elektronenstoß-Ionisation
ESD	Elektronen-stimulierte Desorption
FEBID	Focused Electron Beam Induced Deposition (Fokussierte Elektronenstrahl-induzierte Abscheidung)
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot
GIS	Gas Injection System (Gaseinlasssystem)
MS	Massenspektrometrie
MCT	Mercury-Cadmium-Telluride (Quecksilber-Cadmium-Tellurid)
ND	Neutrale Dissoziation
qv	quervernetzt
RAIRS	Reflexions-Absorptions-Infrarotspektroskopie
RGA	Restgasanalysator
SAM	Selbstassemblierende Monolage

SE	Sekundäres Elektron
TDS	Thermische Desorptionsspektrometrie
TNI	Transient Negative Ion (Kurzlebige Anion)
UHV	Ultrahochvakuum
w. E.	willkürliche Einheit
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy (Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie)

1. Einleitung

1.1 FEBID (Focused Electron Beam Induced Deposition)

There's Plenty of Room at the Bottom - so lautete der Titel eines im Jahre 1959 gehaltenen Vortrags von Richard Feynman, der somit als Gründungsvater der Nanotechnologie gehandelt wird.¹ Der Begriff Nanotechnologie tauchte allerdings erst im Jahre 1974 in einem Beitrag von Norio Taniguchi auf.² Seither hat dieses interdisziplinäre Gebiet der Wissenschaft auf vielfältige Weise die Entwicklung neuer Technologien angetrieben. Die mit dem digitalen Fortschritt einhergehende Nachfrage nach immer kleineren und effizienteren elektronischen Bauteilen und Geräten steigt stetig an und erfordert gleichzeitig neue und innovative Prozesse, um eine solche Miniaturisierung zu ermöglichen.^{3,4} Im Gegensatz zu Materialien im Mikro- und Makrogrößenbereich, deren Eigenschaften auf klassisch-physikalischen Gesetzen basieren, beruht das Verhalten nanoskalierter Systeme (1-100 nm) auf quantenmechanischen Effekten.² Aufgrund dessen verfügen Materialien mit Dimensionen im Nanometerbereich über einzigartige elektrische, optische oder magnetische Eigenschaften. Die Anwendungsgebiete der Nanotechnologie sind sehr vielfältig und erstrecken sich vom Lebensmittelsektor (Lebensmittelzusätze und Lebensmittelverpackungen)⁵⁻⁷, über Medizin^{8,9} bis hin zur Technik, wie zum Beispiel Tintenstrahldrucker für leitfähige Schaltkreise¹⁰, neuartige Funktionsbekleidung¹¹, Entwicklungen hin zur nächsten Computergeneration^{3,12} und vielen weiteren potenziellen Anwendungen¹³ und umgeben uns damit praktisch täglich.

Ein bedeutender und grundlegender Aspekt der Nanotechnologie ist die Herstellung von Nanomaterialien, bei der zwei grundsätzliche Ansätze unterschieden werden. Beim Top-Down-Ansatz werden aus größeren Einheiten durch physikalische oder chemische Prozesse nanoskalige Strukturen hergestellt. Ein Beispiel dafür ist die Photolithographie, bei der eine dünne Schicht eines lichtempfindlichen Materials, ein sogenannter Photoresist, durch eine Maske mit Licht im Bereich des ultravioletten Spektrums bestrahlt wird. Die dabei entstandene, zunächst unsichtbare Struktur kann durch selektive Auflösung des bestrahlten oder des unbestrahlten Materials zum Vorschein gebracht werden.¹⁴ Im Gegensatz dazu werden beim Bottom-Up-Ansatz selektiv Atome und Moleküle zu komplexen Nanostrukturen zusammengesetzt. Ein Beispiel für einen Bottom-Up-Prozess ist die fokussierte Elektronenstrahl-induzierte Abscheidung (Focused Electron Beam Induced Deposition; FEBID), mit der zwei- und dreidimensionale metallische Nanostrukturen auf Oberflächen erzeugt werden können.¹⁵⁻¹⁹ FEBID ermöglicht somit Anwendungen im Bereich der Nanoelektronik²⁰, Nanomechanik^{21,22}, Nanophotonik^{23,24} und Plasmonik²⁵⁻²⁸ sowie die Herstellung von Nanosensoren²⁹⁻³¹ und Nanomagnetten³²⁻³⁶. Industriell wird das FEBID-Verfahren bereits bei der Reparatur von Masken

für photolithographische Verfahren³⁷⁻⁴¹ und zur Herstellung von Spitzen für Rastertunnelmikroskope eingesetzt.^{42,43}

Beim FEBID-Verfahren wird Material aus metallorganischen Vorläufermolekülen (Präkursoren) durch Elektronen-induzierte Zersetzung auf einer Oberfläche abgeschieden.^{18,44} Dies geschieht in einem Elektronenmikroskop, in dem typischerweise ein Hochvakuum herrscht. Über ein Gaseinlasssystem (Gas injection system; GIS) wird der flüchtige Präkursor in die Vakuumkammer dosiert und adsorbiert dort auf der Oberfläche (Abbildung 1). Im Fokus des eng gebündelten Elektronenstrahls, der eine Energie im Bereich mehrerer keV aufweist, dissoziiert der Präkursor dann auf dem Substrat.¹⁸ Neue Präkursormoleküle diffundieren dabei stetig an den Ort der Abscheidung, sodass sich das Deponat schrittweise aufbaut (bottom-up). Durch die Verweildauer des Elektronenstrahls an einem bestimmten Ort kann somit das Höhenwachstum der Abscheidung beeinflusst werden.

Im Idealfall wird bei der Elektronen-induzierten Zersetzung ein reines Metalldeponat abgeschieden, während die flüchtigen organischen Liganden abgepumpt werden. Tatsächlich werden jedoch oftmals Bestandteile der organischen Liganden während der Zersetzung als Unreinheit im Deponat mit eingebaut.^{18,45} Ohne effektive Aufreinigungsverfahren ist der Metallgehalt vieler FEBID-Deponate zu gering, um beispielsweise eine gute elektrische Leitfähigkeit zu erzielen. Daher haben sich verschiedene Aufreinigungsverfahren⁴⁵ etabliert wie zum Beispiel das Tempern im Vakuum⁴⁶⁻⁴⁹ oder zusätzlich in Gegenwart von O₂^{50,51}, Luft²⁶ und H₂/N₂⁵². Weitere Aufreinigungsmethoden sind die fortgesetzte Bestrahlung^{53,54}, die Zugabe von atomarem Wasserstoff⁵⁵, sowie die Zugabe von Wasserdampf unter Elektronenbestrahlung^{25,56}.

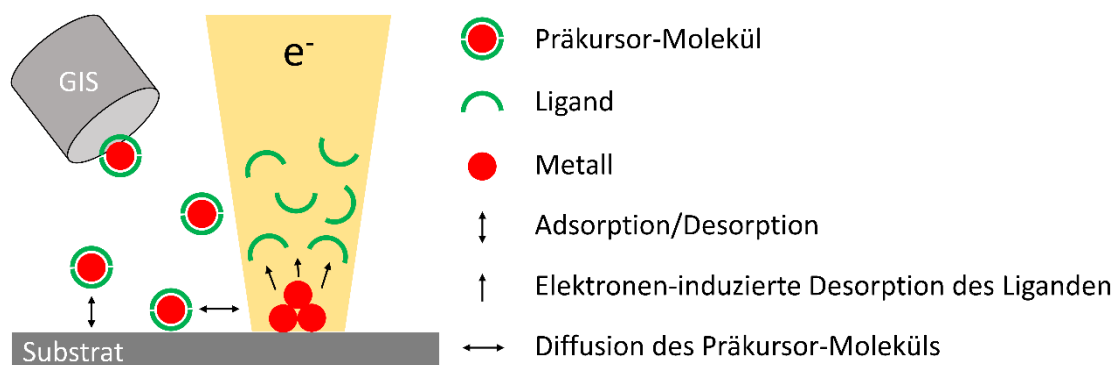


Abbildung 1. Schematischer Ablauf eines FEBID-Prozesses. Die metallorganischen Präkursor-Moleküle werden über ein Gaseinlasssystem dosiert und adsorbieren auf dem Substrat, wo sie sich per Diffusion bewegen können. Im Elektronenstrahl wird der Präkursor zersetzt. Dabei werden im Idealfall nur die Metallatome auf dem Substrat als Deponat abgeschieden, während die organischen Liganden als flüchtige Verbindungen desorbieren und im Vakuum abgepumpt werden.

1.2 Elektronen-induzierte Prozesse

Die Elektronen-induzierte Dissoziation ist der entscheidende Schritt während FEBID. Ein Verständnis für die dabei auftretenden Wechselwirkungen der Elektronen mit dem Präkursor und die daraus resultierenden Zerfallsreaktionen ist wichtig, um die Bildung der Deponate grundlegend zu verstehen und diesen Prozess kontrollieren zu können.

In FEBID-Prozessen werden beschleunigte Elektronen als hochenergetische Strahlung mit Energien im Bereich von mehreren keV^{17,18} verwendet. Wenn diese hochenergetische Strahlung auf ein Material trifft, dringen die Elektronen ein und können dort oberflächennah gestreut werden oder generieren sogenannte sekundäre Elektronen (SE), welche wiederum Fragmentierungen in den adsorbierten Molekülen induzieren.⁵⁷ Sekundäre Elektronen haben typischerweise eine Energie im Bereich von wenigen eV, wobei 50 eV per Definition als oberes Limit festgelegt wurde.⁵⁸ Bei diesen Energien sind die Wirkungsquerschnitte für die Elektronen-induzierte Fragmentierung von Molekülen besonders hoch. Diese langsamen Elektronen spielen also eine wichtige Rolle bei FEBID und ihre Wirkung wird daher intensiv untersucht.^{59–61}

Elektronen können durch mehrere Mechanismen Bindungsbrüche und Fragmentierungen von Molekülen induzieren. Hierbei werden folgende Prozesse unterschieden: Dissoziative Ionisation (DI), Dissoziative Elektronenanlagerung (DEA) sowie Elektronenstoß-Anregung und nachfolgende Neutrale Dissoziation (ND) und Dipolare Dissoziation (DD). Die Wahrscheinlichkeit, dass Dissoziation spezifisch aufgrund eines der genannten Mechanismen auftritt, ist abhängig von der kinetischen Energie der Elektronen sowie der elektronischen Struktur des Moleküls.

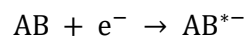
Die Elektron-Molekül-Wechselwirkungen DI, DEA, ND und DD lassen sich direkt im Fall von Molekülen in der Gasphase beobachten. Doch auch für die hier durchgeführten Experimente in der kondensierten Phase dienen sie als Modell-Prozesse. Dabei gibt es eine Reihe weiterer Faktoren, welche die Elektronen-induzierte Chemie beeinflussen. In der Gasphase ist aufgrund der geringen Stoßwahrscheinlichkeit vor allem die Energieverteilung der Primärelektronen entscheidend für den ablaufenden Prozess. Die kondensierte Phase ist polarisierbar, was zur Folge hat, dass Ionen stabilisiert oder Fragmente eingefangen werden können.^{62,63} Außerdem kann es generell zu Wechselwirkungen mit der Oberfläche oder benachbarten Molekülen kommen. Beispielsweise können gebildete Radikale rekombinieren oder weitere Reaktionen eingehen.⁶⁴ Der Nachweis solcher hochreaktiver Intermediate ist jedoch schwierig, da sie sehr kurzlebig sind.

Trotz der dargestellten Effekte in der kondensierten Phase werden die Daten der beschriebenen Dissoziationsprozesse aus Gasphasenstudien für die Erklärung möglicher Reaktionsmechanismen bei FEBID herangezogen. Sie stellen allerdings nur eine Orientierung dar und erlauben keine präzise

Vorhersage über die Dissoziationskanäle oder die Bildung bestimmter Reaktionsprodukte bei definierter Elektronenenergie. Die verschiedenen Elektronen-induzierten Dissoziationsprozesse werden im Folgenden kurz dargestellt.

1.2.1 Dissoziative Elektronenanlagerung

Bei der Elektronenanlagerung (EA) handelt es sich um einen resonanten Prozess, bei dem ein Elektron (e^-) über einen vertikalen Franck-Condon Übergang an ein Molekül (AB) angelagert wird (Electron Capture; EC) und dabei ein kurzlebige angeregtes Radikalanion (AB^{*-}) entsteht, das sogenannte *Transient Negative Ion* (TNI) (Abbildung 2).



Bei sehr kurzer Lebensdauer des TNIs wird das eingefangene Elektron wieder emittiert (Autodetachment; AD) und das Molekül kehrt in den Grundzustand zurück. Andernfalls erfolgt die Relaxation des TNIs entlang der Potentialkurve des Anions und unter Aufweitung des Bindungsabstandes. Wird dabei der kritische Abstand r_c überschritten, kann kein AD mehr stattfinden und es kommt zur Bindungsspaltung (DEA). Der DEA-Mechanismus ist typischerweise im Bereich niedriger Elektronenenergien von 0 eV bis 10 eV effizient und spielt daher bei FEBID unter der Wirkung der Sekundärelektronen eine Rolle.

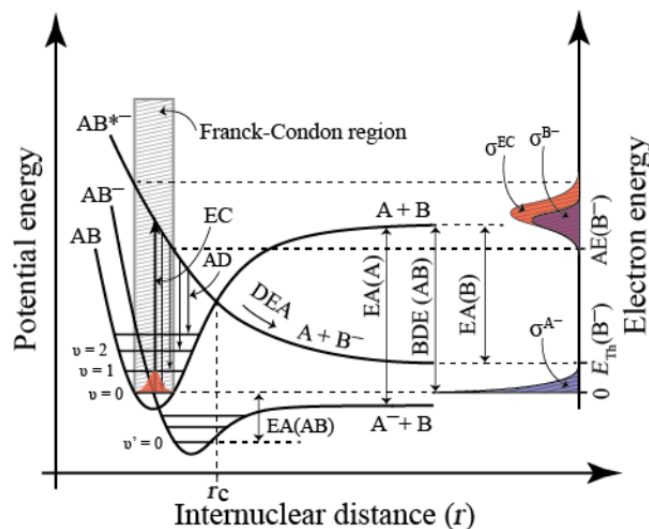
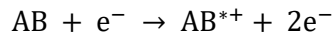


Abbildung 2. Vereinfachtes zweidimensionales Potentialenergie-Diagramm für die Dissoziation eines zweiatomigen Moleküls durch Elektronenanlagerung (DEA). Abbildung entnommen aus Thorman et. al.⁵⁹

1.2.2 Dissoziative Ionisation

Bei der Elektronenstoß-Ionisation schlägt das einfallende Elektron ein gebundenes Elektron des Moleküls AB heraus, wobei ein Radikalkation gebildet wird. Dieser Prozess kann demnach nur oberhalb der Ionisationsenergie (IE) von AB ablaufen, die in der Größenordnung von 10 eV liegt.¹⁵



Hier erfolgt die Anregung ebenfalls über einen Franck-Condon Übergang auf die Potentialkurve eines kationischen Zustands (AB^+) (Abbildung 3). Je größer der Unterschied der Gleichgewichtsbindungs-länge r_{eq} zwischen diesem kationischen Zustand und dem neutralen Zustand ist, desto höhere Schwingungszustände werden angeregt und folglich wird auch die Dissoziation von AB^+ wahrscheinlicher. Bei sehr geringen Unterschieden der Gleichgewichtsbindungs-länge ist auch die Ausbildung eines stabilen Kations möglich.

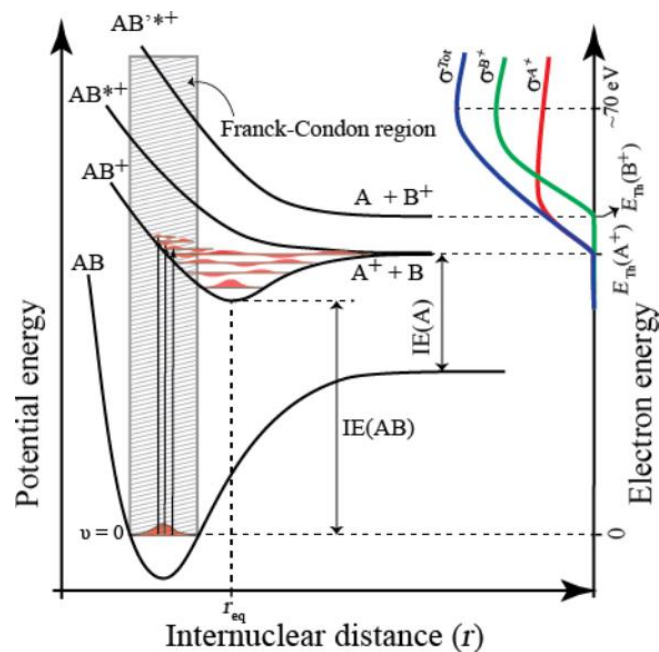


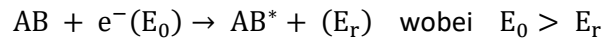
Abbildung 3. Vereinfachtes zweidimensionales Potentialenergie-Diagramm für die Dissoziation eines zweiatomigen Moleküls durch Elektronenstoß-Ionisation (DI). Abbildung entnommen aus Thorman et. al.⁵⁹

Der Wirkungsquerschnitt (σ^{Tot} , blaue Kurve) der dargestellten dissoziativen Ionisation steigt mit steigender Primärelektronenenergie, da durch die exzessive Überschussenergie immer mehr dissoziative Zustände erreicht werden können. Das breite Maximum liegt bei etwa 50 – 150 eV.¹⁵ Danach sinkt der Wirkungsquerschnitt aufgrund der immer kürzer werdenden Interaktionszeit zwischen Elektron und Molekül wieder ab. Da DI ein nicht-resonanter Prozess ist, hat er, wie der

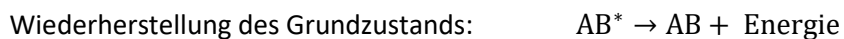
Wirkungsquerschnitt zeigt, einen breiten Energiebereich und spielt eine signifikante Rolle beim FEBID-Verfahren.

1.2.3 Neutrale Dissoziation und Dipolare Dissoziation nach Elektronenstoß-Anregung

Bei der Elektronenstoß-Anregung wird das Molekül AB in einem nicht-resonanten Prozess mit einer Energie E_0 elektronisch angeregt (AB^*). Dabei verringert sich die Energie des Elektrons auf E_r .



Auch hier erfolgt die Anregung über einen vertikalen Franck-Condon Übergang zu elektronisch angeregten Zuständen (Abbildung 4). Eine elektronische Anregung kann nur erfolgen, wenn die Energie des einfallenden Elektrons mindestens die Energie aufweist, die der elektronischen Anregungsenergie des betrachteten Zustands entspricht. Das gebildete elektronisch angeregte Molekül hat prinzipiell drei verschiedene Möglichkeiten zu Relaxieren:



Ähnlich wie bei DI zeigt auch ND einen steigenden Wirkungsquerschnitt mit zunehmender Primärelektronenenergie und einem Maximum bei 30 – 70 eV.¹⁵ Der Schwellenwert der elektronischen Anregung ist im Gegensatz zum Ionisationsprozess (etwa 10 eV) etwas geringer und liegt typischerweise bei etwa 4 eV.¹⁵ Eine weitere, in Abbildung 4 nicht dargestellte, Möglichkeit der Dissoziation in Folge elektronischer Anregung ist DD. Dabei relaxiert der elektronisch angeregte Zustand unter Bildung eines Anions und Kations. Der Schwellenwert für diesen Prozess liegt typischerweise bei 10 – 15 eV⁶⁰ und damit im Vergleich zu ND höher, da die Coulomb-Wechselwirkung der sich anziehenden, unterschiedlich geladenen Teilchen zusätzlich überwunden werden muss.

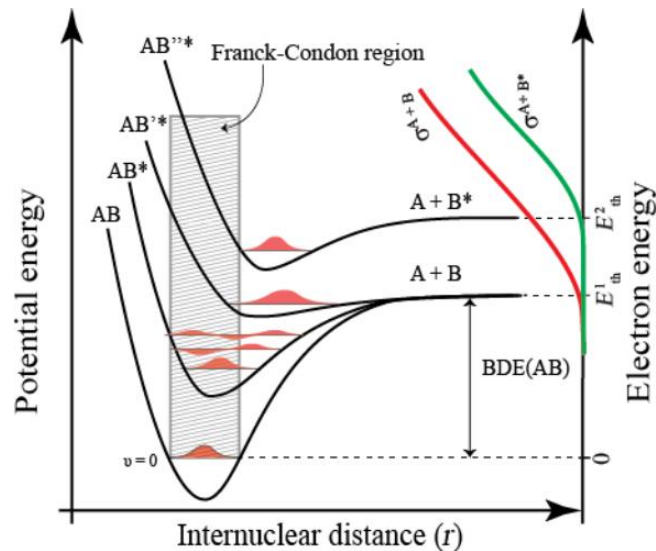


Abbildung 4. Vereinfachtes zweidimensionales Potentialenergie-Diagramm für die Dissoziation eines zweiatomigen Moleküls durch Elektronenstoß-Anregung. Abbildung entnommen aus Thorman et. al.⁵⁹

1.3 Bedeutung von thermischer Chemie bei FEBID (Publikation I)

Präkursoren für FEBID wurden bisher hauptsächlich aufgrund ihres erfolgreichen Einsatzes bei der chemischen Gasphasenabscheidung (chemical vapor deposition; CVD)^{65,66} und der Atomlagenabscheidung (atomic layer deposition; ALD)^{66,67} sowie aufgrund ihrer kommerziellen Verfügbarkeit ausgewählt. CVD ist ein Verfahren zur Oberflächenbeschichtung, bei dem ein Präkursor aus der Gasphase thermisch auf einem Substrat zersetzt wird. ALD ist eine Subklasse der CVD und ermöglicht im Gegensatz dazu auch atomare Monolagen abzuscheiden. Voraussetzung für atomare Monolagenabscheidung ist, dass die Adsorption der verwendeten Präkursoren selbstlimitierend ist, das heißt, dass nur eine chemisorbierte Monolage gebildet wird und der Präkursor somit nicht mit sich selbst oder seinen Liganden reagiert. Daher ist das Schichtwachstum auf eine Monolage begrenzt. Oftmals werden beim ALD zwei verschiedene Präkursoren verwendet, die zyklisch nacheinander eingelassen werden.⁶⁸

Präkursoren, die für CVD oder ALD benutzt werden, bringen grundsätzlich die nötige Flüchtigkeit für den Einsatz beim FEBID mit und werden häufig nach dem *Trial-and-Error*-Prinzip für das FEBID-Verfahren verwendet, mit dem Ziel möglichst reine Metalldedonate herzustellen.^{69,70} Dabei zeigte sich jedoch, dass nicht alle Präkursoren auch für FEBID geeignet sind. Beim CVD- und ALD-Verfahren findet eine thermische Zersetzung der Präkursoren statt, während das FEBID-Verfahren auf Elektronen-induzierter Zersetzung basiert (siehe Kapitel 1.2). Diese fundamental unterschiedlichen Zersetzungsmechanismen führen dazu, dass die für CVD- und ALD-Verfahren entwickelten Präkursoren im FEBID-Verfahren häufig stärker verunreinigte Metalldedonate ausbilden.^{45,69–71} Dadurch zeigt sich ganz deutlich die Notwendigkeit neue, an das FEBID-Verfahren angepasste, Präkursoren zu entwickeln,

die eine möglichst effiziente Elektronen-induzierte Zersetzung aufweisen. Allerdings können thermische Effekte auch bei FEBID nicht außer Acht gelassen werden.

