



**Universität
Bremen**

**Neue Wege zur Kontrolle
der Eigenschaften von Nanomaterialien
bei Elektronenstrahl-induzierter Abscheidung**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

– Dr. rer. nat. –

vorgelegt dem Promotionsausschuss des Fachbereichs 2 (Chemie/ Biologie) der
Universität Bremen

von

Hannah Boeckers

Bremen, 2024

Gutachter:

Frau Prof. Dr. Petra Swiderek

Herr PD Dr. Sven Barth

Datum des Prüfungskolloquiums: 09.01.2025

Versicherung an Eides Statt

Ich, Hannah Boeckers, 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

Erklärungen zur elektronischen Version und zur Überprüfung einer Dissertation

Hiermit betätige ich gemäß §7, Abs. 7, Punkt 4, dass die zu Prüfungszwecken beigelegte elektronische Version meiner Dissertation identisch ist mit der abgegebenen gedruckten Version.

Ich bin mit der Überprüfung meiner Dissertation gemäß §6 Abs. 2, Punkt 5 mit qualifizierter Software im Rahmen der Untersuchung von Plagiatsvorwürfen einverstanden.

Ort, Datum, Unterschrift

Danksagung

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

Besonderer Dank gilt der ersten Gutachterin Prof. Dr. Petra Swiderek, die mir die Promotion in ihrer Arbeitsgruppe ermöglicht und mich in den letzten drei Jahren ausgezeichnet betreut hat. Ich danke ihr für die vielen wissenschaftlichen Diskussionen, die konstruktive Kritik und ihre Hilfsbereitschaft und ihr Engagement.

Außerdem danke ich den Mitgliedern der AG Swiderek für die angenehme Arbeitsatmosphäre. Der Dank gilt sowohl den jetzigen als auch den ehemaligen Mitgliedern, darunter Petra Martinović, Lars Barnewitz, Dr. Tobias Borrmann, Dr. Markus Rohdenburg und Tina Zock. Im Speziellen möchte ich PD Dr. Jan Bredehöft danken, der jederzeit bei den zahlreichen technischen Problemen mit den UHV-Apparaturen zur Verfügung stand. Besonderer Dank gebührt auch unserer Technikerin und Sekretärin Vera Suling, die sich nicht nur um organisatorische Dinge gekümmert hat, sondern auch den Arbeitsalltag und die Mittagspausen durch zahlreiche Gespräche, ihre gute Laune und ihre große Hilfsbereitschaft bereichert hat.

Mein Dank gilt auch den Mitarbeitern des Ausbildungszentrums für Laboranten im Büro gegenüber für ihre Hilfsbereitschaft und dafür, dass sie mich in den langen Phasen, in denen die Laborarbeit aufgrund technischer Probleme nicht möglich war, immer aufgebaut haben.

Bedanken möchte ich mich auch bei unseren Kooperationspartnern aus den USA Prof. Dr. Lisa-McElwee-White und Atul Chaudhary, die uns den Präkursor für eines der Teilprojekte zur Verfügung gestellt und bei der Publikation geholfen haben. Auch bei Dr. Markus Rohdenburg, der eines der Promotionsprojekte mitbetreut hat, möchte ich mich hierbei noch einmal gesondert bedanken.

Zu guter Letzt danke ich meiner Familie und meinen Freunden, die mich während des Studiums und der Promotion begleitet und mich moralisch unterstützt haben. Besonders meinen Eltern danke ich, ohne die mein Studium und damit die Promotion nicht möglich gewesen wären.

In dieser Dissertation enthaltene wissenschaftliche Publikationen:

Publikation I:

Surface science studies on electron-induced reactions of NH₃ and their perspectives for enhancing nanofabrication processes

H. Boeckers, M. Rohdenburg, P. Swiderek

Surface Science **2025**, *751*, 122628

<https://doi.org/10.1016/j.susc.2024.122628>

Publikation II:

Towards Improved Humidity Sensing Nanomaterials via Combined Electron and NH₃ Treatment of Carbon-Rich FEBID Deposits

H. Boeckers, P. Swiderek, M. Rohdenburg

Nanomaterials **2022**, *12*, 4455

<https://doi.org/10.3390/nano12244455>

Publikation III:

Electron-induced hydroamination of ethane as compared to ethene: implications for the reaction mechanism

H. Boeckers, M.P. Mues, J.H. Bredehöft, P. Swiderek

Physical Chemistry Chemical Physics, **2024**, *26*, 2140-2152.

<https://doi.org/10.1039/D3CP04840C>

Publikation IV:

Electron-induced deposition using Fe(CO)₄MA and Fe(CO)₅ – effect of MA ligand and process conditions

H. Boeckers, A. Chaudhary, P. Martinović, A.V. Walker, L. McElwee-White, P. Swiderek

Beilstein Journal of Nanotechnology **2024**, *15*, 500–516.