Die Abscheidung und Ausbildung des FEBID-Deponats wird neben der Elektronen-induzierten Zersetzung auch von der Adsorption und Diffusion des Präkursors, von autokatalytischen Zersetzungsreaktionen und von der Desorption der Reaktionsprodukte bestimmt, die allesamt temperaturabhängig sind.⁶⁶ Obwohl der FEBID-Prozess primär auf Elektronen-induzierten Reaktionen beruht, sind daher thermische Reaktionen und Oberflächenchemie in allen anderen Schritten des Prozesses relevant.⁷² Dies war die Motivation, anhand von Präkursoren der Nebengruppen 10 (Ni,Pd,Pt) und 11 (Cu,Ag,Au), die sowohl für die thermischen Prozesse ALD und CVD als auch bei FEBID eingesetzt worden sind, systematisch im Rahmen eines kollaborativen Übersichtsartikels das thermische und Elektronen-induzierte chemische Verhalten der Verbindungen herauszuarbeiten und daraus Optimierungsmöglichkeiten für FEBID abzuleiten (**Publikation I**). Der Vergleich der verschiedenen Verfahren sollte einen tieferen Einblick in die grundlegenden chemischen Prozesse, die während des FEBID-Verfahrens ablaufen, ermöglichen und zeigt gleichzeitig auf, welche Aspekte bisher zu wenig oder gar nicht untersucht und verstanden sind. Diese Erkenntnisse können dann wiederum genutzt werden, um das FEBID-Verfahren zu verbessern. Der Artikel beinhaltet keinen eigenen wissenschaftlichen Forschungsanteil, vielmehr soll er einen umfassenden Überblick über die bisher publizierte Literatur in diesem Gebiet geben und Anreize für weitere Forschungsprojekte in diesem Bereich schaffen. Mein Beitrag zu diesem kollaborativen Übersichtsartikel liegt vor allem in der Literaturrecherche und Datenzusammenstellung zu den oberflächenanalytischen Studien der Präkursoren, sowie in der Erstellung der entsprechenden Abbildungen. **Publikation I** lieferte aber die Motivation für die experimentellen Teilprojekte der vorliegenden Dissertation, wie in Kapitel 1.4 erläutert wird.

1.4 Zielsetzung der experimentellen Teilprojekte

Aus den bisher dargestellten wissenschaftlichen Studien zu FEBID geht hervor, dass das FEBID-Verfahren zum einen ein interessantes Tool zur Herstellung von Nanostrukturen darstellt und gleichzeitig schon einige Anwendungsgebiete innerhalb der Nanotechnologie gefunden wurden. Zum anderen ist aber, wie in **Publikation I** dargestellt, ein umfangreicheres und tieferes Verständnis der zu Grunde liegenden chemischen und physikalischen Prozesse notwendig, um das FEBID-Verfahren weiterzuentwickeln und systematisch zu verbessern.

Das Design der Molekülstruktur des Präkursors ist eine bereits früher verfolgte Strategie, um die Effizienz der Elektronen-induzierten Zersetzung zu verbessern.⁶⁹ **Publikation II** greift diesen Aspekt auf

und diskutiert die Vor- und Nachteile unterschiedlicher Klassen von Liganden für den FEBID-Prozess. In diesem Zusammenhang erwiesen sich Silber(I)-Carboxylate als vielversprechende Präkursoren für das FEBID-Verfahren, da sie Abscheidungen mit einem Metallgehalt von 57-76 at% ermöglichen.⁷³⁻⁷⁵ Zuvor wurden Carboxylat-Komplexe bereits erfolgreich im CVD-Verfahren zur Abscheidung von reinen Metall-Deponaten eingesetzt.⁷⁶⁻⁸⁰ Potentielle Anwendungsgebiete liegen aufgrund der sehr geringen optischen Verluste von Silber im sichtbaren und UV-Wellenlängenbereich insbesondere in der Nanophotonik und Nanoplasmonik.^{73,74} Bisher unerforscht waren jedoch die chemischen Reaktionen, die der Elektronen-induzierten Zersetzung der Ag(I)-Carboxylate zu Grunde liegen. Ein experimentelles Teilprojekt dieser Dissertation beschäftigte sich daher mit dem Aspekt der Elektronen-induzierten Zersetzung von verschiedenen Silber(I)-Komplexen mit besonderem Schwerpunkt auf den Silber(I)-Carboxylaten sowie mit den daraus resultierenden Konsequenzen für das Design von FEBID-Präkursoren. Dazu wurden verschiedene Silber(I)-Komplexe (Abbildung 5), die auf eine Goldoberfläche sublimiert worden sind, unter Ultrahochvakuum-Bedingungen (UHV) untersucht. Eine oberflächenanalytische Verfolgung des Elektronen-induzierten Abbaus des jeweiligen Präkursors erfolgte per Reflexions-Absorptions-Infrarotspektroskopie (RAIRS). Die bei der Zersetzung entstandenen flüchtigen Desorptionsprodukte wurden mit Hilfe von Massenspektrometrie (MS) untersucht. Eine Analyse der Desorptionsprodukte gibt Aufschluss über den Reaktionsmechanismus und ermöglicht somit Rückschlüsse auf das Design zukünftiger FEBID-Präkursoren (**Publikation II**)⁸¹.

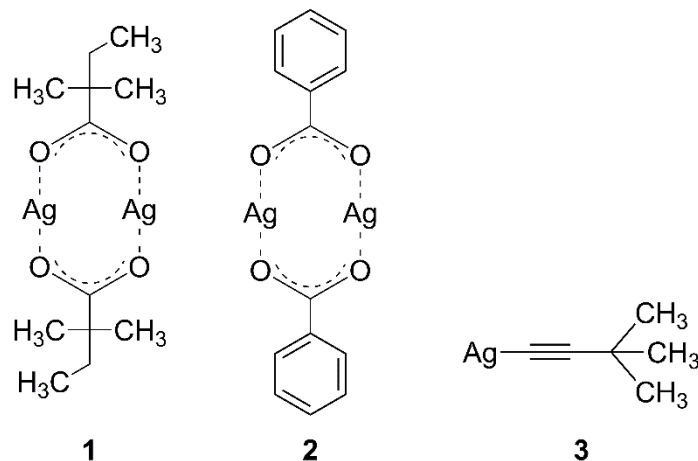


Abbildung 5. Strukturformeln der Silber(I)-Komplexe: Ag(I)-2,2-dimethylbutanoat (1); Ag(I)-benzoat (2); Ag(I)-3,3-dimethyl-1-butynyl (3). Die flüchtigen Ag(I)-Carboxylat-Komplexe (1,2) haben eine dimere Struktur⁸², während Ag(I)-3,3-dimethyl-1-butynyl (3) ein polymeres Material ist⁸³, aber aus Gründen der Einfachheit als Monomer dargestellt ist. Die Abbildung wurde aus Publikation II adaptiert.⁸¹

Während sich bisherige Studien in erster Linie auf die Untersuchung von Präkursoren hinsichtlich ihrer Elektronen-induzierten Zersetzung fokussierten,^{59,69,70,84} zeigt **Publikation I** die Bedeutung einer

präzisen Kontrolle der thermischen Oberflächenchemie bei FEBID auf. Thermische Effekte spielen vor allem eine Rolle für autokatalytisches Wachstum (AW) aber auch für die räumliche Selektivität der Abscheidung, die im Idealfall durch den fokussierten Elektronenstrahl definiert ist.⁶⁶ So wurde zum Beispiel für säulenförmige Deponate aus Cu(hfac)(VTMS) gefunden, dass der Cu-Anteil mit zunehmender Höhe der Säule steigt, da die Wärmeleitfähigkeit der dünnen Struktur gering ist. Das Material an der Spitze im Elektronenstrahl erhitzt sich somit und wird durch diesen zusätzlichen thermischen Effekt vollständiger zersetzt.⁸⁵ Ein weiteres Beispiel ist die Abscheidung von kreisförmigen Deponaten aus Ag(I)-2,2-dimethylbutanoat, bei der der Metallgehalt in der Halo-Region signifikant höher war als im Zentrum des Deponats.⁷⁴ Auch hier liegt die Vermutung nahe, dass CVD-ähnliche Prozesse zur Zersetzung des Präkursors beitragen und die räumliche Selektivität der Abscheidung beeinträchtigen. Ein weiteres experimentelles Teilprojekt beschäftigte sich daher mit der Rolle der thermischen Oberflächenchemie während FEBID. Dieser Effekt wurde anhand von Fe(CO)₅, einem bereits umfangreich untersuchten FEBID-Präkursor^{36,86-93}, studiert. Da eine detaillierte Analyse der Elektronen-induzierten und thermischen Effekte beim technischen FEBID aufgrund fehlender oberflächenanalytischer Werkzeuge nur unzureichend realisierbar ist, wurden in dieser Arbeit alle oberflächenanalytischen Experimente unter UHV-Bedingungen durchgeführt. Dazu wurden zunächst Fe-Deponate hergestellt, indem Fe aus Fe(CO)₅ durch Elektronenbestrahlung abgeschieden wurde. Die Adsorption und Reaktivität von Fe(CO)₅ auf Fe-Deponaten wurde mittels thermischer Desorptionsspektrometrie (TDS) untersucht. Das Wachstum der Deponate, die potenzielle Inhibierung des autokatalytischen Wachstums durch NH₃ und die Reaktivierung der Oberfläche (Abbildung 6) wurden mittels Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) verfolgt (**Publikation III**)⁹⁴.

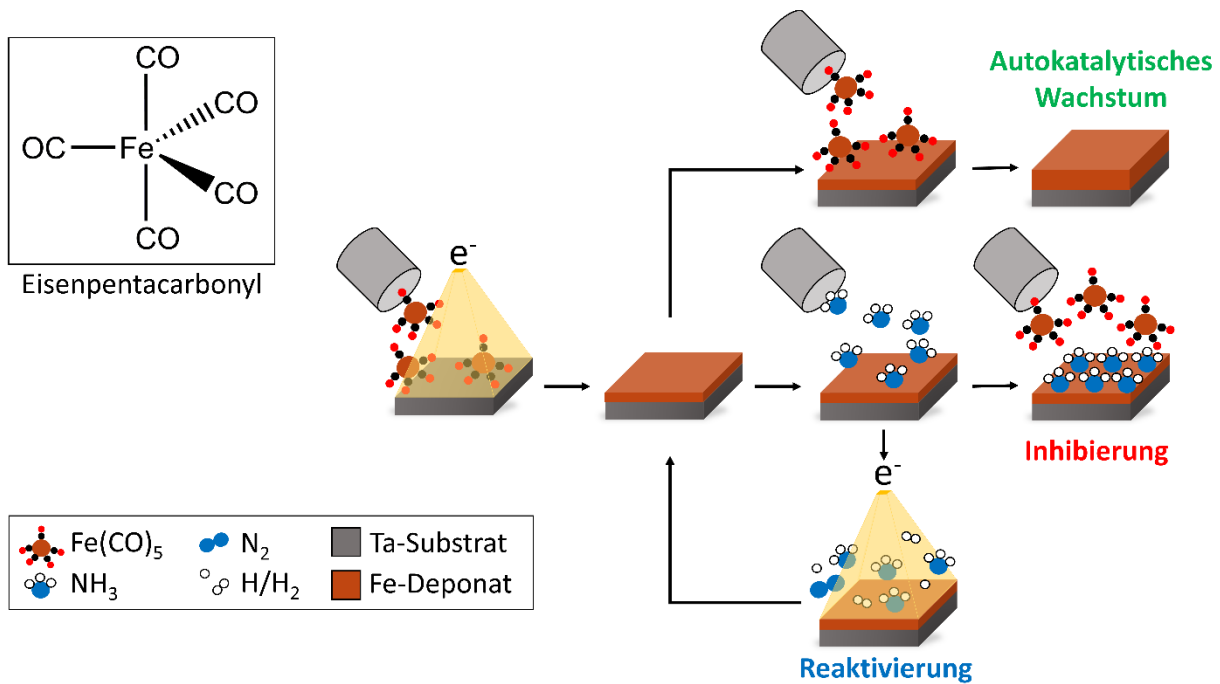


Abbildung 6. Molekulare Struktur von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ sowie die Darstellung der generellen experimentellen Vorgehensweise: Fe-Deponate wurden Elektronen-induziert aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf einem Ta-Substrat abgeschieden. Autokatalytisches Wachstum wurde unter Abwesenheit des Elektronenstrahls durch Zudosieren von weiterem $\text{Fe}(\text{CO})_5$ erreicht. Zur Inhibierung des autokatalytischen Wachstums wurde NH_3 auf dem Fe-Deponat adsorbiert. Zur Reaktivierung der Oberfläche wurde NH_3 durch Elektronenbestrahlung entfernt und somit autokatalytisches Wachstum wieder ermöglicht. Die Abbildung wurde aus Publikation III adaptiert.⁹⁴

2. Experimentelle Methoden

Um das FEBID-Verfahren (Focused Electron Beam Induced Deposition) zu modellieren und damit Einblicke in die chemischen und physikalischen Prozesse während der Abscheidung zu gewinnen, wurden oberflächenanalytische Studien in UHV-Kammern durchgeführt. Zentrale Methoden sind die Desorptionsverfahren der Elektronenstimulierten Desorption (ESD) und der Thermischen Desorptionsspektrometrie (TDS), die auf der Massenspektrometrie (MS) beruhen. ESD gibt Auskunft über die Produkte, die während der Elektronenbestrahlung von der Oberfläche desorbieren, wohingegen TDS die Produkte zeigt, die während der Elektronenbestrahlung an der Oberfläche zurückbleiben und erst bei Erhöhung der Substrattemperatur desorbieren. Dabei wurden generell zwei verschiedene Arten der Probenpräparation verwendet. Die Proben wurden entweder in der Vakuumkammer selbst (intern) oder außerhalb (extern) präpariert. Neben den erwähnten Desorptionsverfahren wurden auch Elementaranalysen per Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) an den intern hergestellten Proben durchgeführt oder die molekularen Bestandteile der extern präparierten Proben per Reflexions-Absorptions-Infrarotspektroskopie (RAIRS) untersucht.

Zusätzlich wurde Attenuated Total Reflection Infrarotspektroskopie (ATR; Abgeschwächte Totalreflexion) zur Überprüfung der synthetisierten Ag(I)-Präkursoren verwendet. Lichtmikroskope wurden genutzt, um Fotos ausgewählter sublimierter Ag(I)-Carboxylate aufzunehmen und Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS; X-Ray Photoelectron Spectroscopy) an einzelnen Proben wurde im Rahmen einer Kollaboration an der Universität Leipzig durchgeführt.

2.1 UHV-Apparaturen

Die ESD- und TDS-Experimente sowie die Elementaranalyse mit AES wurden in zwei verschiedenen UHV-Anlagen durchgeführt. Die Anlagen unterscheiden sich grundlegend in der verwendeten Probenpräparation. Mit Apparatur I können extern präparierte Probenschichten untersucht werden, während die Probenpräparation in Apparatur II *in situ* also intern im UHV der Vakuumkammer stattfindet. In beiden Anlagen basiert die Analytik primär auf der Massenspektrometrie. Apparatur II ermöglicht zusätzlich die Elementaranalyse mittels AES.

Extern präparierte Proben können über die Vorkammer in Apparatur I eingeschleust werden (

Abbildung 7). Die Vor- und Hauptkammer sind durch ein UHV-Ventil voneinander getrennt, sodass die Vorkammer zum Probenwechseln separat belüftet werden kann. Die Hauptkammer wird durch eine Turbomolekularpumpe (Pfeiffer HiPace 300) bei einem Druck von 10^{-9} mbar und die Vorkammer mit einer weiteren Turbomolekularpumpe (Pfeiffer TMU 071 P) bei einem Druck von etwa 10^{-8} mbar gehalten. Die Probe wird vor dem Einschleusen in einem Rahmen aus Kupfer befestigt und in einen Probenwagen gesetzt. Nach dem Evakuieren der Vorkammer kann der Probenwagen bei geöffnetem Ventil mit Hilfe eines Linearmanipulators in die Hauptkammer geschoben werden. Dort erfolgt der Transfer des Rahmens inklusive Probe aus dem Wagen mit einem *Wobble Stick* auf den Probenhalter der Hauptkammer. Der Probenhalter ist elektrisch isoliert und mit einem Picoampèremeter verbunden, welches den Strom, der über den Probenarm abfließt, misst. Anhand des Stroms wird die Bestrahlungsdosis berechnet. Das Picoampèremeter ermöglicht das Anlegen von negativen Spannungen, um ungewünschte Bestrahlungen zu vermeiden sowie den Startpunkt der Bestrahlung kontrollieren zu können. Durch das Anlegen einer positiven Spannung können die bei der Bestrahlung entstandenen sekundären Elektronen besser eingefangen werden, sodass diese bei der Bestrahlungsdosis berücksichtigt werden können.

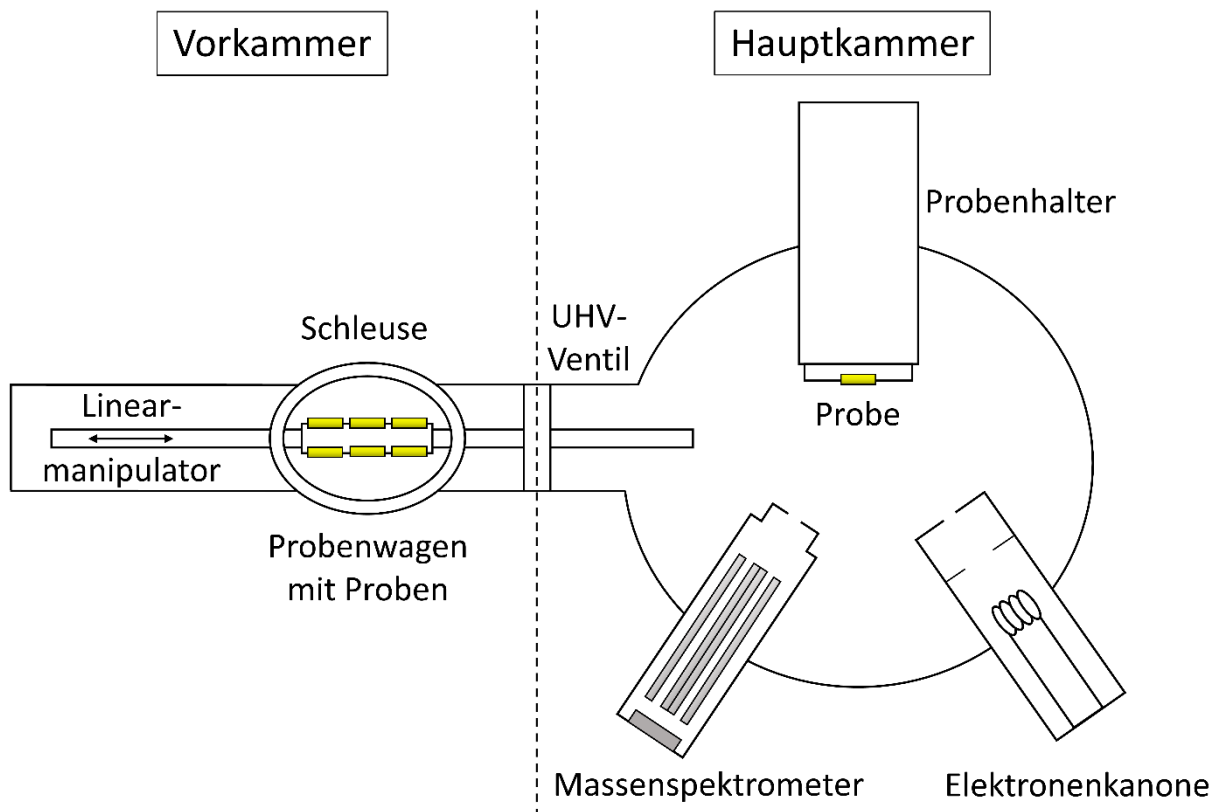


Abbildung 7. Schematischer Aufbau von Apparatur I zur Durchführung von Elektronen-stimulierten Desorptionsexperimenten.

Die Hauptkammer der Apparatur I ist mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (Restgasanalysator SRS RGA 300, Massenbereich m/z 1-300) und einer Elektronenkanone (Flood Gun, Specs FG15/40, bis zu 500 eV) ausgestattet, die im Winkel von 60° zueinander ausgerichtet sind. Dieser Aufbau ermöglicht eine Bestrahlung der Probe mit Elektronen und gleichzeitig die Analyse der dabei desorbierenden flüchtigen Produktspezies mittels des Massenspektrometers. Diese Art von Desorptionsexperiment wird als Elektronen-stimulierte Desorption (ESD) bezeichnet und in Kapitel 2.3 näher erläutert.

Apparatur II ermöglicht im Gegensatz zu Apparatur I eine Probenpräparation *in situ*, also in der Vakuumkammer selbst. Dazu müssen die verwendeten Präkursoren einen ausreichenden Dampfdruck haben, um sie gasförmig in die Vakuumkammer einlassen zu können. In Abbildung 8 ist der Aufbau der Apparatur II schematisch dargestellt. Die UHV-Anlage besteht aus zwei voneinander separierbaren übereinander liegenden Vakuumkammern, die mit Hilfe zweier Turbomolekularpumpen (obere Kammer: Pfeiffer HiPace 300, untere Kammer: Pfeiffer TMU 200MP) auf einen Druck von 10^{-10} mbar evakuiert werden.

Der Präkursor wird auf einer Ta-Folie adsorbiert, die auf einem Badkryostaten montiert ist. Der eingebaute Badkryostat wird mit flüssigem Stickstoff betrieben und kann die Folie auf etwa 100 K kühlen. Über einen Heizwiderstand kann die Folie auf bis zu 450 K erhitzt werden. Die Temperatur auf

der Folie wird mit einem Thermoelement gemessen. Wie in Apparatur I ist die Ta-Folie elektrisch isoliert. Der Probenstrom und darüber auch die Bestrahlungsdosis können während des Experiments mit einem Picoampèremeter bestimmt werden. Die Ta-Folie kann bei geöffnetem Ventil mittels eines elektrischen Linearmanipulators zwischen den Kammern hoch- und runtergefahren werden. In diesem Setup kann also in der oberen Kammer die Reinigung der Ta-Folie und die Analyse der Elementarzusammensetzung auf der Folie per AES (siehe Kapitel 2.7) durchgeführt werden. Das Einlassen des Präkursors oder Prozessgases sowie die Experimente zur Elektronen-stimulierten Desorption (siehe Kapitel 2.3) und thermischen Desorptionsspektrometrie (siehe Kapitel 2.6) können in der unteren Kammer durchgeführt werden.

Die untere Kammer (Abbildung 8, a) ist ausgestattet mit einer Elektronenkanone (Flood Gun, Specs FG15/40, bis zu 500 eV) und einem Quadrupol-Massenspektrometer (Restgasanalysator SRS RGA 300, Massenbereich m/z 1-300) und ähnelt somit dem Aufbau der Hauptkammer der Apparatur I. Zusätzlich befindet sich dort das Gaseinlasssystem, an welches bis zu drei verschiedene Präkursoren oder andere Prozessgase angeschlossen werden können. Das Gaseinlasssystem wird ebenfalls über eine eigene Turbomolekularpumpe (Pfeiffer HiPace 80) evakuiert. Es leitet die Gase über ein UHV-Ventil zur unteren Kammer hin durch ein Rohr, das direkt auf die Ta-Folie an der unteren Position des Kryostaten ausgerichtet ist.

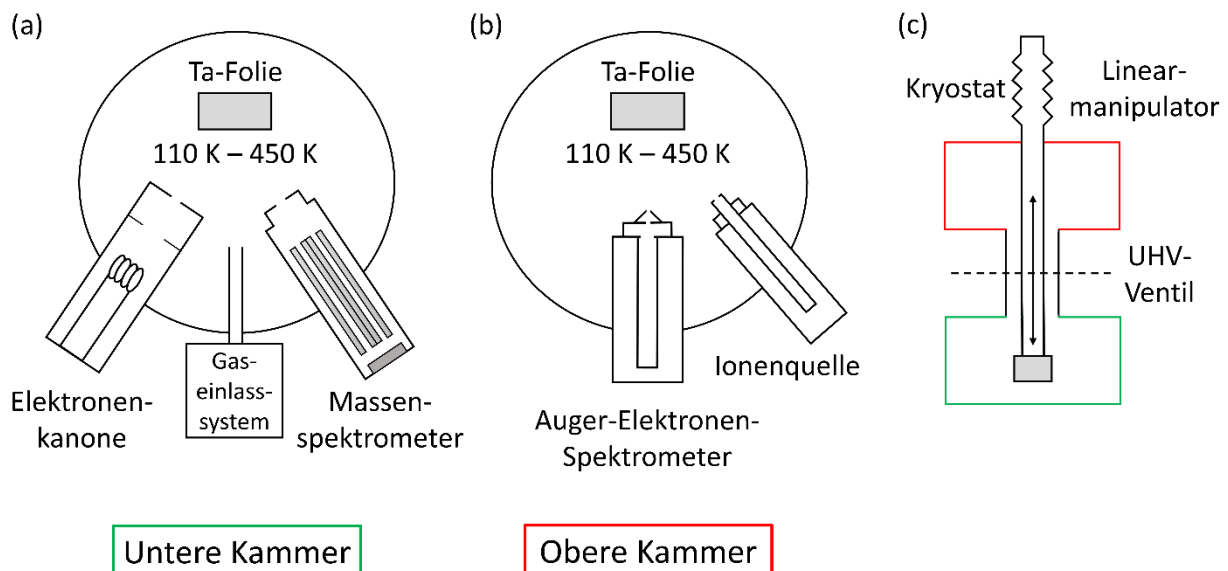


Abbildung 8. Schematischer Aufbau von Apparatur II mit der unteren Kammer (a) und der oberen Kammer (b). In (c) ist eine Seitenansicht der gesamten Apparatur II dargestellt, welche die Trennung der beiden Kammern (a) und (b) durch das UHV-Ventil zeigt und das Bewegen der Ta-Folie mittels Linearmanipulator zwischen den Kammern veranschaulicht.

Die obere Kammer (Abbildung 8, b) ist ausgestattet mit einem Auger-Elektronen-Spektrometer (STAIB DESA 100), welches die Analyse der Elementarzusammensetzung der Probe auf der Ta-Folie ermöglicht (siehe Kapitel 2.7). Mit Hilfe der eingebauten Ionenquelle (Specs IQE 11/35) unter Verwendung von Argon kann die Ta-Folie gereinigt werden (auch *Sputtern* genannt). Beim *Sputtern* werden Argon-Ionen mit einer hohen kinetischen Energie von etwa 3 keV auf die Folie geschossen. Die gereinigte Ta-Folie wird per AES auf zurückbleibende Kontaminationen überprüft, um so eine möglichst saubere Ta-Oberfläche vor jedem Experiment zu gewährleisten.

2.2 Probenpräparation

2.2.1 Extern präparierte Proben (Apparatur I)

Die Ag(I)-Carboxylate (Ag(I)-2,2-dimethylbutanoat, Ag(I)-benzoat, Ag(I)-2,2-dimethylbutanoat-d11, Ag(I)-2-methylpentanoat, Ag(I)-hexanoat und Ag(I)-heptanoat) wurden aus der entsprechenden Carbonsäure (2,2-Dimethylbutansäure, Benzoesäure, 2,2-Dimethylbutansäure-d11, 2-Methylpentansäure, Hexansäure, Heptansäure) und Silbernitrat mit Hilfe einer einfachen Fällungsreaktion (angelehnt an Synthese von *Szymańska et al.*)⁸² synthetisiert. Dazu wurden 3.5 mmol der Carbonsäure mit 3.5 mmol Kaliumhydroxid in einer Wasser-Ethanol Mischung (1:1 v/v) gelöst und gerührt. Etwa die gleiche Volumenmenge von 3.5 mmol Silbernitrat gelöst in Wasser wurde hinzugegeben. Es fiel ein weißer Feststoff aus, der aufgereinigt wurde, indem er abfiltriert und mit Wasser und Ethanol gewaschen und danach im Vakuum getrocknet wurde. Ag(I)-3,3-dimethyl-1-butynyl wurde von Oliver Feddersen-Clausen (www.modularflow.com) erworben.

Die Ag(I)-Präkursoren wurden auf eine vernetzte selbstassemblierende Monolage (SAM) aus Biphenylthiol (BPT) sublimiert, die vorher auf einer Goldoberfläche (200 nm Au auf 5 nm Ti auf Bor-dotiertem Silicium) präpariert wurde. Dazu wurde die Goldoberfläche zunächst 10 min in Peroxomonoschwefelsäure (H₂SO₄/H₂O₂ 3:1 v/v) per Ultraschallbehandlung gereinigt und mit Wasser und Ethanol (absolut) abgespült. Die Beschichtung mit dem BPT-SAM erfolgte durch Einlegen des Goldplättchens in eine 1 mM Lösung aus BPT in Ethanol (absolut) für 72 h. Danach wurde das beschichtete Goldplättchen mit Ethanol (absolut) abgespült und im Stickstoffstrom getrocknet. Die Aufnahme eines RAIR-Spektrums bestätigte die Bildung des BPT-SAMs. Der BPT-SAM wurde vor der Sublimation in die Apparatur I eingeschleust und durch Elektronenbestrahlung quervernetzt (qv). Für die Bestrahlung wurde eine Energie von 500 eV und eine Elektronendosis von 40.000 µC/cm² verwendet. Die Sublimation erfolgte dann wieder extern. Dazu wurde der qv-BPT-SAM ausgeschleust, auf dem Kühlfinger einer Sublimationsapparatur befestigt und der zugehörige Sublimationskolben mit

dem Präkursor (1-15 mg, je nach Präkursor) befüllt. Für die Sublimation wurde die Apparatur auf 5×10^{-2} mbar evakuiert und der Kolben auf 200 °C (240 °C für Ag(I)-benzoat) erhitzt, während der Kühlfinger durch stetigen Kühlwasserfluss gekühlt wurde. Die Sublimationsdauer betrug jeweils etwa eine Stunde. Danach wurde erneut ein RAIR-Spektrum aufgenommen, um die erfolgreiche Sublimation zu bestätigen.

2.2.2 Intern präparierte Proben (Apparatur II)

Die Präparation von Adsorbaten auf der Ta-Folie in Apparatur II folgte bereits früher publizierten Prozeduren.^{95,96} Dazu wurde der Präkursor $\text{Fe}(\text{CO})_5$ oder das Prozessgas NH_3 zunächst an das Gaseinlasssystem angeschlossen. Das flüssige $\text{Fe}(\text{CO})_5$ wurde über das *freeze-pump-thaw*-Verfahren in drei Zyklen entgast. Das gasförmige NH_3 wurde wie geliefert verwendet und mehrfach durch das Gaseinlasssystem geleitet, um eventuell vorhandene Luft zu entfernen. Die Substanzen wurden dann über das Gaseinlasssystem, wie in Kapitel 2.1 beschrieben, in die UHV-Kammer dosiert. Dabei wurde der entsprechende Präkursor im Einlasssystem vorgelegt, das Ventil zur unteren Kammer anschließend geöffnet und der Druckabfall im Einlasssystem beim Dosieren über ein kapazitives Manometer verfolgt. Hierbei entsprechen gleiche Druckabfälle während des Einlassens gleichen Einlassmengen.

Typischerweise wird bei jedem neuen Präkursor eine Schichtdickeneichung durchgeführt. Dazu wurden verschiedene Einlassmengen in zufälliger Reihenfolge bei kryogenen Temperaturen auf der frisch gesputterten Ta-Folie adsorbiert und anschließend TDS (siehe Abschnitt 2.6) gemessen. Anhand der Form und Lage der Desorptionssignale im TDS kann eine Aussage über die Bedeckung der Ta-Folie gemacht werden. Da die erste Monolage aufgrund von Molekül-Substrat-Wechselwirkungen stärker gebunden ist, weist sie höhere Desorptionstemperaturen auf als nachfolgende Monolagen, die über Molekül-Molekül-Wechselwirkungen gebunden sind. Ist das entsprechende Äquivalent an Einlassmenge gefunden, das gerade eine Monolage erzeugt, lässt sich daraus die Anzahl der Monolagen innerhalb einer Multilage abschätzen.

Zur Herstellung von Fe-Deponaten mittels Elektronen-induzierter Abscheidung (Electron Beam Induced Deposition; EBID) wurde die Ta-Folie entweder bei Raumtemperatur belassen oder auf 400 K erhitzt, das $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in die UHV-Kammer eingelassen und währenddessen die Elektronenbestrahlung bei 500 eV gestartet, sodass Fe auf der Ta-Folie abgeschieden wurde. Nachfolgend wurde das Substrat bei 450 K getempert. Für den autokatalytischen Wachstumsschritt wurden 10 mTorr $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei Raumtemperatur und ohne Elektronenbestrahlung eingelassen. Bei der Inhibierung erfolgte vor dem Einlassen von 10 mTorr $\text{Fe}(\text{CO})_5$ noch das Zudosieren von 20 mTorr NH_3 . Dies geschah ebenfalls bei Raumtemperatur und ohne Elektronenbestrahlung. Analog dazu erfolgte auch die Reaktivierung,

wobei das adsorbierte NH_3 vor dem autokatalytischen Wachstumsschritt Elektronen-induziert mit 500 eV von der Oberfläche entfernt wurde. Sowohl nach der Herstellung des Fe-Deponats als auch nach den autokatalytischen Wachstumsschritten wurde AES gemessen.

2.3 ATR- und Transmissions-Infrarotspektroskopie

Attenuated total reflection (ATR) Spektroskopie diente zur Bestätigung der erfolgreichen Synthese der Ag(I)-Carboxylate. Dazu wurde ein FTIR (Fourier-Transform-Infrarot) Spektrometer (Nicolet™ Summit, Thermo Scientific™) mit einem monolithischen Germanium-Kristall verwendet. Für ein Spektrum wurden 16 Scans im Bereich zwischen 4000 und 500 cm^{-1} aufgenommen und akkumuliert.

ATR ist eine verbreitete Direkt-Kontakt-Methode innerhalb der IR-Spektroskopie, da sie keiner aufwendigen Probenpräparation bedarf, nicht-destruktiv und schnell ist.⁹⁷ Die zu untersuchende Substanz muss lediglich mit einem Stempel an den ATR-Kristall angepresst werden. ATR beruht auf dem Phänomen der Totalreflexion und wird meist bei Proben verwendet, die Strahlung schlecht durchlassen und somit für eine Messung in Transmission nicht in Frage kommen. Ab einem bestimmten Einfallswinkel wird die IR-Strahlung beim Übergang von einem optisch dichteren Medium (ATR-Kristall) in ein optisch dünneres Medium (Probe) vollständig reflektiert. An diesen Bereichen bildet sich eine evaneszente Welle aus, die minimal in die Probe eindringt (2-15 μm) und dort teilweise von der Probe absorbiert wird. Dabei wird die evaneszente Welle und somit auch der an der Phasengrenze reflektierte IR-Strahl abgeschwächt.⁹⁷

Zusätzlich zu den ATR-Messungen wurden an einem evakuierten FTIR-Spektrometer (IFS 66v/S, Bruker Optics GmbH) Transmissions-IR-Spektren aufgenommen. Dazu wurden 0.1 % der Ag(I)-Substanz und 99.9 % KBr zu einem Pellet gepresst. Ein reines KBr-Pellet wurde als Hintergrund verwendet. Die Probenkammer des Spektrometers wurde bis auf einen Druck von 5-8 mbar evakuiert und das System mit N_2 gespült, um Restgase wie CO_2 und H_2O zu eliminieren.

2.4 Reflexions-Absorptions-Infrarotspektroskopie (RAIRS)

RAIRS wurde verwendet, um die extern präparierten Proben zu charakterisieren. Damit wurde einerseits die erfolgreiche Quervernetzung des BPT-SAMs und Sublimation des Präkursors auf den qv-BPT-SAM vor der Elektronenbestrahlung bestätigt und andererseits der mögliche Abbau des Präkursors nach der Elektronenbestrahlung verfolgt. Dazu wurde ein evakuiertes FTIR-Spektrometer (IFS 66v/S, Bruker Optics GmbH) mit einer Reflexions-Einheit und einem MCT-Detektor (Mercury-Cadmium-Telluride) verwendet. Für ein Spektrum wurden 400 Scans im Bereich zwischen 4000 und

750 cm^{-1} bei einer Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen. Die Probenkammer des Spektrometers wurde bis auf einen Druck von 5-8 mbar evakuiert und das System mit N_2 gespült, um Restgase wie CO_2 und H_2O zu eliminieren. Als Referenz-Hintergrundspektrum wurde ein vollständig deuterierter Hexadecanethiol SAM auf einer Goldoberfläche verwendet.

Diese Methode der Infrarotspektroskopie dient generell zur Analyse von adsorbierten dünnen Filmen auf einer reflektiven, oft metallischen Oberfläche.⁹⁸ Dabei trifft der Infrarotstrahl mit streifendem Einfallswinkel die Probe und wird dann an ihr reflektiert. Der Infrarotstrahl regt dort die Molekülschwingungen an, wodurch Absorptionen auftreten.

2.5 Elektronen-stimulierte Desorption (ESD)

Die Methode der ESD gehört zur Desorptionsspektrometrie und ermöglicht die massenspektrometrische Analyse von flüchtigen Produkten (Ionen oder Neutralteilchen), die bei der Elektronenbestrahlung von dünnen Schichten auf einer Oberfläche gebildet werden und desorbieren. In beiden UHV-Kammern der Apparaturen I und II wurde dafür ein Restgasanalysator (Quadrupol-Massenspektrometer) verwendet. Die Aufnahme der Spektren kann prinzipiell in zwei verschiedenen Messmodi erfolgen. Zum einen können vollständige Massenscans in einem bestimmten Massenbereich aufgenommen werden. Zum anderen kann die Intensität definierter m/z -Verhältnisse mit der Zeit aufgenommen werden, um so Rückschlüsse über die Desorptionskinetik und somit auch über die Reaktionsmechanismen zu gewinnen. Bei den in dieser Arbeit beschriebenen Experimenten kann davon ausgegangen werden, dass bei der ESD hauptsächlich Neutralteilchen detektiert werden, da der Querschnitt der Desorption von Neutralteilchen von einer Oberfläche um einige Größenordnungen größer ist als der von Ionen.^{99,100}

Wie in Kapitel 2.2.1 bereits beschrieben, werden die extern präparierten Proben hergestellt, indem die Ag(I) -Komplexe auf einen qv-BPT-SAM sublimiert werden. Auf reinen Goldoberflächen können im Kontakt mit der Umgebungsluft vor allem kohlenwasserstoffhaltige Verunreinigungen adsorbieren.¹⁰¹⁻¹⁰³ Dies führt wiederum dazu, dass im ESD entsprechende Signale auftauchen, die nicht zur untersuchten Probe gehören, wodurch die Analyse der Desorptionsprodukte der eigentlich interessierenden Substanz beeinträchtigt wird. Der qv-BPT-SAM unterdrückt die Adsorption aus der Umgebungsluft und minimiert so die Störsignale. Um die Desorption von adsorbierten Substanzen auf dem Rahmen der Probe zu verringern, wurde eine Cu-Maske über den Rahmen aus Kupfer mit eingespannter Probe gesetzt, deren zentrale Öffnung nur die Bestrahlung der Probe zulässt und die vom Rahmen elektrisch isoliert ist. Sowohl der Rahmen als auch die Cu-Maske wurden vor dem Einsetzen der Probe beziehungsweise vor dem ESD-Experiment durch Bestrahlung mit einer

Elektronenenergie von 500 eV gereinigt. Durch den Kontakt zum *Wobble Stick* wurde die Cu-Maske geerdet. Dieses Verfahren ermöglicht es, weitestgehend nur Signale desorbierender Spezies zu detektieren, die von der Probe selbst stammen. Zusätzlich wurde direkt vor jedem Bestrahlungsstart ein Hintergrund-Massenspektrum des Restgases in der Vakuumkammer als Background aufgenommen.

Intern präparierte Proben sind dagegen weniger anfällig für Kontaminationen aus der Umgebungsluft und bedürfen keinerlei Masken und Probenhalter, da die verwendeten Präkursoren bzw. Prozessgase zuvor entgast und direkt in die Vakuumkammer injiziert wurden, dort auf der Ta-Folie adsorbiert und bestrahlt wurden.

2.6 Thermische Desorptionsspektrometrie (TDS)

TDS gehört ebenso wie ESD zur Methode der Desorptionsspektrometrie. Die Desorption wird hier allerdings thermisch ausgelöst. Dennoch können hierbei auch Produkte der Elektronenbestrahlung detektiert werden, wenn diese zum Beispiel bei niedrigen Temperaturen weniger flüchtig sind oder die Desorption durch das Adsorbat gehemmt wird.¹⁰⁴ Die Desorptionstemperatur hängt maßgeblich von der Interaktion der einzelnen Spezies mit anderen Molekülen oder der Oberfläche ab. TDS wird daher häufig zur Bestimmung von Bindungs- und Adsorptionsenergien verwendet.¹⁰⁵ Die Lage und Form der Desorptionspeaks gibt zudem Aufschluss darüber, ab welcher dosierten Gasmenge eine Monolage oder Multilage erreicht wird und ermöglicht so eine Abschätzung der Adsorbatdicke.¹⁰⁶

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten TDS-Experimenten wurde der Präkursor in Apparatur II auf die etwa 100 K kalte Ta-Folie aufkondensiert und die Folie dann mit einer definierten Heizrate von 1 K/s bis auf 450 K erwärmt. Die dabei abhängig von der Temperatur desorbierenden Spezies wurden massenspektrometrisch detektiert und analysiert. Dabei wurde die Intensität definierter m/z-Verhältnisse als Funktion der Temperatur aufgenommen.

2.7 Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)

AES ist eine spektroskopische Methode, die zur Untersuchung der elementaren Zusammensetzung einer Oberfläche dient. Sie beruht auf dem Auger-Effekt, bei dem durch energiereiche Strahlung (z.B. ein hochenergetisches Primärelektron) ein Elektron aus der inneren Schale eines Atoms herausgelöst wird. Die entstandene Elektronenlücke wird dann durch ein nachrückendes Elektron einer höheren Elektronenschale aufgefüllt. Die dabei freiwerdende Energie wird auf ein weiteres Elektron in der äußeren Schale übertragen, welches dann als Auger-Elektron emittiert wird. Die detektierte Energie

des Auger-Elektrons gibt Auskunft über das Element, da sie spezifisch ist für bestimmte Übergänge innerhalb eines Elements. In Abbildung 9 ist dieser Prozess anhand eines KLM-Übergangs veranschaulicht. Die Übergänge werden dabei nach den beteiligten Elektronenschalen benannt. Diese können von Element zu Element variieren und auch innerhalb eines Elements können verschiedene Übergänge stattfinden.