<https://doi.org/10.3762/bjnano.15.45>

Eigener Anteil an den Publikationen:

Publikation I: Surface science studies on electron-induced reactions of NH₃ and their perspectives for enhancing nanofabrication processes

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: 80%

Verfassen des Manuskripts: 20%

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

Publikation II: Towards Improved Humidity Sensing Nanomaterials via Combined Electron and NH₃ Treatment of Carbon-Rich FEBID Deposits

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

Experimentelles Konzept und Design: 30%

Durchführung der Experimente und/oder Generieren von (experimentellen) Daten: 100%

Datenanalyse und -interpretation: 90%

Erstellen der Abbildungen und Tabellen: 90%

Verfassen des Manuskripts: 30%

Publikation III: Electron-induced hydroamination of ethane as compared to ethene: implications for the reaction mechanism

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

Experimentelles Konzept und Design: 30%

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

Datenanalyse und -interpretation: 80%

Erstellen der Abbildungen und Tabellen: 100%

Verfassen des Manuskripts: 30%

Publikation IV: Electron-induced deposition using $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{MA}$ and $\text{Fe}(\text{CO})_5$ – effect of MA ligand and process conditions

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

Experimentelles Konzept und Design: 50%

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

Datenanalyse und -interpretation: 90%

Erstellen der Abbildungen und Tabellen: 90%

Verfassen des Manuskripts: 20%

Vollständige Publikationsliste Stand (10/2024)

1. 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(1), 10901.
2. **H. Boeckers**, P. Swiderek, M. Rohdenburg: Towards Improved Humidity Sensing Nanomaterials via Combined Electron and NH₃ Treatment of Carbon-Rich FEBID Deposits, *Nanomater.* **2022**, 12, 4455.
3. **H. Boeckers**, M.P. Mues, J.H. Bredehöft, P. Swiderek: Electron-induced hydroamination of ethane as compared to ethene: implications for the reaction mechanism, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2024**, 26, 2140-2152.
4. **H. Boeckers**, A. Chaudhary, P. Martinović, A.V. Walker, L. McElwee-White, P. Swiderek: Electron-induced deposition using Fe(CO)₄MA and Fe(CO)₅ – effect of MA ligand and process conditions, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2024**, 15, 500–516.
5. **H. Boeckers**, M. Rohdenburg, P. Swiderek: Surface science studies on electron-induced reactions of NH₃ and their perspectives for enhancing nanofabrication processes, *Surf. Sci.* **2025**, 751, 122628.

Zusammenfassung

Die Abscheidung von Nanostrukturen durch einen fokussierten Elektronenstrahl (*Focused Electron Beam Induced Deposition*, FEBID) ist eine relativ neue Methode, die auf der Elektronen-induzierten Zersetzung von metallorganischen Präkursoren auf Oberflächen basiert. Idealerweise sollten dabei reine Metallstrukturen an den Stellen entstehen, die von dem fokussierten Elektronenstrahl getroffen werden. In der Realität steht der FEBID-Prozess jedoch vor diversen Herausforderungen, da oft unreine Deponate entstehen oder die räumliche Kontrolle durch thermische Reaktionen wie autokatalytisches Wachstum (AW) beeinträchtigt wird.

Durch die Verwendung von NH_3 als Ligand oder Prozessgas im FEBID-Prozess können viele dieser Herausforderungen adressiert werden. NH_3 zersetzt sich effizient unter dem Elektronenstrahl, wobei reaktive Spezies wie atomarer Wasserstoff oder $\text{NH}_2\cdot$ -Radikale gebildet werden. Solche Spezies können beispielsweise verwendet werden, um Cl-haltige Abscheidungen aufzureinigen. Außerdem kann kohlenstoffhaltiges Material durch Elektronen-induzierte Reaktionen von NH_3 modifiziert werden. Metallische Abscheidungen mit einem hohen C-Gehalt sind potentielle Materialien für Feuchtigkeitssensoren, deren Funktion auf dem Tunneleffekt basiert. Jedoch bindet H_2O nur schwach an das unpolare Material. Polare Bindungsstellen könnten die Sensitivität solcher Sensoren verbessern. In dieser Arbeit wurde daher untersucht, wie effizient stickstoffhaltige Gruppen durch Elektronenbestrahlung in Anwesenheit von NH_3 in kohlenstoffhaltige Abscheidungen eingebaut werden und wie sich der Einbau auf die Desorptionstemperatur von H_2O auf solchen Abscheidungen auswirkt. Es wurden erfolgreich C-N-Bindungen gebildet, wobei sich die H_2O -Desorption mit zunehmendem N-Gehalt der Abscheidungen zu höheren Temperaturen verschob. Durch Studien zur Elektronen-induzierten Reaktion von Ethan und Ethen mit NH_3 konnte die Bildung von $\text{NH}_2\cdot$ -Radikalen durch Elektronenstoß-Ionisation und anschließenden Protonentransfer als auslösender Mechanismus für die Hydroaminierung gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe identifiziert werden.