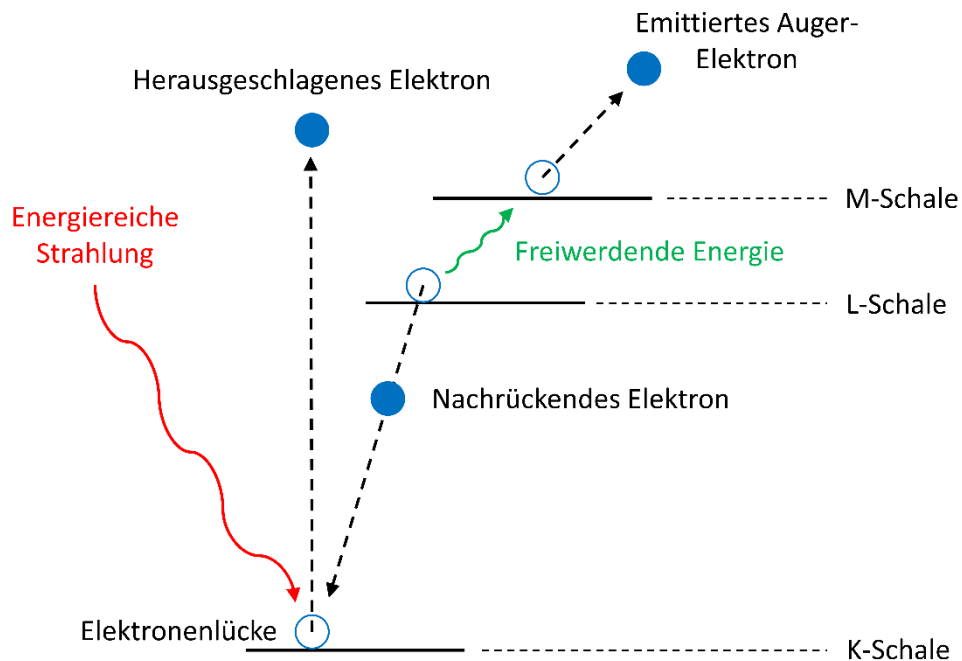


Abbildung 9. Schematische Darstellung des Auger-Effekts anhand eines KLM-Übergangs. Ein Elektron der inneren Schale (hier K-Schale) wird durch energiereiche Strahlung herausgeschlagen. Die Elektronenlücke wird durch ein nachrückendes Elektron einer höheren Atomschale (hier L-Schale) aufgefüllt. Die dabei freiwerdende Energie wird auf ein Elektron der äußeren Schale (hier M-Schale) übertragen, welches dadurch emittiert wird.

AES-Experimente wurden an intern präparierten Proben im oberen Teil der Apparatur II durchgeführt. Die Energie der Primärelektronen lag bei 5 keV. Das verwendete AES-Spektrometer (DESA 100, Staib Instruments) besitzt eine integrierte Elektronenkanone und einen doppelfokussierten zylindrischen Spiegelanalysator (Cylindrical Mirror Analyzer; CMA), der eine hohe Empfindlichkeit ermöglicht. Über den CMA und einen Sekundärelektronenvervielfacher werden die emittierten Auger-Elektronen detektiert, wobei zwei verschiedene Messmodi möglich sind. Im sogenannten *Lock-in* Modus wird ein differentielles Spektrum generiert, bei dem die Ableitung der Energieverteilung der Elektronen nach der Energie gemessen wird. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten AES-Experimenten wurden die Spektren im *Pulse-Counting* Modus aufgenommen, bei dem die Elektronenintensität direkt detektiert wird. Das Spektrum wurde danach numerisch nach der Energie abgeleitet. Dazu wurden 100 Scans im Bereich 100 eV bis 800 eV aufgenommen und akkumuliert. Die AES-Spektren wurden zur Kontrolle der

Deponat-Zusammensetzung und des Deponat-Wachstums benutzt. Dabei wurde das Wachstum über den Signalanstieg der drei Fe_{LMM} -Signale bestimmt. Da die absoluten AES-Intensitäten und auch die Form der Basislinie abhängig sind von der Auflösung während der Aufnahme der Spektren, wurden die Fe_{LMM} -Signale in Relation zu den beiden Ta_{NNN} -Signalen der frisch gesputterten Folie gesetzt. Zusätzlich wurde das Wachstum anhand der Abschwächung der beiden Ta_{NNN} -Signale (167 eV und 180 eV) durch Interpolation tabellierter Elektronen-Abschwächungslängen (Electron Attenuation Length, EAL) in Fe charakterisiert. Die EAL betragen 0.37 nm bei einer Elektronenenergie von 167 eV und 0.38 nm bei 180 eV.¹⁰⁷ Die Auswertungen der Signal-Intensitäten erfolgten in allen Fällen aus den differentiellen Spektren. Die direkten Spektren wurden dazu mit Hilfe der *Methode der kleinsten Quadrate* basislinienkorrigiert. Die Spektren wurden dann numerisch nach der Elektronenenergie abgeleitet, mit einem Savitzky-Golay-Filter geglättet und eine Peak-to-Peak Auswertung durchgeführt. Dabei wurden die Intensitätsunterschiede zwischen Minimum und Maximum eines Signals bestimmt und unter Berücksichtigung der jeweiligen Empfindlichkeitsfaktoren ausgewertet.¹⁰⁸ Dies gibt Aufschluss über die elementare Zusammensetzung des Deponats.

2.8 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)

XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) ist eine analytische Methode, die Aufschluss über die chemische Zusammensetzung von Oberflächen und Festkörpern gibt. Dabei wird die zu untersuchende Probe mit Röntgenstrahlung bestrahlt, wodurch kernnahe Elektronen der Atome freigesetzt werden. Allerdings werden nur die Elektronen der oberflächennahen Atome von der Probe emittiert. Diese Elektronen haben eine spezifische Bindungsenergie. Aus der gemessenen kinetischen Energie der emittierten Elektronen kann diese Bindungsenergie bestimmt werden, welche elementspezifisch ist und somit Auskunft über Zusammensetzung der untersuchten Probe gibt. In Abhängigkeit von der chemischen Umgebung des Atoms, kann sich die Bindungsenergie verschieben und so Bindungs- und Oxidationszustände bestimmt werden.

XPS wurde in dieser Arbeit verwendet, um die Homogenität der sublimierten Proben einzuschätzen. Die zu untersuchenden Proben wurden direkt (ohne den BPT-SAM) auf ein zuvor gereinigtes Au-Substrat sublimiert und mit doppelseitigem, leitfähigem Karbon-Klebeband auf einem Probenhalter befestigt. Die XPS-Messungen wurden an einem VG ESCALAB 220I XL Spektrometer (Thermo Scientific™) an der Universität Leipzig bei Raumtemperatur und einem Hintergrunddruck von $< 1 \times 10^{-8}$ mbar durchgeführt. Als Röntgenquelle wurde nicht-monochromatisches $Al K_{\alpha}$ (1486.6 eV) verwendet. Die XPS-Daten wurden mit der Unifit Software (Version 2022, Unifit Scientific Software GmbH)¹⁰⁹ analysiert.

2.9 Optische Mikroskopie

Ein optisches Mikroskop (Motic BA210 LED Mikroskop) wurde benutzt, um Fotos der sublimierten Schichten von Ag(I)-2,2-dimethylbutanoat, Ag(I)-benzoat und Ag(I)-3,3-dimethyl-1-butynyl aufzunehmen. Dabei wurde eine 40-fache Vergrößerung verwendet.

3. Ergebnisse

3.1 Elektronen-induzierte Zersetzung von Silber(I)-Präkursoren (Publikation II)

Generell ist das Verständnis der Elektronen-induzierten Reaktionen essenziell für das Design von vielversprechenden FEBID-Präkursoren im Hinblick auf die effiziente Zersetzung und damit auch den hohen Metallgehalt der Deponate.⁶⁹ Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit der Einfluss der Ligandenstruktur auf die Effizienz der Elektronen-induzierten Zersetzung von Ag(I)-Komplexen untersucht.

Silber(I)-Carboxylate haben in letzter Zeit ein erhöhtes Interesse in der FEBID-Community erfahren. Der erste Silber(I)-Präkursor, der im FEBID-Verfahren angewendet wurde, war Ag(I)-2,2-dimethylbutanoat.⁷⁴ Dabei wurden Deponate mit Silbergehalten von bis zu 73 atom% hergestellt.⁷⁴ Auch FEBID von Ag(I)-pentafluorpropanoat erzielte Deponate mit Silbergehalten von bis zu 76 atom%.⁷⁵ Die Problematik des typischerweise eher geringen Dampfdrucks von Ag(I)-Carboxylaten wurde bei diesen beiden Präkursoren durch ein geheiztes Gaseinlasssystem gelöst.^{74,75} Der vielversprechend hohe Silbergehalt der resultierenden FEBID-Deponate macht Ag(I)-2,2-dimethylbutanoat auch aus reaktionsmechanistischer Sicht attraktiv.

Studien an Cu(II)-oxalat haben gezeigt, dass Elektronenstoß-Ionisation zur effizienten Fragmentierung des Oxalats und zur Bildung des stabilen Produktmoleküls CO₂ führt.¹¹⁰ Darauf basierend ist auch für Carboxylat-Liganden ein Reaktionsmechanismus wahrscheinlich, bei dem durch α -Spaltung thermodynamisch stabiles und flüchtiges CO₂ und ein entsprechendes organisches Radikal gebildet werden (Abbildung 10).¹¹⁰⁻¹¹³

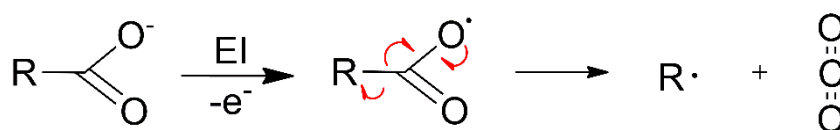


Abbildung 10. Fragmentierung des Carboxylat-Liganden eines Metall-Komplexes durch Elektronenstoß-Ionisation (EI). Die roten Pfeile zeigen die Elektronenumlagerung in Folge der α -Spaltung. Dabei werden CO₂ und ein organisches Radikal R[•] gebildet. Die Abbildung wurde aus Publikation II entnommen.⁸¹

Um ein tiefergehendes Verständnis der Chemie zu erlangen, die während der Elektronen-induzierten Fragmentierung von Ag(I)-Carboxylaten abläuft, wurden verschiedene Ag(I)-Komplexe untersucht. Die Ergebnisse dieser Studie sollen nachfolgend anhand der drei Komplexe Ag(I)-2,2-dimethylbutanoat, Ag(I)-benzoat und Ag(I)-3,3-dimethyl-1-butynyl diskutiert werden (siehe Abbildung 5, Kapitel

1.4 Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.). Zusätzlich wurden auch Ag(I)-2,2-dimethylbutanoat-d11, Ag(I)-2-methylpentanoat, Ag(I)-hexanoat und Ag(I)-heptanoat untersucht (siehe Publikation II, Fig. 2 (4-7)).

Ag(I)-2,2-dimethylbutanoat steht hier stellvertretend für die restlichen Ag(I)-Carboxylate mit Alkylseitenketten, die analoge Trends im Elektronen-induzierten Fragmentierungs- und Abbauverhalten zeigten. Um Einblicke in die Chemie der Elektronen-induzierten Fragmentierung der genannten Ag(I)-Komplexe zu erhalten, wurden diese oberflächenanalytisch im UHV untersucht. Dazu wurden die Ag(I)-Komplexe durch ein Sublimationsverfahren auf einen quervernetzten BPT-SAM aufgebracht. Die während des ESD-Experiments desorbierenden, flüchtigen Produkte wurden mittels Massenspektrometrie detektiert und analysiert und der Abbau schwingungsspektroskopisch per RAIRS untersucht. Abbildung 11 zeigt die ATR-Spektren der drei Ag(I)-Komplexe sowie die RAIR-Spektren der sublimierten Substanzen vor und nach der Elektronenbestrahlung bei 50 eV mit einer Dosis von 1 C/cm^2 . In allen drei Fällen zeigt der Vergleich der ATR- und RAIRS-Spektren vor der Bestrahlung, dass die Sublimation erfolgreich war. Für die beiden Carboxylate Ag(I)-2,2-dimethylbutanoat (Abbildung 11, a) und Ag(I)-benzoat (Abbildung 11, b) lässt sich außerdem anhand des Vergleichs der jeweiligen ATR- und RAIRS-Spektren eine Aussage über die Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche treffen. Für Ag(I)-2,2-dimethylbutanoat und Ag(I)-benzoat ist die Intensität der asymmetrischen (1520 cm^{-1} bzw. 1516 cm^{-1}) gegenüber der symmetrischen (1394 cm^{-1} bzw. 1390 cm^{-1}) Carboxylat-Streckschwingung in den RAIRS-Spektren schwach. Das ATR-Spektrum zeigt hingegen in beiden Fällen intensive asymmetrische Banden auf. Diese Beobachtungen sprechen unter Berücksichtigung der Oberflächenauswahlregel¹¹⁴ für eine aufrechte Orientierung der Dimere auf der Oberfläche (siehe Publikation II, Fig. 4). Laut dieser Regel sind Banden im RAIRS nur dann sichtbar, wenn das entsprechende Übergangsdipolmoment mindestens eine Komponente senkrecht zur Oberfläche aufweist. Auch Ag(I)-3,3-dimethyl-1-butynyl (Abbildung 11, c) zeigt schwache asymmetrische und symmetrische Carboxylat-Streckschwingungen (1550 cm^{-1} und 1390 cm^{-1}), die allerdings auf eine CO_2 -Aufnahme durch den Präkursor zurückzuführen sind. Dies ist im Einklang mit Studien die zeigen, dass Ag(I)-Alkyle dazu neigen, CO_2 in die Ag-C-Bindungen einzubauen, was zur Bildung von Ag(I)-Carboxylaten führt.¹¹⁵

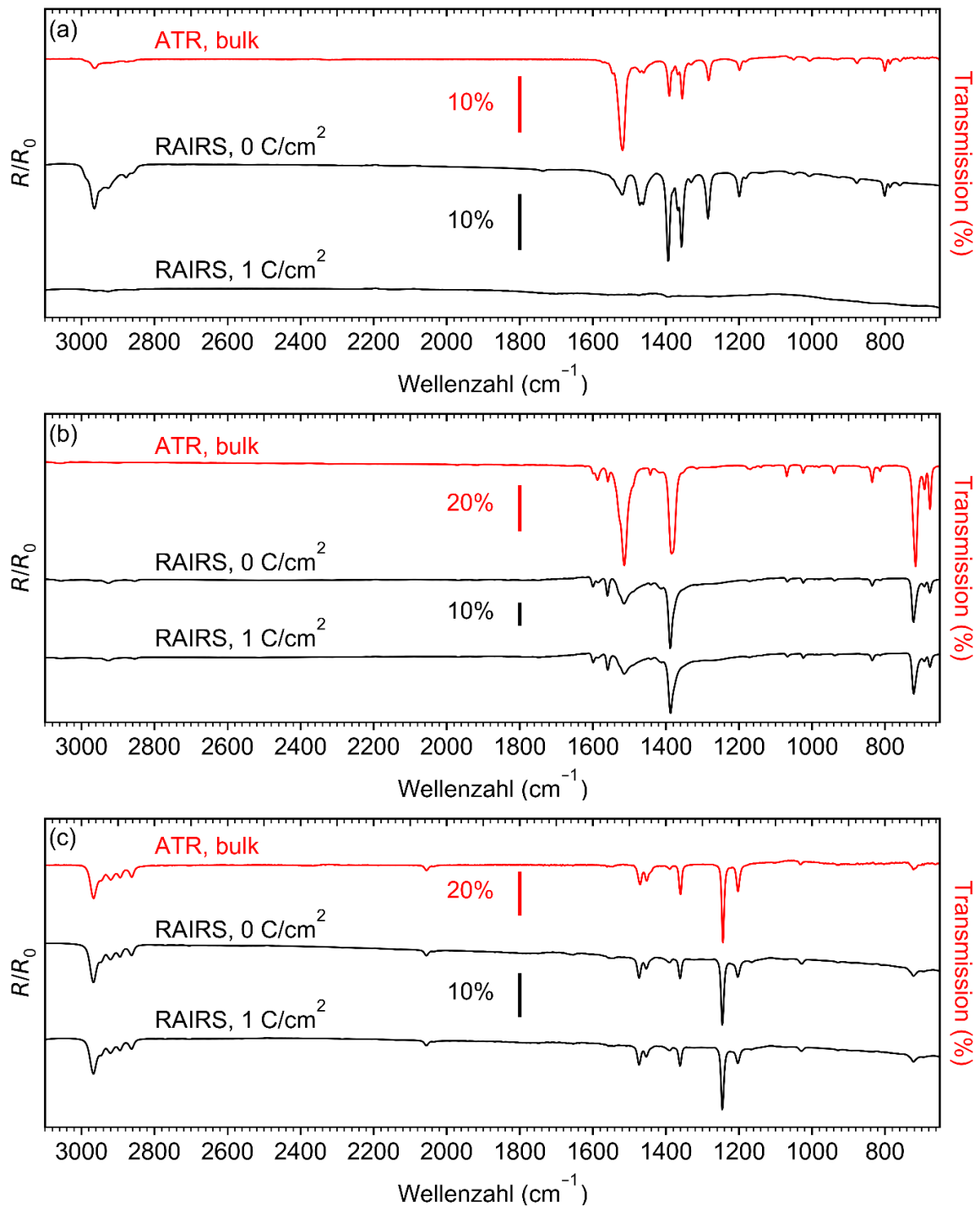


Abbildung 11. IR-Spektren von (a) Ag(I)-2,2-dimethylbutanoat, (b) Ag(I)-benzoat und (c) Ag(I)-3,3-dimethyl-1-butynyl. Das obere Spektrum (rot) in jedem Rahmen zeigt die ATR-Daten der Bulk-Substanzen. Die anderen beiden Spektren zeigen die RAIRS-Daten der auf qv-BPT/Au sublimierten Substanzen vor (0 C/cm^2) und nach der Elektronenbestrahlung (1 C/cm^2) bei 50 eV. Die Abbildung wurde aus Publikation II adaptiert.⁸¹

Die RAIR-Spektren vor und nach der Elektronenbestrahlung zeigen, dass für Ag(I)-2,2-dimethylbutanoat (Abbildung 11, a) eine komplette Zersetzung erreicht wurde. Um den Elektronen-induzierten Abbau der drei Ag(I)-Komplexe vergleichend darzustellen, musste aber sichergestellt werden, dass die Dicken der sublimierten Schichten ähnlich sind. Da die effiziente Eindringtiefe bei

einer Elektronenenergie von 50 eV bei etwa 1 nm liegt,¹¹⁶ werden hinreichend dünne Schichten benötigt, um eine komplette Zersetzung möglich zu machen. Die Sublimatschichten wurden dazu hinsichtlich ihrer Homogenität per optischer Mikroskopie und XPS charakterisiert. Zusätzlich wurden die jeweiligen ATR- und RAIRS-Daten hinzugezogen. Die mikroskopischen Bilder (siehe Publikation II, Supplementary Materials, Fig. S3) legten nahe, dass das Sublimat nicht homogen auf der Oberfläche verteilt ist. Auch Studien an sublimiertem Cisplatin zeigten die Ausbildung inselartiger Kristalle auf der Oberfläche.¹¹⁷ Dennoch konnte anhand des Vergleichs definierter Banden in den ATR- und RAIR-Spektren, sowie durch Analyse der XPS-Daten von Sublimaten der drei Ag(I)-Komplexe auf Basis von Modellen zur Abschwächung des Au 4f Signals der Unterlage für unterschiedliche Oberflächenbedeckung und Schichtdicke des Sublimats festgestellt werden, dass die Menge des Ag(I)-benzoats und Ag(I)-3,3-dimethyl-1-butynyls auf der Oberfläche generell nicht die des Ag(I)-2,2-dimethylbutanoats überschritten haben sollte (siehe Publikation II, Supplementary Materials, Kapitel 2). Somit wäre eine komplette Zersetzung zumindest theoretisch möglich gewesen. Im Gegensatz zur vollständigen Elektronen-induzierten Zersetzung des Ag(I)-2,2-dimethylbutanoats ist bei Ag(I)-benzoat und Ag(I)-3,3-dimethyl-1-butynyl allerdings höchstens ein geringer Abbau der Banden im RAIRS feststellbar (Abbildung 11, b und c). Daraus folgt, dass Ag(I)-benzoat und Ag(I)-3,3-dimethyl-1-butynyl eine deutlich geringere Sensitivität gegenüber Elektronenbestrahlung haben als Ag(I)-2,2-dimethylbutanoat.

Um herauszufinden, warum sich Ag(I)-2,2-dimethylbutanoat unter Elektronenbestrahlung besser zersetzt als die anderen beiden hier untersuchten Ag(I)-Komplexe, wurden ESD-Experimente zu allen drei Präkursoren durchgeführt. Dabei wurden während der Elektronenbestrahlung bei 50 eV Massenspektren der desorbierenden neutralen Fragmente aufgenommen (Abbildung 12). Das Massenspektrum von Ag(I)-2,2-dimethylbutanoat (Abbildung 12, a) zeigt H₂ und CO₂ als Hauptprodukte, da m/z 2 (H₂⁺⁺) und m/z 44 (CO⁺⁺) die intensivsten Signale darstellen. H₂ ist auch im Restgas-Hintergrundspektrum (Background; BG) vorhanden, während CO₂ ausschließlich durch Elektronen-induzierte Zersetzung von Ag(I)-2,2-dimethylbutanoat gebildet wird. Weitere Signale bei m/z 70 (C₅H₁₀⁺⁺) und m/z 55 (C₅H₁₀⁺⁺ - CH₃^{*}) in Verbindung mit C₃-Fragmenten (m/z 39 (C₃H₃⁺) und m/z 41–43), C₂-Fragmenten (m/z 26–29) und C-Fragmenten (m/z 13–15) weisen auf die Desorption einer Kohlenwasserstoffverbindung hin. Signale bei m/z 16 (O⁺⁺) und m/z 12 (C⁺⁺) sind Teil der CO₂-Fragmentierung. Das Ergebnis belegt die bereits vermutete α -Spaltung des Carboxylats, bei der CO₂ entsteht (Abbildung 10). Bei der Spaltung wird zusätzlich ein Alkylradikal freigesetzt, also C₅H₁₁⁺⁺ im Fall von Ag(I)-2,2-dimethylbutanoat. Dieses Alkylradikal würde m/z 71 entsprechen. Durch Abspaltung eines H-Radikals wird das entsprechende Alken (m/z 70) gebildet. Diese Schlussfolgerung wird durch den Vergleich mit dem Massenspektrum des Alkens gestützt (siehe Publikation II, Fig. 7). Für alle anderen Ag(I)-Carboxylate mit Alkylketten wurden analog jeweils auch CO₂ und das entsprechende

Alken beobachtet (siehe Publikation II, Supplementary Materials, Fig. 2 und Fig. S10). Ebenfalls wurde eine vollständige Zersetzung nach 1 C/cm^2 per RAIRS bestätigt (siehe Publikation II, Supplementary Materials, Fig. S11). Die H_2 -Bildung könnte mit der Rekombination zweier H-Radikale erklärt werden. Bekräftigt wurde diese Annahme zusätzlich durch ESD-Experimente an vollständig deuteriertem Ag(I)-2,2-dimethylbutanoat, bei denen D_2 gebildet wurde (siehe Publikation II, Supplementary Materials, Fig. S9, Tab. S6).

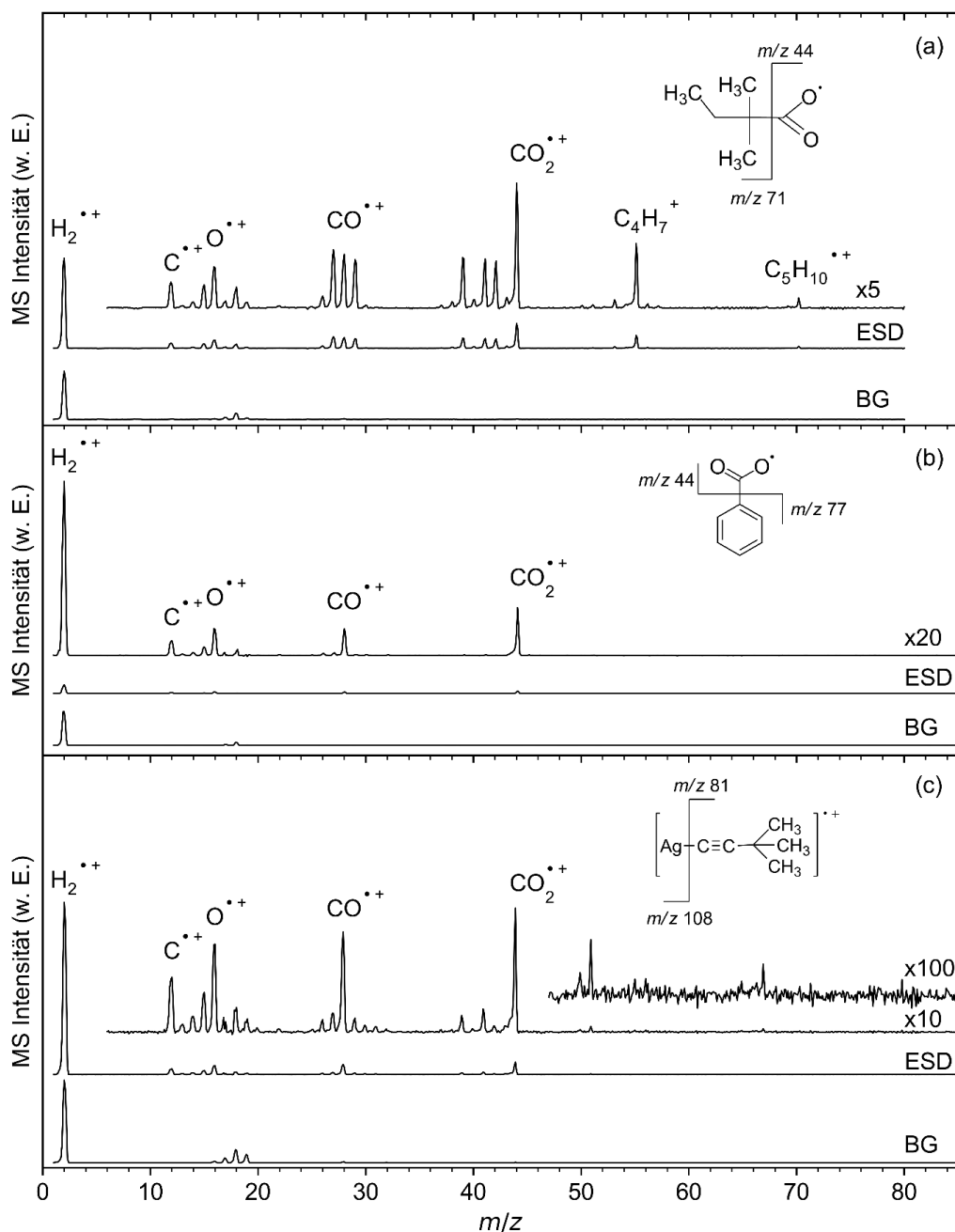


Abbildung 12. Massenspektren der flüchtigen Desorptionsprodukte von (a) Ag(I)-2,2-dimethylbutanoat, (b) Ag(I)-benzoat und (c) Ag(I)-3,3-dimethyl-1-butynyl während der Elektronenbestrahlung mit 50 eV, sowie Background-Massenspektren, die direkt vor der jeweiligen Bestrahlung aufgenommen wurden. Alle ESD-Massenspektren wurden durch Abziehen des entsprechenden Background-Spektrums korrigiert. Die Fragmentierungen in (c) deuten auf Carboxylat-Verunreinigungen hin. Die Abbildung wurde aus Publikation II adaptiert.⁸¹

Die Ergebnisse werfen die Frage auf, warum Ag(I)-Carboxylate mit Alkylketten sich unter Elektronenbestrahlung effizient zersetzen, während dies für Ag(I)-benzoat und Ag(I)-3,3-dimethyl-1-butynyl laut der RAIRS-Daten (Abbildung 11, b und c) nicht der Fall ist. Das ESD-Spektrum von Ag(I)-benzoat (Abbildung 12, b) zeigt zwar, dass auch hier CO₂ freigesetzt wird, jedoch fehlen Signale, die auf die Phenyl-Gruppe des Benzoat-Liganden hinweisen könnten. Daraus folgt, dass der Phenylring schlechter zu entfernen ist als eine Alkylgruppe. Ebenso wird das ESD-Spektrum des Ag(I)-3,3-dimethyl-1-butynyls vom CO₂-Signal dominiert, das aufgrund der Affinität des Präkursors hinsichtlich der Aufnahme von CO₂ und Umlagerung zum Carboxylat auftritt. Daneben sind aber nur sehr geringe kohlenwasserstoffhaltige Signale identifizierbar. Die generell schwachen Signale im ESD, sowie die geringen Intensitätsverluste im RAIRS in Kombination mit früheren Analysen per energiedispersiver Röntgenspektroskopie (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy; EDX) von Ag(I)-3,3-dimethyl-1-butynyl, die keine Veränderung der Elementarzusammensetzung während der Elektronenbestrahlung zeigten,⁷⁴ deuten auf eine schlechte Elektronen-induzierte Zersetzbarkeit dieses Präkursors hin.

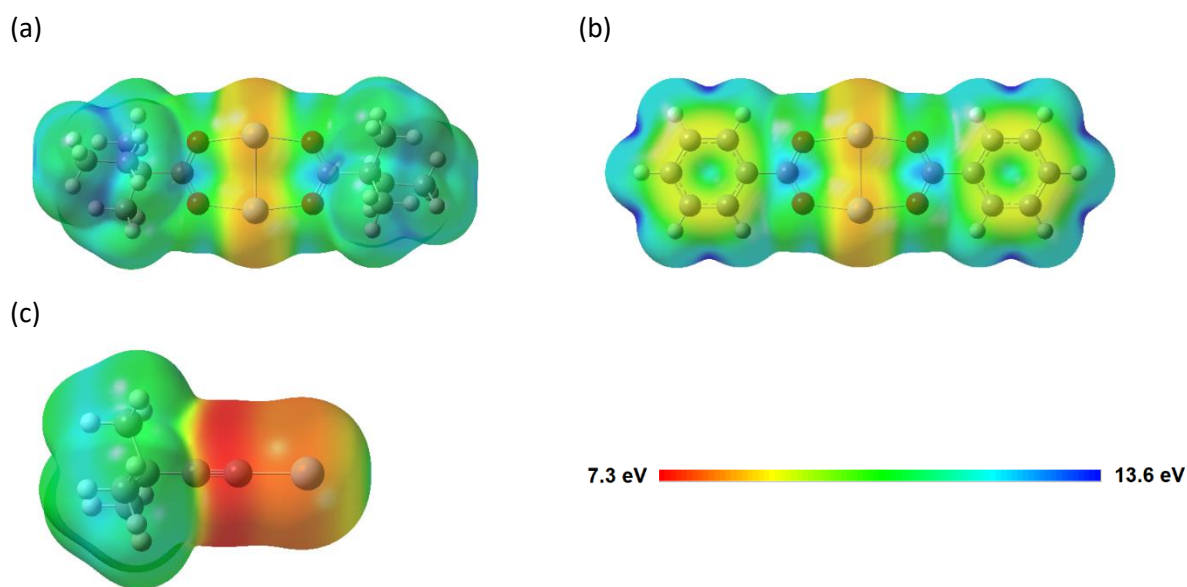


Abbildung 13. Average Local Ionization Energy (ALIE) der Moleküloberfläche des Ag(I)-2,2-dimethylbutanoat Dimers (a), des Ag(I)-benzoat Dimers (b) und des Ag(I)-3,3-dimethyl-1-butynyl Monomers (c). Die Berechnung wurde auf Basis des B3LYP-GD3BJ/def2TZVPP Levels durchgeführt. Die Farbskala repräsentiert die ALIE-Verteilung über das jeweilige Molekül. Die Abbildung wurde aus Publikation II entnommen.⁸¹

Um die Befunde zu erklären, wurde die Effizienz der Zersetzbarkeit der drei Ag(I)-Präkursoren zusätzlich durch theoretische Untersuchungen anhand der mittleren lokalen Ionisationsenergie (Average Local Ionization Energy; ALIE)¹¹⁸ betrachtet. Diese ergaben für alle drei Präkursoren niedrige ALIE-Werte am Silber-Atom. Daher führt die Ionisation bevorzugt zur Entfernung der Elektronendichte an dieser Koordinationsbindung, wie in Abbildung 10 bereits gezeigt. Beim Ag(I)-benzoat ergeben sich jedoch zusätzlich geringe ALIE-Werte entlang des aromatischen Rings. Außerdem kann die Ladung über

das aromatische System delokalisiert werden. Auch für Ag(I)-3,3-dimethyl-1-butynyl ergibt sich ein zusätzlicher besonders geringer ALIE-Wert im Bereich der Dreifachbindung. In beiden Fällen ist also neben der Ionisierung am Ag-Atom eine Ionisierung aus dem π -Elektronensystem möglich, welche die Fragmentierungseffizienz nach der Ionisation verringert. Dies erklärt die vergleichsweise sehr schwache Sensitivität von Ag(I)-benzoat und Ag(I)-3,3-dimethyl-1-butynyl gegenüber Elektronenbestrahlung und die damit einhergehende schlechte Elektronen-induzierte Zersetzbarkeit.

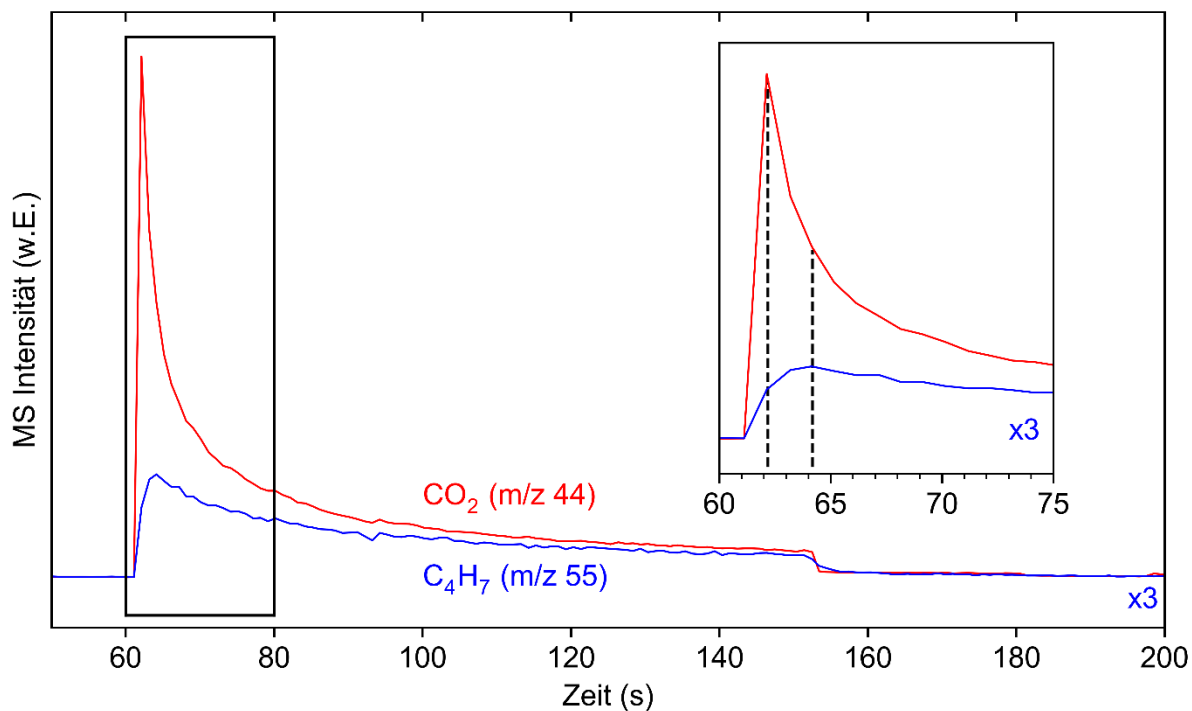


Abbildung 14. ESD als Funktion der Zeit während der Elektronenbestrahlung von Ag(I)-2,2-dimethylbutanoat bei 50 eV. Dabei wurden m/z 44 (rot, CO_2) und m/z 55 (blau, stellvertretend für 2-Methyl-2-buten) verfolgt. Der plötzliche, steile Anstieg der ESD-Signale markiert den Start der Bestrahlung. Der durchschnittliche Probenstrom lag bei $17 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ bei einer Elektronendosis von $1400 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Die Abbildung wurde aus Publikation II adaptiert.⁸¹

Nachdem der Vergleich der drei Ag-Präkursoren gezeigt hat, dass Ag(I)-2,2-dimethylbutanoat sich am effizientesten Elektronen-induziert zersetzt, soll in einem letzten Schritt der Grund dafür beleuchtet werden. Anhand der ESD-Daten wurde bereits gezeigt, dass sich bei der Elektronen-induzierten Zersetzung von Ag(I)-2,2-dimethylbutanoat ein Alkylradikal ($\text{C}_5\text{H}_{11}^{\bullet}$) und CO_2 bildet. Das Alkylradikal lagert sich unter Abspaltung eines H-Radikals zum entsprechende Alken (m/z 70) um. Theoretisch können sich bei dieser Umlagerung drei verschiedene Alkene (3-Methyl-1-buten, 2-Methyl-1-buten, 2-Methyl-2-Buten; siehe Publikation II, Fig. 8) ausbilden. Hierbei ist 2-Methyl-2-buten jedoch am stabilsten.^{119,120} Kinetische Experimente an Ag(I)-2,2-dimethylbutanoat (Abbildung 14) zeigten außerdem, dass m/z 55 (stellvertretend für das Alken) im ESD langsamer ansteigt und auch im

Folgenden langsamer abflacht als das CO₂-Signal. Das spricht dafür, dass während der Elektronen-induzierten Zersetzung zunächst das Alkylradikal und CO₂ gebildet werden und in einer nachfolgenden Reaktion eine Umlagerung des Alkylradikals unter Abspaltung eines H-Radikals zum Alken erfolgt. Derselbe Effekt wurde auch in einem analogen Experiment mit Elektronenbestrahlung bei 500 eV festgestellt (siehe Publikation II, Supplementary Materials, Fig. S14).

Abschließend wurde ein Reaktionsmechanismus für die effiziente Elektronen-induzierte Zersetzung von Ag(I)-2,2-dimethylbutanoat aufgestellt (Abbildung 15). Zunächst erfolgt die Elektronenstoß-Ionisation des Carboxylats, das über eine α -Spaltung ein CO₂-Molekül und ein Alkylradikal (C₅H₁₁•) bildet. Das CO₂-Molekül kann desorbieren, während das Alkylradikal im nächsten Schritt unter Abspaltung eines H-Radikals zum 2-Methyl-2-buten umgelagert wird. Die gebildeten H-Radikale können rekombinieren und als H₂ desorbieren. Dieser Reaktionsmechanismus ist auch analog für die anderen untersuchten Ag(I)-Carboxylate mit aliphatischen Liganden wahrscheinlich.

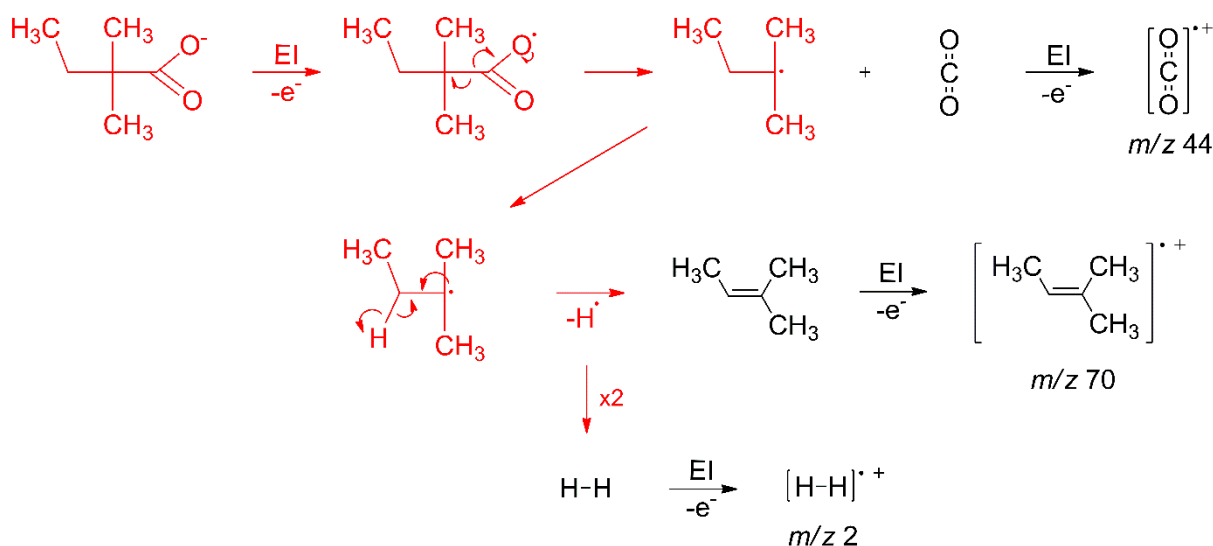


Abbildung 15. Reaktionsmechanismus der Elektronen-induzierten Zersetzung von Ag(I)-2,2-dimethylbutanoat. Rot markiert sind die Oberflächenreaktionen, die während der Elektronenbestrahlung auftreten. Schwarz markiert sind die stabilen, flüchtigen Produkte, die von der Oberfläche desorbieren und im MS anhand ihrer typischen Fragmente detektiert werden. Die Abbildung wurde aus Publikation II entommen.⁸¹

Die Untersuchung der Elektronen-induzierten Zersetzung von verschiedenen Ag(I)-Präkursoren hat gezeigt, dass Carboxylate mit aliphatischen Liganden unter Elektronenbestrahlung vollständig zersetzt werden können. Dies liegt an der Tatsache, dass die Elektronenstoß-Ionisation effektiv am Carboxylat stattfindet und so letztendlich stabile, flüchtige Produkte gebildet werden können. Diese Erkenntnisse geben eine generelle Orientierungshilfe für das Design neuartiger, effizienter FEBID-Präkursoren.

3.2 Kontrolle der Elektronen-induzierten Abscheidung von Fe(CO)₅ (Publikation III)

Neben den Elektronen-induzierten Reaktionen und damit einhergehenden Zersetzungsmechanismen der metallorganischen Präkursoren spielen die bisher kaum systematisch studierten thermischen Oberflächenreaktionen während FEBID eine nicht zu vernachlässigende Rolle, insbesondere in Bezug auf die räumliche Selektivität der Abscheidung. Ein weiteres experimentelles Teilprojekt, das sich ebenfalls aus dem Übersichtsartikel (**Publikation I**) ergab, beschäftigte sich daher mit der thermischen Oberflächenchemie von Eisenpentacarbonyl (Fe(CO)₅) (Abbildung 6).

Fe(CO)₅ gehört zu den am besten untersuchtesten FEBID-Präkursoren^{36,86–93} und Oberflächenreaktionen von Fe(CO)₅ wurden bereits vielfach unter UHV-Bedingungen analysiert.^{121–132} Studien zeigten außerdem, dass unter UHV-Bedingungen autokatalytisches Wachstum (AW) von Fe aus Fe(CO)₅ auf verschiedenen Oberflächen bei Raumtemperatur auftritt,^{90,121–123,133–138} aber auch, dass bestimmte zusätzlich aufgebrauchte Molekülschichten, wie beispielsweise 2H-tetraphenylporphyrin (2HTPP), AW inhibieren können.¹³³ Die Hypothese des hier beschriebenen Projekts war es, anstelle von 2HTPP NH₃ als Prozessgas zu verwenden, da es bei Raumtemperatur auf die Oberfläche dosiert und relativ einfach per Elektronenbestrahlung entfernt werden kann.^{95,117,139} Zudem war bekannt, dass CVD von Fe(CO)₅ auf oxidischen Oberflächen durch NH₃ inhibiert wird.¹⁴⁰ Folglich wurde hier untersucht, wie sich die thermische Chemie bei FEBID durch NH₃ als zusätzliches Prozessgas kontrollieren lässt. Dazu wurde das AW von Fe aus Fe(CO)₅, die potentielle Inhibierung des AWs mit Hilfe von NH₃ sowie die Reaktivierung der Oberfläche durch Elektronenbestrahlung unter UHV-Bedingungen untersucht (Abbildung 6).