NH_3 kann im FEBID-Prozess auch als Inhibitor für das AW von Fe aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ verwendet werden, was jedoch den Fertigungsprozess beeinflusst. Einfacher wäre die Verwendung von Präkursoren, die ähnlich reine Abscheidungen bilden, ohne zum AW zu neigen. Daher wurde der heteroleptische Präkursor Tetracarbonylisen(η^2 -Methacrylat) ($\text{Fe}(\text{CO})_4\text{MA}$, MA = Methacrylat, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$) in Experimenten, die dem FEBID Prozess bei Raumtemperatur und kryogenen Temperaturen ähneln, mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ verglichen. Es wurden ähnliche Ergebnisse für beide Präkursoren erhalten, die auf eine effiziente Trennung des MA-Liganden vom Präkursor hindeuten. Experimente zum AW auf Abscheidungen aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zeigten, dass sich $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{MA}$ thermisch weniger effizient zersetzt und daher ein potentieller Präkursor ist, um AW zu unterdrücken.

Summary

The fabrication of nanomaterials using *Focused Electron Beam Induced Deposition* (FEBID) is a relatively new method based on the electron-induced decomposition of organometallic precursors on surfaces. In the ideal case, clean nanostructures would grow exclusively where the focused electron beam hits the surface. In reality, the FEBID process faces several challenges such as impure deposits or the fact that the spatial control is often compromised by thermal reactions such as autocatalytic growth (AG).

The use of NH_3 as ligand or processing gas is a promising way to address many challenges in the FEBID process. NH_3 is efficiently cleaved by electron irradiation to form reactive species including atomic hydrogen or NH_2^\bullet radicals. For example, these species can be used to purify deposits that contain Cl. Furthermore, the electron-induced reactions of NH_3 can be used to modify carbonaceous materials. Metallic deposits with a high carbon content are potential materials for humidity sensing based on the tunnel effect. Nevertheless, the nonpolar carbonaceous material interacts only weakly with polar molecules such as H_2O . The sensitivity of such materials could be improved by adding polar binding sites. Therefore, the efficiency of the incorporation of nitrogen into carbonaceous deposits by electron irradiation in presence of NH_3 and its effect on the desorption temperature of H_2O were investigated. The successful formation of C-N bonds resulted in a shift of the H_2O desorption to higher temperatures with increasing N content of the deposits. By investigating the electron-induced reactions of ethane and ethene with NH_3 , the formation of NH_2^\bullet radicals via electron impact ionisation followed by a proton transfer was identified as the responsible reaction step for the hydroamination of both saturated and unsaturated hydrocarbons.

Another application of NH_3 is to use it as an inhibitor of the AG of Fe from $\text{Fe}(\text{CO})_5$. However, this complicates the fabrication process. A simpler approach would be the design of precursors that form deposits with a similar purity as $\text{Fe}(\text{CO})_5$ without triggering AG. Therefore, the electron-induced decomposition of the heteroleptic precursor tetracarbonyliron(η^2 -methyl acrylate) ($\text{Fe}(\text{CO})_4\text{MA}$, MA = methyl acrylate, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$) was investigated in experiments that mimic FEBID and cryo-FEBID experiments and compared to results obtained from $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Similar results were obtained for both precursors, indicating that the MA ligand is efficiently cleaved from the precursor. Furthermore, AG experiments on $\text{Fe}(\text{CO})_5$ seed layers showed a less efficient thermal decomposition of $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{MA}$. Thus, $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{MA}$ is a suitable precursor to suppress AG growth.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1	Prinzip von FEBID	1
1.2	NH ₃ im FEBID-Prozess	3
1.3	Magnetische Nanostrukturen	7
2.	Elektronen-induzierte Prozesse	11
2.1	Dissoziative Elektronenanlagerung	12
2.2	Neutrale und dipolare Dissoziation	13
2.3	Dissoziative Ionisation	15
2.4	Effekte in der kondensierten Phase	16
3.	Experimentelle Methoden	18
3.1	Desorptionsexperimente	18
3.2	Auger-Elektronen-Spektroskopie	19
3.3	Experimenteller Aufbau	22
3.4	Probenpräparation	25
4.	Kontrolle der Bindungsstärke von H ₂ O an kohlenstoffreiche Nanomaterialien durch Bestrahlung mit Elektronen in Anwesenheit von NH ₃ (Publikation II)	26
4.1	Präparation der Abscheidungen und Behandlung mit NH ₃	26
4.2	Einfluss des Stickstoffeinbaus auf die H ₂ O-Adsorption kohlenstoffreicher Abscheidungen	29
5.	Elektronen-induzierte Hydroaminierung von Ethan im Vergleich mit Ethen (Publikation III)	31
5.1	Bildung von Ethylamin	31
5.2	Bildung von Hydrazin aus reinem NH ₃	33
5.3	Bildung von C ₄ -Kohlenwasserstoffen	35
5.4	Mechanismen der Elektronen-induzierten Bildung von Ethylamin aus Ethan und Ethen mit NH ₃	37
6.	Elektronen-induzierte Abscheidung von Fe(CO) ₄ MA und Fe(CO) ₅ – Einfluss des MA Liganden und der Abscheidebedingungen (Publikation IV)	40
6.1	Elektronen-stimulierte Desorption Fe(CO) ₄ MA	40
6.2	EBID und cryo-EBID	43
6.3	Autokatalytisches Wachstum	46
7.	Zusammenfassung und Ausblick	48
8.	Literaturverzeichnis	51
9.	Anhänge: Publikationen	62