Zunächst wurden Fe-Deponate mit verschiedenen Einlassmengen von Fe(CO)₅ durch Elektronenbestrahlung bei 500 eV auf einer Ta-Folie bei 400 K abgeschieden (Abbildung 16), um sicherzustellen, dass die Dicke des Deponats nicht die Ausdringtiefe der Auger-Elektronen überschreitet. Der Abscheideprozess wird hier als EBID (Electron Beam Induced Deposition) bezeichnet, da kein fokussierter Elektronenstrahl verwendet, sondern die gesamte Ta-Folie bestrahlt wird. Erwartungsgemäß wurden die Fe-Signale (592, 651 und 704 eV) mit zunehmender Einlassmenge von Fe(CO)₅ intensiver, während die beiden Ta-Signale (167 und 180 eV) an Intensität verlieren und schließlich bei einer Einlassmenge von 20 mTorr Fe(CO)₅ Basislinien-Niveau erreichen. Das C-Signal (271 eV) wird mit zunehmender Einlassmenge an Fe(CO)₅ kleiner und das Deponat damit reiner. Dies legt nahe, dass autokatalytische Wachstumseffekte auftreten, die während des Abscheidens bei höheren Einlassmengen bereits merklich beitragen und die effizienter sind, wenn bereits ausreichend Fe-Deponat auf dem Ta-Substrat abgeschieden ist. Gleiches wäre auch beim O-Signal (513 eV) zu erwarten. Allerdings bleibt dieses Signal relativ konstant, da es neben der Einlagerung aus CO auch auf die Oxidation der Oberfläche durch H₂O aus dem Restgas der Vakuumkammer zurückzuführen ist.

Basierend auf der Abschwächung der Ta-Signale würden sich laut Kapitel 2.7 für Einlassmengen von 4, 6 und 20 mTorr Schichtdicken von 0.40, 0.42 und 1.04 nm ergeben. Diese Art der Kalkulation basiert jedoch auf der Annahme einer homogenen Schichtdicke auf der untersuchten Oberfläche und ist damit nicht zwangswise richtig, da bei den gegebenen Temperaturen Oberflächendiffusion und damit einhergehend Aggregation des Deponatmaterials auftreten können. Alternativ dazu werden daher die Fe_{LMM} -Signale in Relation zum Ta_{NNN} -Signal der frisch gesputterten Ta-Substrats gesetzt, um das relative Schichtwachstum zu bestimmen.

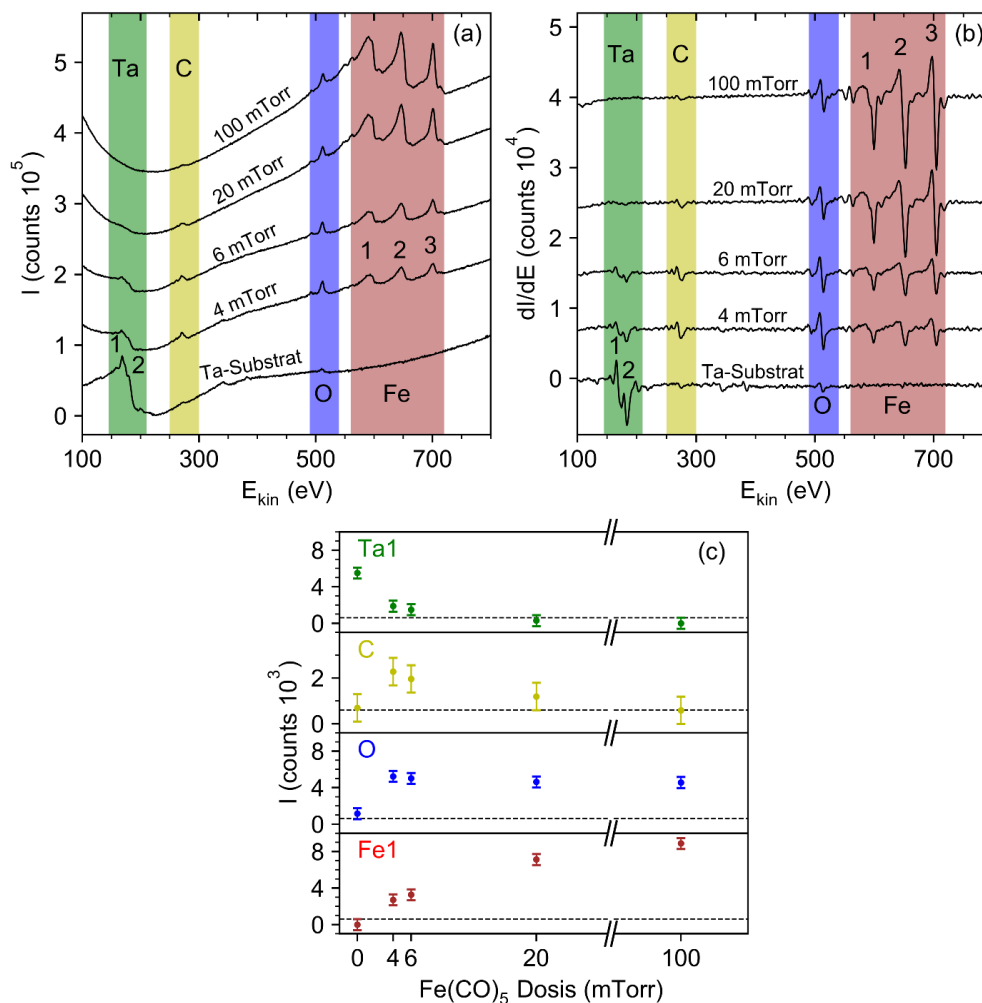


Abbildung 16. (a) AES-Spektren des Ta-Substrats und der Fe-Deponate. Die Fe-Deponate wurden durch Elektronenbestrahlung (500 eV) verschiedener Einlassmengen an $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei 400 K auf einem frisch gesputterten Ta-Substrat abgeschieden. Die Einlassmengen sind als Druckabfall im Gasvolumen des Gaseinlasssystems angegeben. Nach der Abscheidung erfolgt ein Tempern der Probe bei 450 K. (b) Differentielle AES-Daten aus (a). (c) Intensität der charakteristischen Auger-Signale als Funktion der $\text{Fe}(\text{CO})_5$ Einlassmenge. Die Intensitäten der Signale wurden wie in Kapitel 2.7 beschrieben aus den Daten in (b) ausgewertet. Detektionslimits werden durch gestrichelte horizontale Linien markiert. Sowohl die Detektionslimits als auch die Fehlerbalken wurden aus der Peak-zu-Peak-Höhe des Hintergrundrauschens innerhalb der AES-Daten ermittelt. Da die Elemente innerhalb der untersuchten Schichtentiefen der Probe nicht homogen verteilt sind, wurden die AES-Intensitäten nicht durch Sensitivitätsfaktoren korrigiert. Die AES-Spektren in (a) und (b) sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit vertikal gegeneinander verschoben. Die Abbildung wurde aus Publikation III adaptiert.⁹⁴

Für alle weiteren Experimente zur EBID-Abscheidung und zum AW wurden basierend auf den gerade beschriebenen Erkenntnissen Einlassmengen von 6 mTorr $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zur Herstellung des Fe-Deponats verwendet. Abbildung 17 (a) zeigt das AES-Spektrum eines Fe-Deponats, das durch Elektronenbestrahlung bei 500 eV und 400 K aus 6 mTorr $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf einem zuvor gesputterten Ta-Substrat abgeschieden wurde. In einem nachfolgenden Schritt erfolgte das AW durch Zudosieren von 10 mTorr $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei Raumtemperatur und ohne Elektronenbestrahlung. Gleiches wurde zur Kontrolle auch auf einem sauberen Ta-Substrat durchgeführt (Abbildung 17, b). Der Vergleich der Intensitäten zeigt eindeutig, dass das AW auf dem Fe-Deponat zum einen funktioniert und zum anderen gegenüber dem Wachstum auf dem Ta-Substrat sehr viel effektiver ist (Abbildung 17, c).

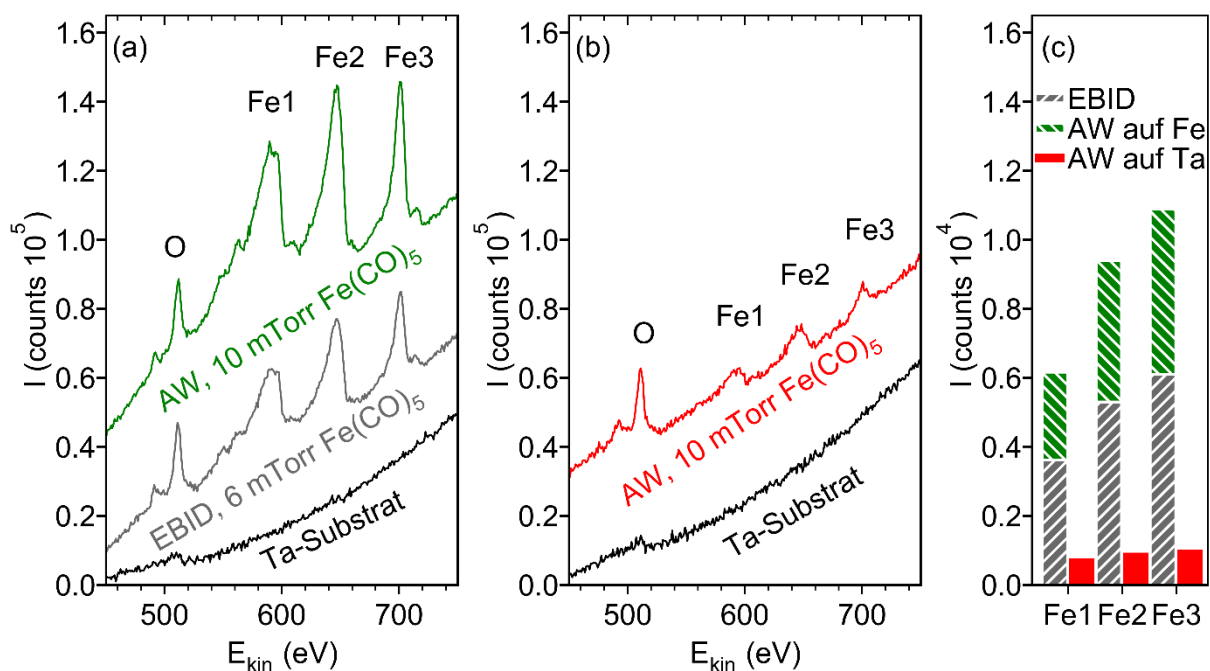


Abbildung 17. (a) AES im Bereich der Fe_{LMM} -Signale (Fe1 bei 592 eV, Fe2 bei 651 eV, Fe3 bei 704 eV). Gezeigt sind die Spektren eines frisch gesputterten Ta-Substrats (schwarz), der gleichen Oberfläche nach simultaner Elektronenbestrahlung (500 eV) und Einlassen von 6 mTorr $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei 400 K und Tempern bei 450 K (EBID, grau), sowie nach zusätzlichem Dosieren von 10 mTorr $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ohne Elektronenbestrahlung bei Raumtemperatur und abschließendem Tempern bei 450 K (AW, grün). (b) AES eines frisch gesputterten Ta-Substrats (schwarz), sowie nach zusätzlichem Dosieren von 10 mTorr $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ohne Elektronenbestrahlung bei Raumtemperatur und abschließendem Tempern bei 450 K (AW, rot). (c) Anstieg der Fe_{LMM} -Signale während der autokatalytischen Wachstumsschritte in (a) und (b). Die Fe_{LMM} -Signale sind ausnahmsweise nicht auf das Ta_{NNN} -Signal des frisch gesputterten Ta-Substrats bezogen, da die absoluten AES-Intensitäten in beiden Experimenten vergleichbar waren. Die Einlassmengen sind als Druckabfall des Gasvolumens des Gaseinlasssystems angegeben. Gleiche Einlassmengen führen in diesem Experiment zu sehr viel weniger Fe-Abscheidung auf dem Ta-Substrat als auf einem Fe-Deponat. Die AES-Spektren in (a) und (b) sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit vertikal gegeneinander verschoben. Die Abbildung wurde aus Publikation III adaptiert.⁹⁴

Um das AW kontrollieren zu können, wurde NH_3 als Stopper-Molekül eingesetzt. Abbildung 18 zeigt den Vergleich der AES-Daten aus drei Versuchen zum AW (a), zur Inhibierung des AWs mit NH_3 (b), sowie zur Reaktivierung des AWs durch das Entfernen von NH_3 per Elektronenbestrahlung (c). In

Abbildung 18 (a) und (c) ist der Zuwachs der drei Fe-Signale durch das abschließende AW (jeweils oberste Kurve) eindeutig erkennbar, während im Fall der Inhibierung (b) nur ein minimaler Zuwachs verzeichnet wurde.

Der Zuwachs der Abscheidung wurde auf zwei verschiedene Arten analysiert. Zum einen wurde die aus der Abschwächung der Ta-Signale bestimmten Dicken der jeweiligen EBID-Schichten und die Dicke der Schichten nach dem AW in Relation gesetzt. Zum anderen wurde der relative Zuwachs der Fe-Signale von der EBID-Schicht zur Schicht nach dem AW bestimmt. Daraus ergibt sich für das AW in Abbildung 18 (a) ein Zuwachs des Fe-Signals von 76% und ein Schichtdickenzuwachs von 46%. Die Inhibierung hat zur Folge, dass nur ein 13%-iger Schichtdickenzuwachs sowie ein gleichwertiger Zuwachs des Fe-Signals verzeichnet wurde, während nach Reaktivierung das Fe-Signal um 39% anwächst und wieder ein Schichtdickenzuwachs von 49% erreicht wird (siehe Publikation III, Fig. 7 und Fig. 8). Diese Art von Experiment wurde ein zweites Mal unter denselben Bedingungen und ein drittes Mal wiederholt, wobei die Abscheidung bei Raumtemperatur anstatt bei 400 K durchgeführt wurde. In allen drei Fällen ist der Trend zu erkennen, dass durch Adsorption von NH_3 auf der Fe-EBID-Schicht das AW bis zu einem gewissen Grad inhibieren kann (siehe Publikation III, Fig. 7 und Fig. 8). Ebenfalls kann die Fe-EBID-Schicht durch Elektronenbestrahlung des NH_3 reaktiviert werden.

Vorherige Studien haben bereits gezeigt, dass NH_3 Elektronen-induziert zu N_2 und Wasserstoff zersetzt werden kann.^{64,95,141–143} Um den Einbau von Nitriden in das Fe-EBID-Deponat auszuschließen, wurde ein AES-Spektrum nach Adsorption von NH_3 auf der Fe-EBID-Schicht und nachfolgender Elektronenbestrahlung gemessen. Dabei konnte kein N_{KLL} -Signal nachgewiesen werden (siehe Publikation III, Fig. 10). In einem weiteren Experiment wurde der Effekt von NH_3 auf einer autokatalytisch aufgewachsenen Schicht untersucht. In diesem Fall wurde das AW nicht inhibiert (siehe Publikation III, Fig. 7 und Fig. 8). Im Gegensatz zu den EBID-Schichten haben die Schichten nach AW einen deutlich höheren Fe-Anteil und damit weniger Verunreinigungen. Daher liegt die Vermutung nahe, dass vor allem Verunreinigungen die nötigen Bindungsstellen für NH_3 bieten.

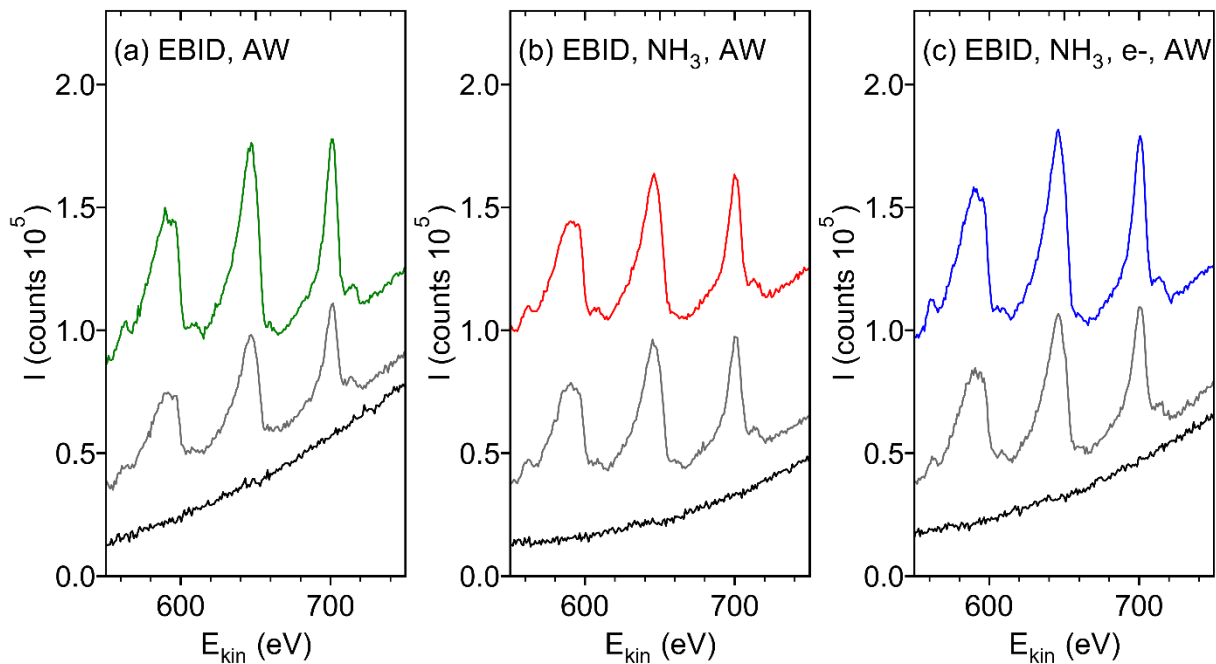


Abbildung 18. (a) AES im Bereich der Fe_{LMM}-Signale (Fe1 bei 592 eV, Fe2 bei 651 eV, Fe3 bei 704 eV). Gezeigt sind die Spektren eines frisch gesputterten Ta-Substrats (schwarz), der gleichen Oberfläche nach simultaner Elektronenbestrahlung (500 eV) und Einlassen von 6 mTorr Fe(CO)₅ bei 400 K und nachfolgendem Tempern bei 450 K (EBID, grau), sowie nach AW von Fe durch Zudosieren von weiteren 10 mTorr Fe(CO)₅ ohne Elektronenbestrahlung bei Raumtemperatur und abschließendem Tempern bei 450 K (AW, grün). (b) AES Daten eines analogen Experiments, wobei vor dem Zudosieren von weiterem Fe(CO)₅ zunächst 20 mTorr NH₃ bei Raumtemperatur zudosiert wurden (Ta-Substrat: schwarz; EBID-Schicht: grau; Schicht nach AW: rot). (c) AES-Daten eines analogen Experiments, wobei vor dem Zudosieren von weiterem Fe(CO)₅ zunächst 20 mTorr NH₃ bei Raumtemperatur zudosiert wurden und nachfolgend mit 500 eV bestrahlt wurde (Ta-Substrat: schwarz; EBID-Schicht: grau; Schicht nach AW: blau). Die AES-Spektren sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit vertikal gegeneinander verschoben. Die Abbildung wurde aus Publikation III adaptiert.⁹⁴

Neben den AES-Messungen wurden auch TDS-Messungen durchgeführt, um die Adsorption von Fe(CO)₅ auf Fe-Deponaten zu untersuchen. Bisherige Untersuchungen zur Adsorption von Fe(CO)₅ beschränkten sich auf einkristalline Metalloberflächen^{121,124-132}, die Adsorption auf einem mit EBID hergestellten Fe-Deponat wurde bisher nicht untersucht. Analog zu den AES-Experimenten wurde zunächst ein Fe-Deponat durch Einlassen von 6 mTorr Fe(CO)₅ auf eine frisch gesputterte Ta-Folie bei 400 K und einer Elektronenbestrahlung bei 500 eV hergestellt. Für die Adsorption verschiedener Mengen von Fe(CO)₅ wurde das Substrat mit dem Fe-Deponat anschließend auf 100 K gekühlt. Abbildung 19 zeigt die TDS-Daten für m/z 28 (CO⁺/Fe²⁺) und m/z 56 (Fe⁺) für verschiedene Einlassmengen von Fe(CO)₅ auf demselben Fe-Deponat. Bei sehr geringen Mengen des adsorbierten Präkursors tritt das m/z 56 Signal, welches Fe-haltigen Spezies, vor allem intaktem Fe(CO)₅, zuzuordnen ist, zunächst bei 150 K auf. Dieser Peak wird mit zunehmender Einlassmenge intensiver und das Maximum der Desorptionstemperatur verschiebt sich bei 10 mTorr auf 165 K. Diese Art von Verschiebung des Multilagen-Peaks zu höheren Desorptionstemperaturen wurde bisher für Fe(CO)₅ noch nicht gezeigt. Ein ähnlicher Effekt wurde allerdings schon für Hexamethyldisiloxane beobachtet

und wurde mit einem Phasenübergang von einem ungeordneten zu einem geordneten Adsorbat erklärt, sobald eine hinreichende Schichtdicke erreicht ist.¹⁴⁴ Ein ähnlicher Effekt dürfte hier für den Fall der Adsorption von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ vorliegen.

Monolagen-Signale von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ wurden auf verschiedenen anderen Oberflächen bei Temperaturen von 10-30 K über den Multilagen-Signalen beobachtet.^{121–127,129,130,132,145} Im Fall von m/z 56 sind diese aber nahezu abwesend. Die Abwesenheit des Monolagen-Signals von m/z 56 deutet auf eine dissoziative Adsorption innerhalb des Monolagenregimes hin. Übereinstimmend damit bilden die zu m/z 28 ($\text{CO}^+/\text{Fe}^{2+}$) gehörigen Daten nicht den gleichen Kurvenverlauf ab wie bei m/z 56 (Fe^+), sondern zeigen zusätzliche breite Signale zwischen 170 und 400 K, die sich eindeutig CO^+ zuordnen lassen. Die CO-Desorption aus $\text{Fe}_x(\text{CO})_y$ Intermediaten, welche auf dem EBID-Deponat chemisorbiert sind, treten also unterhalb der Raumtemperatur auf (Abbildung 19, b). Dies erklärt auch, warum Fe-Deponate AW von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ effizient induzieren können, so wie es bereits im FEBID-Prozess unter UHV-Bedingungen beobachtet wurde. Darüber hinaus konnten im Kontrollexperiment ohne $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (Abbildung 19, 0 mTorr) keine TDS-Signale verzeichnet werden.