Abkürzungsverzeichnis

1,2-DAP	1,2-Diaminopropan
2HTPP	2H-Tetraphenylporphyrin
2M2B	2-Methyl-2-Buten
AD	Autodetachment (automatische Ablösung)
AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie
AH	Atomic Hydrogen (Atomarer Wasserstoff)
ALD	Atomic Layer Deposition
ALS	Asymmetric Least Squares (Methode der kleinsten Quadrate)
AO	Atomic Oxygen (Atomarer Sauerstoff)
At.-%	Atomprozent
AW	Autokatalytisches Wachstum
BDE	Bindungsdissoziationsenergie
BG	Background (Hintergrund)
CVD	Chemical Vapor Deposition
DD	Dipolare Dissoziation
(D)EA	(Dissoziative) Elektronenanlagerung
DI	Dissoziative Ionisation
EAL	Elektron-Abschwächungslängen
EBID	Electron Beam Induced Deposition
EE	Elektronic Excitation (Elektronische Anregung)
EI	Elektronenstoß-Ionisation
ESD	Elektronen-stimulierte Desorption
FE BID	Focused Electron Beam Induced Deposition
HV	Hochvakuum
IDS	Isothermales Desorptionsspektrum
IE	Ionisationsenergie
IR	Infrarot
MA	Methylacrylat
MS	Massenspektrometrie
m/z	Masse/Ladung
ND	Neutrale Dissoziation
PID	Proportional-Integral-Derivative
PE	Primärelektron

QMS	Quadrupol-Massenspektrometer
RGA	Restgasanalysator
SAM	Selbstassemblierende Monolage
SEM	Scanning Electron Microscopy (Rasterelektronenmikroskopie)
SCC	Stress-Corrosion-Cracking (Spannungsrissskorrosion)
SE	Sekundärelektron
TDS	Thermische Desorptionsspektroskopie
TNI	Transient Negative Ion (kurzlebige Anion)
UHV	Ultrahochvakuum
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy (Röntgenphotoelektronenspektroskopie)

1. Einleitung

Seit dem Ende des 20. Jahrhunderts wird der digitale Fortschritt zu einem immer bedeutenderen Thema. Besonders in den letzten Jahren ist die Entwicklung technischer Geräte weit vorangeschritten. Zusammen mit Funktionalität und Leistung steigen jedoch auch die Anforderungen an die Hardware. Es werden immer kleinere Bauteile benötigt, sodass das Gebiet der Nanotechnologie an Bedeutung gewinnt. Der Begriff Nanotechnologie umfasst die Veränderung von Materialien auf atomarer oder molekularer Ebene, deren Größe im Bereich von 1 bis 100 nm liegt.¹ Die geringe Größe solcher Nanostrukturen bedeutet nicht nur einen geringeren Materialverbrauch, sondern wirkt sich auch auf deren Eigenschaften aus.^{2,3} Die im Gegensatz zum Bulkmaterial veränderten Eigenschaften bieten Potenzial für diverse Anwendungen. Dazu gehören beispielsweise die Katalyse^{4,5}, insbesondere photokatalytische Anwendungen wie Solarzellen^{6,7}, Speichermedien⁸⁻¹¹ oder Sensoren^{8,12,13}.

Die geringe Größe der benötigten Nanostrukturen erfordert spezielle Herstellungsverfahren. Diese Prozesse werden in zwei Kategorien eingeteilt: Zur ersten Kategorie, dem *top-down*-Ansatz gehören Methoden, bei denen Bulkmaterial bis hin in den nanoskaligen Bereich verkleinert wird.² Die am meisten verbreitete Methode ist die Nanolithografie, bei der Strukturen mit oder ohne Maske in das Material geschrieben werden.¹⁴ Der Begriff *bottom-up* umfasst Methoden, bei denen atomare oder molekulare Spezies als Ausgangsmaterial dienen und zu größeren Strukturen umgesetzt werden.² Dazu gehören beispielsweise *Chemical Vapour Deposition (CVD)* oder *Atomic Layer Deposition (ALD)*. Bei CVD werden ein oder mehrere Verbindungen, Präkursoren genannt, über die Gasphase dosiert und auf einer Oberfläche thermisch zersetzt.¹⁵ ALD ist eine Weiterentwicklung von CVD, bei der zwei oder mehr Präkursoren abwechselnd eingelassen werden.¹⁶ Dabei handelt es sich um einen selbst-limitierenden Prozess. Die Reagenzien binden nur an die vorherige Schicht und reagieren nicht mit sich selber, sodass in jedem Zyklus genau eine Monolage abgeschieden wird.^{16,17} Eine relativ neue Methode, die ebenfalls auf der chemischen Zersetzung von Präkursoren basiert, ist die Elektronenstrahl-induzierte Abscheidung (*Focused Electron Beam Induced Deposition, FEBID*).¹⁸⁻²¹ Während die Präkursormoleküle bei CVD und ALD jedoch thermisch zersetzt werden, wird die nötige Energie bei FEBID durch einen fokussierten Elektronenstrahl zur Verfügung gestellt. FEBID erlaubt daher eine sehr hohe räumliche Auflösung.⁸

1.1 Prinzip von FEBID

FEBID wird üblicherweise im Hochvakuum (HV) eines Elektronenmikroskops durchgeführt. Dabei wird der Präkursor mithilfe einer dünnen Nadel auf bestimmte Bereiche der Oberfläche dosiert und gleichzeitig mit einem fokussierten Elektronenstrahl zersetzt (Abbildung 1). Die Bedeckung der

Oberfläche liegt üblicherweise im Submonolagenbereich, da ein Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption besteht.¹⁸⁻²¹ Durch FEBID gebildete Abscheidungen werden auch als *Deposit* bezeichnet. Bei der Wahl der Präkursoren ist es wichtig, dass diese einerseits einen hohen Dampfdruck haben, sodass sie sich leicht über die Gasphase dosieren lassen. Andererseits müssen sie lange genug auf der Substratoberfläche verweilen, um Elektronen-induziert zersetzt werden zu können. Meist werden metallorganische Verbindungen verwendet.²² Indem der Elektronenstrahl bewegt wird, können so dreidimensionale Strukturen hergestellt werden.²⁰

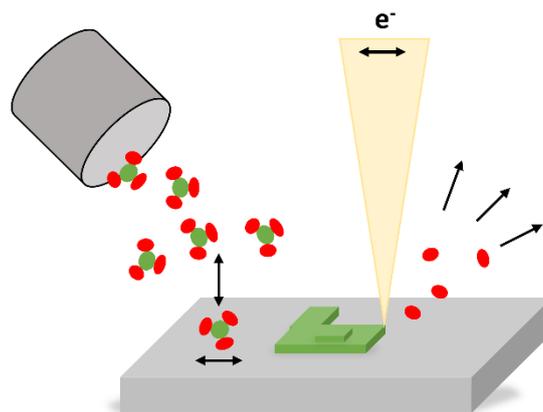


Abbildung 1: Schematische Darstellung des FEBID-Prozesses. Die Präkursormoleküle, meist metallorganische Verbindungen, werden über ein Gaseinlasssystem ins Elektronenmikroskop dosiert und adsorbieren auf der Substratoberfläche, auf der sie sich per Diffusion bewegen können. Ein fokussierter Elektronenstrahl wird über die Substratoberfläche bewegt. Trifft der Strahl auf adsorbierte Moleküle, werden diese zersetzt und idealerweise nur das Metall auf der Oberfläche abgeschieden, während die Liganden desorbieren.

Idealerweise würden beim FEBID-Prozess die flüchtigen Liganden desorbieren und nur das Metall auf der Oberfläche zurückbleiben – in der Realität sind die Abscheidungen jedoch stark verunreinigt, da auch die Liganden selbst zersetzt werden, wobei nicht-flüchtige Produkte auf der Oberfläche verbleiben können.²² Wie stark verunreinigt das abgeschiedene Material ist, hängt vom chemischen Aufbau des Präkursors sowie den Bedingungen ab, unter denen das Material abgeschieden wird, beispielsweise der Anwesenheit von Restgasen oder der Bestrahlungsenergie.²³ Oft werden Präkursoren getestet, die sich im CVD- oder ALD-Verfahren bewährt haben, da sie ausreichend flüchtig sind. Jedoch liefern diese Verbindungen oft sehr unreine Abscheidungen, da die Elektronen-induzierten Reaktionen im FEBID-Prozess anderen Mechanismen unterliegen als die thermische Zersetzung bei CVD oder ALD. Das Design neuer Präkursoren ist daher ein wichtiger Bestandteil der FEBID-Forschung.^{24,25} Zu den möglichen Liganden solcher Präkursoren gehören Carbonyle, Halide, Phosphine, Hydride und Alkyliganden, aber auch polydentate Liganden wie Carboxylate, Diketonate oder Kohlenwasserstoffe mit delokalisierten π -Bindungen, darunter neutrale Aromaten, aber auch

anionische Liganden wie Cyclopentadienyle oder Allyle.²⁵ In Abbildung 2 sind einige typische Präkursoren gezeigt.

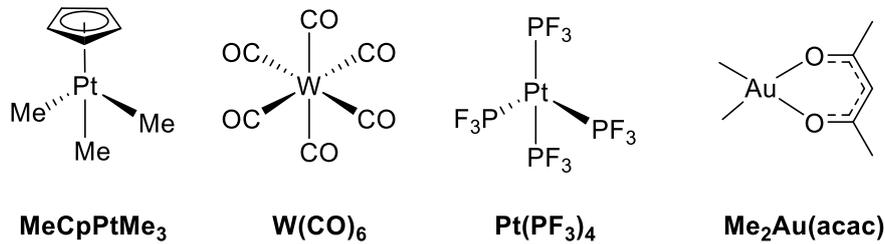


Abbildung 2: Beispiele für typische FEBID-Präkursoren.