Aus diesen experimentellen Erkenntnissen lässt sich schließen, dass eine Monolage $\text{Fe}(\text{CO})_5$ dissoziativ auf einem Fe-Deponat adsorbiert. Diese Schlussfolgerung ist im Einklang mit dem bereits beschriebenen AW von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf Fe-Deponaten und den verschwindend geringen Monolagen Signalen vom intakten $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (Abbildung 19, a). Während die Adsorption von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf anderen Oberflächen wie $\text{Ag}(111)^{125,127}$, $\text{Pt}(111)^{121–123}$, $\text{Pd}(111)^{126}$ und $\text{Ru}(001)^{132}$ dissoziativ ist, ist sie auf $\text{Si}(111)^{124}$ und $\text{Au}(111)^{145}$ nicht dissoziativ. Dies zeigt, dass die CO-Adsorption in Folge der dissoziativen Adsorption von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ stark von der Bindung zur Metalloberfläche abhängt. Alle genannten Effekte wurden auch bei Verwendung eines dünneren Fe-Deponats beobachtet (siehe Publikation III, Supplementary Materials, Fig. S2). Zudem wurde die Adsorption von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zum Vergleich auch auf der gesputterten Ta-Folie und auf einer autokatalytisch aufgewachsenen Fe-Schicht durchgeführt (siehe Publikation III, Fig. 4). Hier hat der Multilagen Peak des m/z 56 Signals bei 165 K die größte Intensität auf Tantal, während er auf der autokatalytisch gewachsenen Schicht die kleinste Signalstärke vorweist. Somit ist die temperaturbedingte Dissoziation von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf einer Fe-EBID-Schicht effizienter als auf dem Ta-Substrat und am effizientesten auf einer autokatalytisch gewachsenen Schicht.

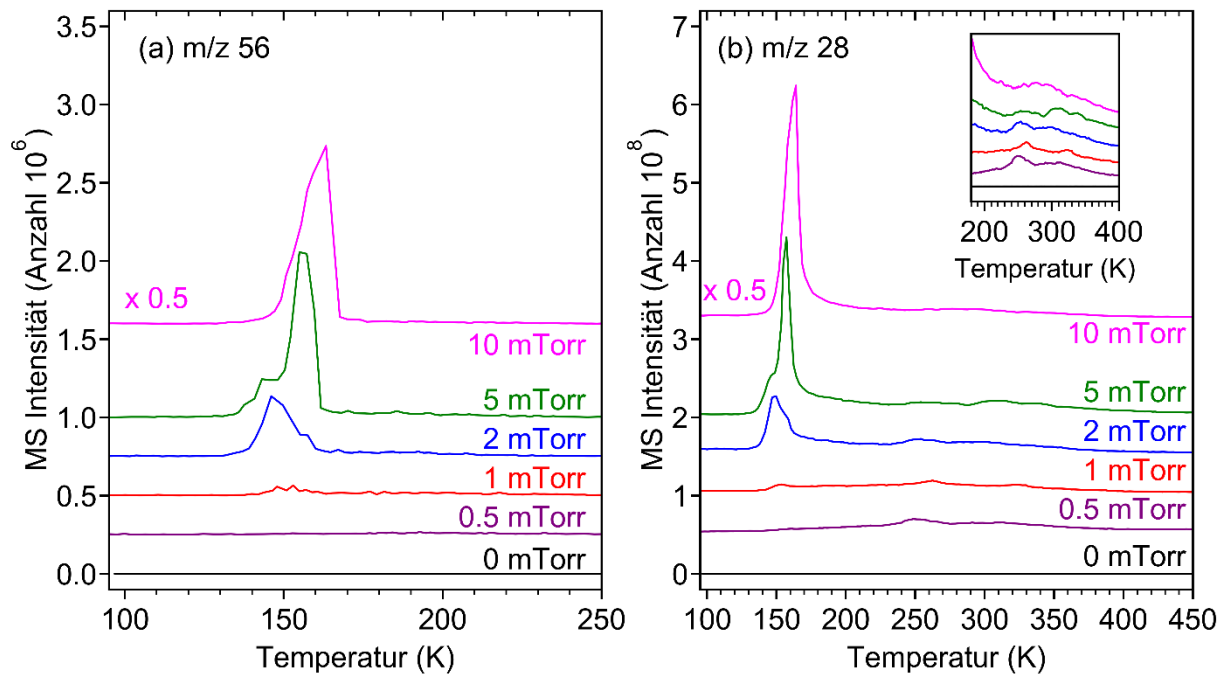


Abbildung 19. TD-Spektrum von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf einem Fe-EBID-Deponat mit (a) m/z 56 and (b) m/z 28. Für eine bessere Visualisierung wurde in (a) die Skala auf der x-Achse bis 250 K beschränkt, da oberhalb dieser Temperatur keine weiteren Signale auftraten. Die Einlassmengen von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ sind als Druckabfall des Gasvolumens des Präkursor-Reservoirs angegeben. 0 mTorr Einlassmenge steht hierbei für ein TDS-Kontrollexperiment ohne Zudosieren von $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Das Fe-Deponat wurde vor den ESD-Experimenten durch simultane Elektronenbestrahlung bei 500 eV und Zudosieren von 6 mTorr $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf das Ta-Substrat bei 400 K abgeschieden. Die TDS-Daten nach Adsorption von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ wurden in folgender Reihenfolge aufgenommen: 5, 1, 10, 2, 0,5 mTorr. Nach jedem TDS-Experiment wurde die Temperatur von 450 K noch für 30 s gehalten. Die TDS-Kurven sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit vertikal gegeneinander verschoben. Die Abbildung wurde aus Publikation III adaptiert.⁹⁴

Die Untersuchung der thermischen Oberflächenchemie von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf Fe-Deponaten zeigte, dass $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei kryogenen Temperaturen auf Fe-Deponaten, auf autokatalytisch gewachsenen Fe-Schichten und auf einer frisch gesputterten Ta-Folie dissoziativ adsorbiert wird. Das durch Dissoziation entstehende CO desorbiert bereits unterhalb von Raumtemperatur und begründet somit, dass AW bei Raumtemperatur funktioniert. Des Weiteren wurde durch AES-Experimente gezeigt, dass das AW mithilfe von NH_3 zwar nicht vollständig inhibiert aber signifikant verlangsamt werden kann. Die Inhibierung funktioniert auf autokatalytisch gewachsenen Schichten im Gegensatz zu den Fe-Deponaten nicht, da sie einen hohen Fe-Gehalt vorweisen. Im Gegensatz dazu begünstigen Kontaminationen durch C und O die Adsorption von NH_3 und somit die Inhibierung. Durch Elektronenbestrahlung kann das adsorbierte NH_3 von der Oberfläche entfernt werden und somit das AW reaktiviert werden. Diese Reaktivierung führt nachweislich nicht zur Nitrid-Bildung.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Die komplexe Chemie, die FEBID-Verfahren zugrunde liegt, ist von vielen Faktoren abhängig. Unter anderem spielen Elektronen-induzierte Prozesse und thermische Effekte eine Rolle, wobei letztere bislang aber weitgehend unerforscht geblieben sind. In dieser Arbeit wurden sowohl das Elektronen-induzierte Zersetzungsverhalten als auch die Kontrolle von thermischer Oberflächenchemie anhand etablierter FEBID-Präkursoren untersucht. Ziel dabei war es, tiefere Einblicke in den Abscheidungsprozess während des FEBID-Verfahrens zu gewinnen, um damit zukünftig den Prozess zu optimieren, sei es initial durch die Auswahl geeigneter Präkursoren oder durch die thermische Kontrolle während der Abscheidung. Dazu wurden zum einen das Zersetzungsverhalten verschiedener Ag(I)-Komplexe untersucht und verglichen und zum anderen die thermischen Effekte, insbesondere die autokatalytischen Reaktionen, anhand von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ untersucht.

Die Untersuchung der Elektronen-induzierten Zersetzung verschiedener Ag(I)-Komplexe hat gezeigt, dass das Zersetzungsverhalten stark von der molekularen Struktur der Verbindung abhängt. Ag(I)-2,2-dimethylbutanoat und ähnliche aliphatische Ag(I)-Carboxylate werden effizient abgebaut und erzeugen dabei CO_2 sowie ein Alkylradikal, das sich zu einem stabilen, flüchtigen Alken umlagert. Im Gegensatz dazu zeigten sowohl Ag(I)-benzoat als auch Ag(I)-3,3-dimethyl-1-butinyl keine effiziente Elektronen-induzierte Zersetzung. Diese Beobachtungen wurden durch die Bestimmung der ALIE gestützt, die ein Indikator dafür ist, wie leicht sich Elektronen an bestimmten Stellen des Moleküls entfernen lassen. Die CC-Doppel- oder -Dreifachbindungen, wie sie in Ag(I)-benzoat und Ag(I)-3,3-dimethyl-1-butinyl vorliegen, stellen alternative Stellen zur Carboxylatgruppe im Molekül dar, an denen die Elektronendichte leicht entfernt werden kann. Jedoch begünstigen diese alternativen Stellen keine Dissoziation. Im Fall von Ag(I)-2,2-dimethylbutanoat ist die ALIE an der Carboxylatgruppe am niedrigsten, was zu einer bevorzugten Ionisation an dieser Stelle führt, die mit der Dissoziation zu CO_2 und einem Alkylradikal (bzw. Alken) einhergeht. Daher sind aliphatische Carboxylate aufgrund ihrer effizienten Elektronen-induzierten Zersetzung geeignete Liganden für das Design neuartiger FEBID-Präkursoren. Die sorgfältige Auswahl geeigneter Präkursoren stellt einen entscheidenden Faktor dar, um den FEBID-Prozess zu optimieren und hochreine Abscheidungen zu erzeugen, was wiederum neue Anwendungsbereiche eröffnet.

Neben dem elektronen-induzierten Zersetzungsverhalten wurden auch die thermischen Effekte während des FEBID-Prozesses anhand der autokatalytischen Reaktionen von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ untersucht. Solche Reaktionen können die räumliche Kontrolle bei der Abscheidung beeinträchtigen. Ziel der Untersuchungen war es, die autokatalytischen Reaktionen mit Hilfe von NH_3 zu unterdrücken und in einem weiteren Schritt wieder herzustellen. Es wurde gezeigt, dass Fe-Wachstum zwar nicht komplett

inhibiert werden kann, NH_3 aber das autokatalytische Wachstum signifikant verlangsamt, insbesondere wenn es auf Fe-Deponate adsorbiert wird, die Verunreinigungen von Sauerstoff und Kohlenstoff aufweisen. Außerdem lässt sich die Oberfläche durch Entfernung des adsorbierten NH_3 per Elektronenbestrahlung reaktivieren. Dabei konnte keine Nitridbildung festgestellt werden. Auf Basis dieser Erkenntnisse ergibt sich eine vielversprechende Perspektive für die Optimierung des FEBID-Prozesses. So könnte die räumliche Auflösung des Deponatwachstums während FEBID von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ durch die simultane Zudosierung von NH_3 signifikant verbessert und kontrolliert werden. Dabei könnten per gezielter Elektronenbestrahlung bestimmte Stellen durch Entfernung des NH_3 für eine fortgesetzte Fe-Abscheidung reaktiviert werden, während andere Stellen weiterhin von adsorbiertem NH_3 vor unerwünschtem autokatalytischem Wachstum geschützt werden.

Die Kombination aus FEBID-Experimenten, Gasphasenstudien und den in dieser Arbeit durchgeführten oberflächenanalytischen Experimenten ermöglicht also letztendlich einen umfassenderen Einblick in die Prozesse, die während des FEBID-Verfahrens ablaufen und kann somit zur Optimierung der Abscheidungsbedingungen, aber auch zur Verbesserung des Designs zukünftiger FEBID-Präkursoren beitragen.

5. Literaturverzeichnis

- 1 Richard Feynman, Plenty of Room at the Bottom. Online verfügbar: https://web.pa.msu.edu/people/yang/RFeynman_plentySpace.pdf (zuletzt geprüft am 24.11.2022).
- 2 N. Taniguchi, On the Basic Concept of Nanotechnology. *J. Jpn. Soc. Precis. Eng.* **1974**, *40*, 287–291.
- 3 J. Hecht, Nanomaterials pave the way for the next computing generation. *Nature* **2022**, *608*, S2–S3.
- 4 M. Neisser, International Roadmap for Devices and Systems lithography roadmap. *J. Micro/Nanopattern. Mats. Metro.* **2021**, *20*, 044601.
- 5 S.K. Ameta; A.K. Rai; D. Hiran; R. Ameta; S.C. Ameta, Use of Nanomaterials in Food Science. In *Biogenic Nano-Particles and their Use in Agro-ecosystems*; Ghorbanpour, M., Bhargava, P., Varma, A., Choudhary, D.K., Eds.; Springer Singapore: Singapore, 2020; pp 457–488.
- 6 S.H. Nile; V. Baskar; D. Selvaraj; A. Nile; J. Xiao; G. Kai, Nanotechnologies in Food Science: Applications, Recent Trends, and Future Perspectives. *Nanomicro. Lett.* **2020**, *12*, 45.
- 7 T. Singh; S. Shukla; P. Kumar; V. Wahla; V.K. Bajpai, Application of Nanotechnology in Food Science: Perception and Overview. *Front. Microbiol.* **2017**, *8*, 1501.
- 8 A. Haleem; M. Javaid; R.P. Singh; S. Rab; R. Suman, Applications of nanotechnology in medical field: a brief review. *J. Glob. Health* **2023**, *7*, 70–77.
- 9 S. Sindhvani; W.C.W. Chan, Nanotechnology for modern medicine: next step towards clinical translation. *J. Intern. Med.* **2021**, *290*, 486–498.
- 10 W. Shen; X. Zhang; Q. Huang; Q. Xu; W. Song, Preparation of solid silver nanoparticles for inkjet printed flexible electronics with high conductivity. *Nanoscale* **2014**, *6*, 1622–1628.
- 11 M. Paramsothy, Nanotechnology in Clothing and Fabrics. *Nanomaterials* **2021**, *12*, 67.
- 12 T.B. Taha; A.A. Barzinjy; F.H.S. Hussain; T. Nurtayeva, Nanotechnology and Computer Science: Trends and advances. *Memories - Materials, Devices, Circuits and Systems* **2022**, *2*, 100011.
- 13 R. Kanaoujiya; S.K. Saroj; V.D. Rajput; Alimuddin; S. Srivastava; T. Minkina; C.A. Igwegbe; M. Singh; A. Kumar, Emerging application of nanotechnology for mankind. *Emergent Mater.* **2023**, *6*, 439–452.
- 14 R.A. Lawson; A.P. Robinson, Overview of materials and processes for lithography. *Frontiers of Nanoscience* **2016**, *11*, 1–90.
- 15 I. Utke; S. Moshkalev; P. Russell, *Nanofabrication using focused ion and electron beams: Principles and applications*; Oxford Univ. Press: Oxford, 2012.
- 16 M. Huth; F. Porrati; O.V. Dobrovolskiy, Focused electron beam induced deposition meets materials science. *Microelectron. Eng.* **2018**, *185-186*, 9–28.

- 17 M. Huth; F. Porrati; C. Schwalb; M. Winhold; R. Sachser; M. Dukic; J. Adams; G. Fantner, Focused electron beam induced deposition: A perspective. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2012**, *3*, 597–619.
- 18 I. Utke; P. Hoffmann; J. Melngailis, Gas-assisted focused electron beam and ion beam processing and fabrication. *J. Vac. Sci. Technol. B* **2008**, *26*, 1197–1276.
- 19 J.D. Fowlkes; R. Winkler; B.B. Lewis; M.G. Stanford; H. Plank; P.D. Rack, Simulation-Guided 3D Nanomanufacturing via Focused Electron Beam Induced Deposition. *ACS Nano* **2016**, *10*, 6163–6172.
- 20 T. Brintlinger; M.S. Fuhrer; J. Melngailis; I. Utke; T. Bret; A. Perentes; P. Hoffmann; M. Abourida; P. Doppelt, Electrodes for carbon nanotube devices by focused electron beam induced deposition of gold. *J. Vac. Sci. Technol. B* **2005**, *23*, 3174–3177.
- 21 G. Arnold; R. Winkler; M. Stermitz; A. Orthacker; J.-H. Noh; J.D. Fowlkes; G. Kothleitner; M. Huth; P.D. Rack; H. Plank, Tunable 3D Nanoresonators for Gas-Sensing Applications. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1707387.
- 22 I. Utke; J. Michler; R. Winkler; H. Plank, Mechanical Properties of 3D Nanostructures Obtained by Focused Electron/Ion Beam-Induced Deposition: A Review. *Micromachines* **2020**, *11*.
- 23 H. Koops; O. Hoinkis; M. Honsberg; R. Schmidt; R. Blum; G. Böttger; A. Kuligk; C. Liguda; M. Eich, Two-dimensional photonic crystals produced by additive nanolithography with electron beam-induced deposition act as filters in the infrared. *Microelectron. Eng.* **2001**, *57-58*, 995–1001.
- 24 A. Perentes, Focused electron beam induced deposition of a periodic transparent nano-optic pattern. *Microelectron. Eng.* **2004**, *73-74*, 412–416.
- 25 R. Winkler; F.-P. Schmidt; U. Haselmann; J.D. Fowlkes; B.B. Lewis; G. Kothleitner; P.D. Rack; H. Plank, Direct-Write 3D Nanoprinting of Plasmonic Structures. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 8233–8240.
- 26 S. Graells; R. Alcubilla; G. Badenes; R. Quidant, Growth of plasmonic gold nanostructures by electron beam induced deposition. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 121112.
- 27 A. Weber-Bargioni; A. Schwartzberg; M. Schmidt; B. Harteneck; D.F. Ogletree; P.J. Schuck; S. Cabrini, Functional plasmonic antenna scanning probes fabricated by induced-deposition mask lithography. *Nanotechnology* **2010**, *21*, 065306.
- 28 K. Höflich; M. Becker; G. Leuchs; S. Christiansen, Plasmonic dimer antennas for surface enhanced Raman scattering. *Nanotechnology* **2012**, *23*, 185303.
- 29 M. Gabureac; L. Bernau; I. Utke; G. Boero, Granular Co-C nano-Hall sensors by focused-beam-induced deposition. *Nanotechnology* **2010**, *21*, 115503.
- 30 M. Dukic; M. Winhold; C.H. Schwalb; J.D. Adams; V. Stavrov; M. Huth; G.E. Fantner, Direct-write nanoscale printing of nanogranular tunnelling strain sensors for sub-micrometre cantilevers. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12487.

- 31 M. Huth; F. Kolb; H. Plank, Dielectric sensing by charging energy modulation in a nano-granular metal. *Appl. Phys. A* **2014**, *117*, 1689–1696.
- 32 J. Pablo-Navarro; S. Sangiao; C. Magén; J.M. de Teresa, Magnetic Functionalization of Scanning Probes by Focused Electron Beam Induced Deposition Technology. *Magnetochemistry* **2021**, *7*, 140.
- 33 C. Magén; J. Pablo-Navarro; J.M. de Teresa, Focused-Electron-Beam Engineering of 3D Magnetic Nanowires. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 402.
- 34 A. Fernández-Pacheco; L. Skoric; J.M. de Teresa; J. Pablo-Navarro; M. Huth; O.V. Dobrovolskiy, Writing 3D Nanomagnets Using Focused Electron Beams. *Materials* **2020**, *13*, 3774.
- 35 J.M. de Teresa; A. Fernández-Pacheco; R. Córdoba; L. Serrano-Ramón; S. Sangiao; M.R. Ibarra, Review of magnetic nanostructures grown by focused electron beam induced deposition (FEBID). *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2016**, *49*, 243003.
- 36 J.M. de Teresa; A. Fernández-Pacheco, Present and future applications of magnetic nanostructures grown by FEBID. *Appl. Phys. A* **2014**, *117*, 1645–1658.
- 37 T. Bret; T. Hofmann; K. Edinger, Industrial perspective on focused electron beam-induced processes. *Appl. Phys. A* **2014**, *117*, 1607–1614.
- 38 K. Edinger; H. Becht; J. Bihl; V. Boegli; M. Budach; T. Hofmann; H.W.P. Koops; P. Kuschnerus; J. Oster; P. Spies; et al., Electron-beam-based photomask repair. *J. Vac. Sci. Technol. B* **2004**, *22*, 2902–2906.
- 39 T. Liang; E. Frendberg; B. Lieberman; A. Stivers, Advanced photolithographic mask repair using electron beams. *J. Vac. Sci. Technol. B* **2005**, *23*, 3101–3105.
- 40 K. Edinger; K. Wolff; H. Steigerwald; N. Auth; P. Spies; J. Oster; H. Schneider; M. Budach; T. Hofmann; M. Waiblinger, Bringing mask repair to the next level. In *Photomask Technology 2014*; Ackmann, P.W., Hayashi, N., Eds., 2014; 92350R.
- 41 K. Edinger; K. Wolff; P. Spies; T. Luchs; H. Schneider; N. Auth; C.F. Hermanns; M. Waiblinger, Photomask repair using low-energetic electrons. In *Photomask Technology 2015*; Hayashi, N., Kasprovicz, B.S., Eds., 2015; 96351P.
- 42 B. Hübner; H. Koops; H. Pagnia; N. Sotnik; J. Urban; M. Weber, Tips for scanning tunneling microscopy produced by electron-beam-induced deposition. *Ultramicroscopy* **1992**, *42-44*, 1519–1525.
- 43 H. Plank; R. Winkler; C.H. Schwalb; J. Hütner; J.D. Fowlkes; P.D. Rack; I. Utke; M. Huth, Focused Electron Beam-Based 3D Nanoprinting for Scanning Probe Microscopy: A Review. *Micromachines* **2019**, *11*, 48.
- 44 M. Huth; F. Porrati; S. Barth, Living up to its potential—Direct-write nanofabrication with focused electron beams. *J. Appl. Phys.* **2021**, *130*, 170901.