Es wurden verschiedene Prozesse entwickelt, um den Metallgehalt von FEBID-Abscheidungen zu erhöhen. Erhitzen oder fortgesetzte Elektronenbestrahlung der Abscheidungen können zu einer höheren Reinheit führen.²³ Verunreinigte Abscheidungen können zudem im Nachhinein durch Behandlung mit atomarem Sauerstoff (AO) oder Wasserstoff (AH)^{23,26}, sowie mit Gasen wie H₂O^{23,27-29} aufgereinigt werden.

Während der FEBID-Prozess meist bei Raumtemperatur oder darüber durchgeführt wird, gibt es neuere Studien zum sogenannten „cryo-FEBID“. In diesem Prozess wird bei geringen Temperaturen Präkursor auf der Oberfläche adsorbiert und erst anschließend durch den Elektronstrahl zersetzt.^{30,31} Da die Bedeckung bei kryogenen Temperaturen im Multilagenbereich liegt, wird mehr Material auf einmal abgeschieden. Bei cryo-FEBID handelt es sich eher um einen lithographischen Prozess, der nur für die Herstellung von 2D-Strukturen geeignet ist.³⁰ Aber auch im konventionellen FEBID-Prozess kann die Wachstumsrate der Nanostrukturen beeinflusst werden, wenn die Temperatur gesenkt wird.³² In einer Studie zum 2D-Wachstum durch FEBID bei Temperaturen im Bereich zwischen 5 bis 24 °C wurden für MeCpPtMe₃ höhere Wachstumsraten beobachtet, wenn das Substrat gekühlt wurde.³³ Eine neuere Studie zum 3D-Wachstum des Präkursors in einem ähnlichen Temperaturbereich zeigte, dass die Form der Nanostrukturen bei niedrigeren Temperaturen größtenteils erhalten blieb, während der Abscheidungsprozess verkürzt wurde.³²

1.2 NH₃ im FEBID-Prozess

Insgesamt steht die Entwicklung des FEBID-Prozesses vor diversen Herausforderungen. Ein vielversprechendes Reagenz für viele dieser Aspekte ist NH₃. Bisher wurde NH₃ in der FEBID-Gemeinschaft kritisch betrachtet, da die Verbindung als korrosiv gilt. Obwohl NH₃ an sich nicht ausdrücklich korrosiv ist, kann es unter bestimmten Bedingungen Korrosion auslösen, die sich je nach Material unterscheiden.³⁴ Metalle wie Nickel, Aluminium oder Kupfer sind resistent gegenüber wasserfreiem NH₃, können aber in Anwesenheit von Wasser korrodieren. Kontamination mit Wasser

oder Sauerstoff löst insbesondere bei Kupfer Spannungsrisskorrosion (*Stress Corrosion Cracking*, SCC) aus.³⁴ Dagegen wird SCC im Fall von Karbonstahl durch wasserfreies NH₃ ausgelöst. Mögliche Auslöser sind Nitration von Metallatomen an der Oberfläche oder Wasserstoffversprödung durch thermische oder katalytische Zersetzung von NH₃.^{34,35} Zugaben geringer Mengen an Wasser können SCC inhibieren.^{34–36} Edelstahl gilt als resistent gegenüber NH₃.

An den in dieser Arbeit verwendeten Apparaturen wurde bisher keine Korrosion beobachtet. Jedoch lässt sich NH₃ nur schwer wieder entfernen, da die Moleküle stark an Oberflächen haften. Trotzdem ist NH₃ ein interessantes Reagenz für den FEBID-Prozess, da es sich unter dem Elektronenstrahl leicht zersetzt. Dabei entstehen durch unterschiedliche Prozesse unter Anderem AH, welcher eine reduzierende Wirkung hat, sowie reaktive NH₂-Radikale.^{37–40} **Publikation I** gibt einen Überblick über die zahlreichen Studien zur Elektronen-induzierten Zersetzung von NH₃ auf Oberflächen, die die Grundlage für verschiedene Anwendungen auf den FEBID-Prozess bilden und damit **Publikation II** und **III** und sogar indirekt **Publikation IV** motiviert haben. Es gibt zahlreiche Möglichkeiten, wie die Elektronen-induzierte Zersetzung von NH₃ im Rahmen des FEBID-Prozesses angewendet werden kann. NH₃ kann beispielsweise als Aufreinigungsreagenz verwendet werden. So hat eine frühere Studie im Ultrahochvakuum (UHV) gezeigt, dass der Chlorgehalt in Abscheidungen des Präkursors ($\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$)Ru(CO)₃Cl durch Elektronenbestrahlung in Anwesenheit von NH₃ reduziert werden kann.⁴¹

Auch unreine Abscheidungen können für bestimmte Anwendungen sinnvoll sein. Kohlenstoffhaltige Präkursoren wie MeCpPtMe₃²⁷ oder (EtCp)₂Ru²⁹ bilden beispielsweise unter Elektronenbestrahlung ein nanogranulares Material, bei denen die Metallpartikel in eine kohlenstoffhaltige Matrix eingebettet sind. Solche Abscheidungen können als Material für Belastungs^{42–44}- oder Feuchtigkeitssensoren⁴⁵ dienen. Diese basieren auf dem Tunneln von Elektronen zwischen den Metallpartikeln, die in einer nicht-leitenden Matrix vorliegen. Änderungen im Tunneleffekt können verfolgt werden, indem die Leitfähigkeit des Materials gemessen wird. Bei Belastungssensoren wird der Tunneleffekt schwächer, wenn das Material gedehnt und so der Abstand zwischen den Metallpartikeln vergrößert wird.^{21,43,46} Im Falle von Feuchtigkeitssensoren wird der Tunneleffekt durch die Absorption von polaren Molekülen wie insbesondere H₂O beeinflusst.⁴⁵ Binden die Moleküle an die Sensoroberfläche, wird die Matrix polarisiert. Dies führt zu einem verbesserten Ladungstransport zwischen den Metallpartikeln und spiegelt sich in einem erhöhten Stromfluss wider. Für unpolare Gase wie O₂, CO₂ oder N₂ wurde dagegen kein Einfluss auf die Leitfähigkeit beobachtet.⁴⁵ Dies lässt darauf schließen, dass die Wechselwirkung des Analyten mit der Matrix ausschlaggebend dafür ist, wie empfindlich ein solcher Feuchtigkeitssensor ist.

Indem bessere Bindungsstellen für die H₂O-Moleküle in die Matrix eingebaut werden, könnte bereits bei geringerem Partialdruck ein ausreichendes Signal vom Sensor gemessen werden. Amorphe CN_x-Filme sind Studien zufolge sehr sensitiv gegenüber vielen Gasen^{47,48} und potentielle Materialien für Feuchtigkeitssensoren.^{47,49} Das wird darauf zurückgeführt, dass solche Filme empfindlich gegenüber Wasserstoff sind und in Anwesenheit von Wasser C≡N-Bindungen gespalten und C-H- bzw. N-H-Bindungen gebildet werden.⁴⁹ IR-Spektren von durch reaktives Sputtern bei verschiedenen Drücken hergestellten amorphen CN_x-Filmen zeigen, dass bereits bei der Abscheidung N-H-Bindungen gebildet werden können.⁵⁰ Polare Gruppen wie -NH₂ sind potentielle Bindungsstellen, da sie Wasserstoffbrückenbindungen mit H₂O-Molekülen ausbilden und können damit ebenso zu einer hohen Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit beitragen können.

Eine direkte Abscheidung stickstoffhaltiger Kohlenstoffmaterialien ist im FEBID-Prozess möglich, wenn die verwendeten Präkursoren geeignete Mengen an beiden Elementen enthalten. Studien zu 1,2-Diaminopropan (1,2-DAP) haben gezeigt, dass der Präkursor unter Elektronenbestrahlung quervernetzt werden kann, indem Wasserstoff abgespalten wird. Laut Messungen mittels Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) entspricht die Zusammensetzung der Abscheidungen in etwa der des Präkursors. Daraus wurde geschlossen, dass das Verhältnis von N:C durch die Zusammensetzung des Präkursors beeinflusst werden kann.⁵¹ Ein anderer Ansatz zur Herstellung solcher Materialien besteht darin, den Stickstoff im Nachhinein in kohlenstoffhaltige Abscheidungen einzubauen. In früheren UHV-Experimenten, in denen NH₃ auf Abscheidungen aus (EtCp)₂Ru adsorbiert und Elektronen-induziert zersetzt wurde, wurde der Einbau von Stickstoff in das abgeschiedene Material beobachtet. Es wurde vermutet, dass Amine gebildet werden, die unter Abspaltung von Wasserstoff weiter degradieren können.⁵² Durch FEBID hergestellte kohlenstoffhaltige Abscheidungen könnten auf diese Weise modifiziert werden, um die Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit zu verbessern (Abbildung 3).