- 45 A. Botman; J.J.L. Mulders; C.W. Hagen, Creating pure nanostructures from electron-beam-induced deposition using purification techniques: a technology perspective. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 372001.
- 46 N.A. Kislov; I.I. Khodos; E.D. Ivanov; J. Barthel, Electron-beam-induced fabrication of metal-containing nanostructures. *Scanning* **1996**, *18*, 114–118.
- 47 M. Shimojo; M. Takeguchi; R. Che; W. Zhang; M. Tanaka; K. Mitsuishi; K. Furuya, Effects of Heat Treatment on Electric Properties of Nanorods Formed by Electron Beam-Induced Deposition. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, *45*, 5509–5512.
- 48 M. Takeguchi; M. Shimojo; K. Furuya, Fabrication of magnetic nanostructures using electron beam induced chemical vapour deposition. *Nanotechnology* **2005**, *16*, 1321–1325.
- 49 W. Zhang; R. Che; M. Takeguchi; M. Shimojo; K. Furuya, Formation of Fe–Pt intermetallic phase in nanostructures by electron-beam-induced deposition and postdeposition alloying processes. *Surf. Interface Anal.* **2006**, *38*, 1527–1529.
- 50 A. Botman; J.J.L. Mulders; R. Weemaes; S. Mentink, Purification of platinum and gold structures after electron-beam-induced deposition. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 3779–3785.
- 51 Y. Tsukatani; N. Yamasaki; K. Murakami; F. Wakaya; M. Takai, Transport Properties of Pt Nanowires Fabricated by Beam-Induced Deposition. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, *44*, 5683.
- 52 R.M. Langford; T.-X. Wang; D. Ozkaya, Reducing the resistivity of electron and ion beam assisted deposited Pt. *Microelectron. Eng.* **2007**, *84*, 784–788.
- 53 M. Takeguchi; M. Shimojo; K. Furuya, Post-deposition processes for nanostructures formed by electron beam induced deposition with Pt(PF₃)₄ precursor. *Appl. Phys. A* **2008**, *93*, 439–442.
- 54 S. Frabboni; G.C. Gazzadi; L. Felisari; A. Spessot, Fabrication by electron beam induced deposition and transmission electron microscopic characterization of sub-10-nm freestanding Pt nanowires. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 213116.
- 55 A. Botman; M. Hesselberth; J. Mulders, Improving the conductivity of platinum-containing nanostructures created by electron-beam-induced deposition. *Microelectron. Eng.* **2008**, *85*, 1139–1142.
- 56 B. Geier; C. Gspan; R. Winkler; R. Schmied; J.D. Fowlkes; H. Fitzek; S. Rauch; J. Rattenberger; P.D. Rack; H. Plank, Rapid and Highly Compact Purification for Focused Electron Beam Induced Deposits: A Low Temperature Approach Using Electron Stimulated H₂O Reactions. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 14009–14016.
- 57 W.F. van Dorp, Theory. *Materials and Processes for Next Generation Lithography*; Elsevier, 2016; pp 115–133.
- 58 H. Seiler, Secondary Electron Emission. *Scan. Electron. Microsc.* **1982**, 33–42.

- 59 R.M. Thorman; R. Kumar T P; D.H. Fairbrother; O. Ingólfsson, The role of low-energy electrons in focused electron beam induced deposition: four case studies of representative precursors. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2015**, *6*, 1904–1926.
- 60 E. Böhler; J. Warneke; P. Swiderek, Control of chemical reactions and synthesis by low-energy electrons. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 9219–9231.
- 61 O. Ingólfsson, *Low-energy electrons: Fundamentals and applications*; Pan Stanford Publishing: Singapore, 2019.
- 62 C.R. Arumainayagam; H.-L. Lee; R.B. Nelson; D.R. Haines; R.P. Gunawardane, Low-energy electron-induced reactions in condensed matter. *Surf. Sci. Rep.* **2010**, *65*, 1–44.
- 63 I. Bald; J. Langer; P. Tegeder; O. Ingólfsson, From isolated molecules through clusters and condensates to the building blocks of life. *Int. J. Mass Spectrom.* **2008**, *277*, 4–25.
- 64 F. Schmidt; T. Borrmann; M.P. Mues; S. Benter; P. Swiderek; J.H. Bredehöft, Mechanisms of Electron-Induced Chemistry in Molecular Ices. *Atoms* **2022**, *10*, 25.
- 65 A.C. Jones; M.L. Hitchman, *Chemical vapour deposition: Precursors, processes and applications*; RSC Publishing: Cambridge, 2009.
- 66 I. Utke; P. Swiderek; K. Höflich; K. Madajska; J. Jurczyk; P. Martinović; I.B. Szymańska, Coordination and organometallic precursors of group 10 and 11: Focused electron beam induced deposition of metals and insight gained from chemical vapour deposition, atomic layer deposition, and fundamental surface and gas phase studies. *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *458*, 213851.
- 67 S.M. George, Atomic layer deposition: an overview. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 111–131.
- 68 T. Justin Kunene; L. Kwanda Tartibu; K. Ukoba; T.-C. Jen, Review of atomic layer deposition process, application and modeling tools. *Mater. Today: Proc.* **2022**, *62*, S95-S109.
- 69 W.G. Carden; H. Lu; J.A. Spencer; D.H. Fairbrother; L. McElwee-White, Mechanism-based design of precursors for focused electron beam-induced deposition. *MRS Commun.* **2018**, *8*, 343–357.
- 70 J.A. Spencer; S.G. Rosenberg; M. Barclay; Y.-C. Wu; L. McElwee-White; D. Howard Fairbrother, Understanding the electron-stimulated surface reactions of organometallic complexes to enable design of precursors for electron beam-induced deposition. *Appl. Phys. A* **2014**, *117*, 1631–1644.
- 71 A. Botman; M. Hesselberth; J.J.L. Mulders, Investigation of morphological changes in platinum-containing nanostructures created by electron-beam-induced deposition. *J. Vac. Sci. Technol. B* **2008**, *26*, 2464–2467.
- 72 J.D. Wnuk; S.G. Rosenberg; J.M. Gorham; W.F. van Dorp; C.W. Hagen; D.H. Fairbrother, Electron beam deposition for nanofabrication: Insights from surface science. *Surface Science* **2011**, *605*, 257–266.

- 73 J. Jurczyk; K. Madajska; L. Berger; L. Brockhuis; T.E.J. Edwards; K. Höflich; C. Kapusta; I. Szymanska; I. Utke, Ligand Size and Chain Length Study of Silver Carboxylates in Focused Electron Beam Induced Deposition. *Nanomaterials* **2021**, *13*, 1516.
- 74 K. Höflich; J. Jurczyk; Y. Zhang; M.V. Puydinger Dos Santos; M. Götz; C. Guerra-Nuñez; J.P. Best; C. Kapusta; I. Utke, Direct Electron Beam Writing of Silver-Based Nanostructures. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 24071–24077.
- 75 L. Berger; K. Madajska; I.B. Szymanska; K. Höflich; M.N. Polyakov; J. Jurczyk; C. Guerra-Nuñez; I. Utke, Gas-assisted silver deposition with a focused electron beam. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2018**, *9*, 224–232.
- 76 I.B. Szymańska, Gaseous phase studies of new copper(II) carboxylate complexes with tert-butylamine as potential precursors for chemical vapor deposition (CVD). *Polyhedron* **2013**, *50*, 200–207.
- 77 I.B. Szymańska, Influence of the gas phase composition on the properties of bimetallic Ag/Cu nanomaterials obtained via chemical vapor deposition. *Polyhedron* **2013**, *65*, 82–88.
- 78 P. Piszczek; I.B. Szymańska; E. Talik; J. Heimann, Deposition of Thin Copper Layers using Copper(II) Carboxylate Complexes with tert -Butylamine as New CVD Precursors. *Chem. Vap. Depos.* **2013**, *19*, 251–259.
- 79 I.B. Szymańska; P. Piszczek; E. Szłyk, Gas phase studies of new copper(I) carboxylates compounds with vinylsilanes and their application in Chemical Vapor Deposition (CVD). *Polyhedron* **2009**, *28*, 721–728.
- 80 E. Szłyk; P. Piszczek; A. Grodzicki; M. Chaberski; A. Goliński; J. Szatkowski; T. Błaszczyk, CVD of AgI Complexes with Tertiary Phosphines and Perfluorinated Carboxylates—A New Class of Silver Precursors. *Chem. Vap. Deposition* **2001**, *7*, 111–116.
- 81 P. Martinović; M. Rohdenburg; A. Butrymowicz; S. Sarigül; P. Huth; R. Denecke; I.B. Szymańska; P. Swiderek, Electron-Induced Decomposition of Different Silver(I) Complexes: Implications for the Design of Precursors for Focused Electron Beam Induced Deposition. *Nanomaterials* **2022**, *12*, 1687.
- 82 I. Szymańska; P. Piszczek; R. Szczęsny; E. Szłyk, Thermal and MS studies of silver(I) 2,2-dimethylbutyrate complexes with tertiary phosphines and their application for CVD of silver films. *Polyhedron* **2007**, *26*, 2440–2448.
- 83 Y.-M. Lin; Z.-J. Guan; K.-G. Liu; Z.-G. Jiang; Q.-M. Wang, Assembly of silver alkynyl compounds with various nuclearities. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 2439–2446.
- 84 S. Barth; M. Huth; F. Jungwirth, Precursors for direct-write nanofabrication with electrons. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 15884–15919.

- 85 I. Utke; A. Luisier; P. Hoffmann; D. Laub; P.A. Buffat, Focused-electron-beam-induced deposition of freestanding three-dimensional nanostructures of pure coalesced copper crystals. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 3245–3247.
- 86 M. Shimojo; M. Takeguchi; M. Tanaka; K. Mitsuishi; K. Furuya, Electron beam-induced deposition using iron carbonyl and the effects of heat treatment on nanostructure. *Appl. Phys. A* **2004**, *79*, 1869–1872.
- 87 M. Shimojo; W. Zhang; M. Takeguchi; M. Tanaka; K. Mitsuishi; K. Furuya, Nanodot and Nanorod Formation in Electron-Beam-Induced Deposition Using Iron Carbonyl. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, *44*, 5651–5653.
- 88 G. Hochleitner; H.D. Wanzenboeck; E. Bertagnolli, Electron beam induced deposition of iron nanostructures. *J. Vac. Sci. Technol. B* **2008**, *26*, 939–944.
- 89 M. Tanaka; K. Mitsuishi; M. Takeguchi; M. Shimojo; K. Furuya; N. Koguchi, Electron-Beam-Induced Deposition of Fe Nanoparticles and Thin Films on SrTiO₃ Substrates. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2007**, *46*, 6243–6246.
- 90 T. Lukasczyk; M. Schirmer; H.-P. Steinrück; H. Marbach, Generation of clean iron structures by electron-beam-induced deposition and selective catalytic decomposition of iron pentacarbonyl on Rh(110). *Langmuir* **2009**, *25*, 11930–11939.
- 91 T. Lukasczyk; M. Schirmer; H.-P. Steinrück; H. Marbach, Electron-beam-induced deposition in ultrahigh vacuum: lithographic fabrication of clean iron nanostructures. *Small* **2008**, *4*, 841–846.
- 92 W.F. van Dorp; C.W. Hagen, A critical literature review of focused electron beam induced deposition. *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*, 081301.
- 93 M. Gavagnin; H.D. Wanzenboeck; D. Belic; M.M. Shawrav; A. Persson; K. Gunnarsson; P. Svedlindh; E. Bertagnolli, Magnetic force microscopy study of shape engineered FEBID iron nanostructures. *Phys. Status Solidi A* **2014**, *211*, 368–374.
- 94 P. Martinović; L. Barnewitz; M. Rohdenburg; P. Swiderek, Controlling electron beam induced deposition of iron from Fe(CO)₅: Inhibition of autocatalytic growth by NH₃ and reactivation by electron irradiation. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **2023**, *41*, 033207.
- 95 M. Rohdenburg; H. Boeckers; C.R. Brewer; L. McElwee-White; P. Swiderek, Efficient NH₃-based process to remove chlorine from electron beam deposited ruthenium produced from (η^3 -C₃H₅)Ru(CO)₃Cl. *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 10901.
- 96 Z. Warneke; M. Rohdenburg; J. Warneke; J. Kopyra; P. Swiderek, Electron-driven and thermal chemistry during water-assisted purification of platinum nanomaterials generated by electron beam induced deposition. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2018**, *9*, 77–90.

- 97 Peter Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*; Elsevier, 2011.
- 98 P. Hollins, Infrared Reflection–Absorption Spectroscopy. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*; Meyers, R.A., Ed.; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2006.
- 99 E.M. Williams; J.L. de Segovia, Electron stimulated desorption of ions from surfaces: techniques, methodology and some recent findings with water at metals and semiconductors. *Vacuum* **1989**, *39*, 633–642.
- 100 T.E. Madey, Electron- and photon-stimulated desorption: probes of structure and bonding at surfaces. *Science* **1986**, *234*, 316–322.
- 101 C.D. Bain; E.B. Troughton; Y.T. Tao; J. Evall; G.M. Whitesides; R.G. Nuzzo, Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 321–335.
- 102 J. Kang; P.A. Rowntree, Gold film surface preparation for self-assembled monolayer studies. *Langmuir* **2007**, *23*, 509–516.
- 103 J. Krim, Fiber texture and surface composition of evaporated gold films on quartz. *Thin Solid Films* **1986**, *137*, 297–303.
- 104 E. Burean; I. Ipolyi; T. Hamann; P. Swiderek, Thermal desorption spectrometry for identification of products formed by electron-induced reactions. *Int. J. Mass Spectrom.* **2008**, *277*, 215–219.
- 105 D.P. Woodruff; T.A. Delchar, *Modern Techniques of Surface Science*; Cambridge University Press, 2010.
- 106 J.E. Houston; C. Peden; D.S. Blair; D.W. Goodman, Monolayer and multilayer growth of Cu on the Ru(0001) surface. *Surface Science* **1986**, *167*, 427–436.
- 107 P.J. Cumpson; M.P. Seah, Elastic Scattering Corrections in AES and XPS. II. Estimating Attenuation Lengths and Conditions Required for their Valid Use in Overlayer/Substrate Experiments. *Surf. Interface Anal.* **1997**, *25*, 430–446.
- 108 D. Briggs, *Surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*; IM Publ: Chichester, 2003.
- 109 R. Hesse, *Unifit Scientific Software*.
- 110 K. Rückriem; S. Grotheer; H. Vieker; P. Penner; A. Beyer; A. Gölzhäuser; P. Swiderek, Efficient electron-induced removal of oxalate ions and formation of copper nanoparticles from copper(II) oxalate precursor layers. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2016**, *7*, 852–861.
- 111 M. Rohdenburg; N. Thakur; R. Cartaya; S. Castellanos; P. Swiderek, Role of low-energy electrons in the solubility switch of Zn-based oxocluster photoresist for extreme ultraviolet lithography. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 16646–16657.

- 112 K. Ahlenhoff; S. Koch; D. Emmrich; R. Dalpke; A. Gölzhäuser; P. Swiderek, Electron-induced chemistry of surface-grown coordination polymers with different linker anions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 2351–2364.
- 113 K. Ahlenhoff; C. Preischl; P. Swiderek; H. Marbach, Electron Beam-Induced Surface Activation of Metal–Organic Framework HKUST-1: Unraveling the Underlying Chemistry. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 26658–26670.
- 114 R.G. Greenler, Infrared Study of Adsorbed Molecules on Metal Surfaces by Reflection Techniques. *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 310–315.
- 115 K. Saito; T. Yamada, Silver-Catalyzed CO₂ Fixation. In *CO₂ as a Building Block in Organic Synthesis*; Das, S., Ed.; Wiley, 2020; pp 397–436.
- 116 A. Jablonski; C.J. Powell, Effective Attenuation Lengths for Different Quantitative Applications of X-ray Photoelectron Spectroscopy. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2020**, *49*, 033102.
- 117 M. Rohdenburg; P. Martinović; K. Ahlenhoff; S. Koch; D. Emmrich; A. Gölzhäuser; P. Swiderek, Cisplatin as a Potential Platinum Focused Electron Beam Induced Deposition Precursor: NH₃ Ligands Enhance the Electron-Induced Removal of Chlorine. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 21774–21787.
- 118 P. Politzer; J.S. Murray; F.A. Bulat, Average local ionization energy: A review. *J. Mol. Model.* **2010**, *16*, 1731–1742.
- 119 G.B. Kistiakowsky; J.R. Ruhoff; H.A. Smith; W.E. Vaughan, Heats of Organic Reactions III. Hydrogenation of Some Higher Olefins. *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 137–145.
- 120 M.A. Dolliver; T.L. Gresham; G.B. Kistiakowsky; W.E. Vaughan, Heats of Organic Reactions. V. Heats of Hydrogenation of Various Hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 831–841.
- 121 F. Zaera, Mechanism for the decomposition of iron pentacarbonyl on Pt(111): evidence for iron tetracarbonyl and iron tricarbonyl intermediates. *Surf. Sci.* **1991**, *255*, 280–288.
- 122 F. Zaera, Mechanisms of surface reactions in thin solid film chemical deposition processes. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 3177–3191.
- 123 F. Zaera, A kinetic study of the chemical vapor deposition of iron films using iron pentacarbonyl. *Langmuir* **1991**, *7*, 1188–1191.
- 124 J.R. Swanson; C.M. Friend; Y.J. Chabal, Laser-assisted deposition of iron on Si(111)-(7×7): The mechanism and energetics of Fe(CO)₅ decomposition. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5028–5037.
- 125 M.A. Henderson; R.D. Ramsier; J.T. Yates, Low-energy electron induced decomposition of Fe(CO)₅ adsorbed on Ag(111). *Surf. Sci.* **1991**, *259*, 173–182.
- 126 M. Rocklein; D.P. Land, Thermal surface chemistry of Fe(CO)₅ on Pd(111) studied by FT-TPD and LITD-FTMS. *Surf. Sci.* **1999**, *436*, L702-L706.

- 127 S. Sato; S. Tanaka, Photodissociation of iron pentacarbonyl adsorbed on Ag(111). *Appl. Surf. Sci.* **1998**, *135*, 83–90.
- 128 L. Sun; E.M. McCash, Adsorption and decomposition of Fe(CO)₅ on Cu(111). *Surf. Sci.* **1999**, *422*, 77–86.
- 129 T. Tanabe; T. Morisato; Y. Suzuki; Y. Matsumoto; T. Wadayama; A. Hatta, Thermal and UV photolytic behavior of Fe(CO)₅ on evaporated Fe films: an infrared reflection absorption study. *Vib. Spectrosc.* **1998**, *18*, 141–147.
- 130 T. Tanabe; K. Kubo; T. Ishibashi; T. Wadayama; A. Hatta, Investigation of the adsorption and decomposition of Fe(CO)₅ on fcc and bcc iron films by infrared reflection absorption spectroscopy. *Appl. Surf. Sci.* **2003**, *207*, 115–120.
- 131 J. Oh; T. Kondo; D. Hatake; K. Arakawa; T. Suzuki; D. Sekiba; J. Nakamura, Adsorption of CO on Iron Clusters on Graphite. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 7741–7747.
- 132 H.H. Huang; C.S. Sreeranth; C.S. Seet; G.Q. Xu; L. Chan, Thermal and Photoinduced Desorption and Decomposition of Fe(CO)₅ on Clean and Oxygen-Modified Ru(001). *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 18138–18144.
- 133 F. Vollnhals; P. Wintrich; M.-M. Walz; H.-P. Steinrück; H. Marbach, Electron beam induced surface activation of ultrathin porphyrin layers on Ag(111). *Langmuir* **2013**, *29*, 12290–12297.
- 134 H. Marbach, Electron beam induced surface activation: a method for the lithographic fabrication of nanostructures via catalytic processes. *Appl. Phys. A* **2014**, *117*, 987–995.
- 135 R.R. Kunz, Electron beam induced surface nucleation and low-temperature decomposition of metal carbonyls. *J. Vac. Sci. Technol. B* **1988**, *6*, 1557–1564.
- 136 M. Xu; F. Zaera, Mechanistic studies of the thermal decomposition of metal carbonyls on Ni(100) surfaces in connection with chemical vapor deposition processes. *J. Vac. Sci. Technol. A: Vac. Surf. Films* **1996**, *14*, 415–424.
- 137 M.-M. Walz; M. Schirmer; F. Vollnhals; T. Lukasczyk; H.-P. Steinrück; H. Marbach, Electrons as "invisible ink": fabrication of nanostructures by local electron beam induced activation of SiO_x. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2010**, *49*, 4669–4673.
- 138 M.-M. Walz; F. Vollnhals; F. Rietzler; M. Schirmer; A. Kunzmann; H.-P. Steinrück; H. Marbach, Thin membranes versus bulk substrates: investigation of proximity effects in focused electron beam-induced processing. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2012**, *45*, 225306.
- 139 J. Warneke; M. Rohdenburg; Y. Zhang; J. Orszagh; A. Vaz; I. Utke; J.T.M. de Hosson; W.F. van Dorp; P. Swiderek, Role of NH₃ in the Electron-Induced Reactions of Adsorbed and Solid Cisplatin. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 4112–4120.

- 140 E. Mohimi; Z.V. Zhang; S. Liu; J.L. Mallek; G.S. Girolami; J.R. Abelson, Area selective CVD of metallic films from molybdenum, iron, and ruthenium carbonyl precursors: Use of ammonia to inhibit nucleation on oxide surfaces. *J. Vac. Sci. Technol. A: Vac. Surf. Films* **2018**, *36*, 041507.
- 141 E. Böhler; J.H. Bredehöft; P. Swiderek, Low-Energy Electron-Induced Hydroamination Reactions between Different Amines and Olefins. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 6922–6933.
- 142 J.H. Campbell; C. Bater; W.G. Durrer; J.H. Craig, Observation of a novel electron beam effect: electron-stimulated associative desorption. *Thin Solid Films* **1997**, *295*, 8–10.
- 143 Y.-M. Sun; D. Sloan; H. Ihm; J.M. White, Electron-induced surface chemistry: Production and characterization of NH₂ and NH species on Pt(111). *J. Vac. Sci. Technol. A: Vac. Surf. Films* **1996**, *14*, 1516–1521.
- 144 I. Ipolyi; P. Swiderek, Low-energy electron-induced reactions in condensed HMDSO. *Surf. Sci.* **2008**, *602*, 3199–3203.
- 145 S. Sato; T. Suzuki, Photochemistry of Iron Pentacarbonyl Adsorbed on Au(111). *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 14769–14775.

6. Anhänge: Publikationen

Anhang 1: Coordination and organometallic precursors of group 10 and 11: Focused electron beam induced deposition of metals and insight gained from chemical vapour deposition, atomic layer deposition, and fundamental surface and gas phase studies
(Publikation I)

Anhang 2: Electron-Induced Decomposition of Different Silver(I) Complexes: Implications for the Design of Precursors for Focused Electron Beam Induced Deposition
(Publikation II)

Anhang 3: Controlling electron beam induced deposition of iron from $\text{Fe}(\text{CO})_5$: Inhibition of autocatalytic growth by NH_3 and reactivation by electron irradiation
(Publikation III)

Aus Urheberrechtsgründen wird auf ein Abdrucken der enthaltenen Publikationen I-III verzichtet. Die Onlineversionen der Artikel sind über die Links auf den Seiten vi-vii zugänglich.