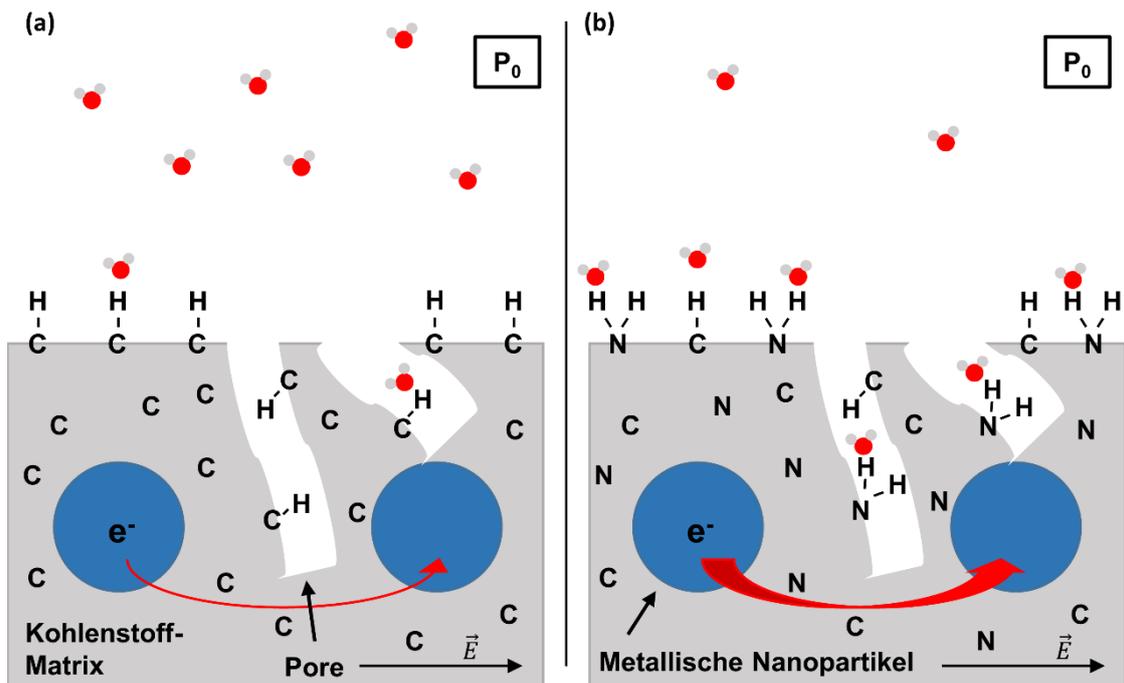


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips eines FEBID-basierten Feuchtigkeitssensors. (a) Konventionelles Konzept, das auf Metallpartikeln in einer Kohlenstoff-Matrix basiert. (b) Mit Stickstoff dotiertes Sensormaterial, bei dem die N-Spezies an der Sensoroberfläche dafür sorgen, dass die H₂O-Moleküle besser an die Oberfläche binden können. Die Abbildung wurde aus **Publikation II** entnommen. Reprinted (translated and edited) from **publication II** by H. Boeckers et al., licensed under CC BY 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>).

Ein Teilprojekt dieser Arbeit beschäftigt sich damit, wie sich der Einbau N-haltiger Gruppen durch Elektronenbestrahlung in Anwesenheit von NH₃ auf die Bindungsstärke kohlenstoffhaltiger Abscheidungen gegenüber H₂O auswirkt (**Publikation II**). Dazu wurden Abscheidungen aus kohlenstoffhaltigen Präkursoren mit unterschiedlichen Bindungstypen genauer untersucht. Im Gegensatz zum normalen FEBID-Prozess wurde mit einem defokussierten Elektronenstrahl bei niedrigen Temperaturen bestrahlt, weshalb der Abscheidungsprozess (Abbildung 4) als cryo-EBID bezeichnet wird. Anhand der verschiedenen Abscheidungen wurde untersucht, wie effizient stickstoffhaltige Gruppen in kohlenstoffhaltiges Material eingebaut werden können, wenn das Material in Anwesenheit von NH₃ mit Elektronen bestrahlt wird, und welchen Effekt der Einbau auf die Desorptionstemperatur von H₂O hat.

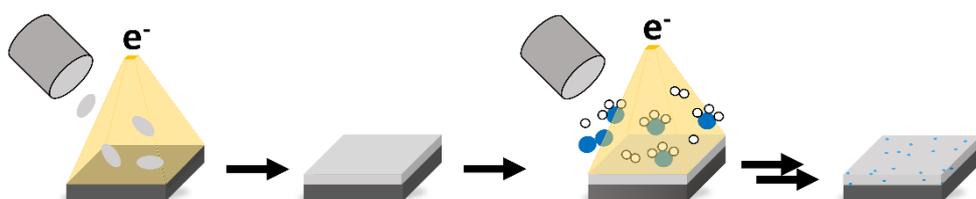


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Experimente zum Einbau stickstoffhaltiger Gruppen in kohlenstoffhaltige Abscheidungen.

Elektronen-induzierte Hydroaminierungsreaktionen wurden bisher nur für kleine Olefine^{53,54} oder selbstassemblierende Monolagen (SAMs) mit terminaler Doppelbindung⁵⁵ berichtet. Aus diesem Grund wurde erwartet, dass ungesättigte Bindungsstellen benötigt werden, um N-haltige Gruppen in eine Kohlenstoffabscheidung einzubauen. In **Publikation II** wurde jedoch beobachtet, dass Stickstoff durch Elektronenbestrahlung von NH₃ ähnlich effizient in Abscheidungen aus gesättigten und ungesättigten Kohlenstoffverbindungen eingebaut werden kann. Dieses Ergebnis lieferte die Motivation für ein weiteres Teilprojekt (**Publikation III**), welches die Elektronen-induzierte Hydroaminierung von Kohlenwasserstoffen in Anwesenheit von NH₃ genauer untersuchte. Als Modellsystem wurde die Effizienz der Bildung von Ethylamin durch Elektronen-induzierte Reaktion von Ethen und Ethan mit NH₃ quantitativ verglichen (Abbildung 5).

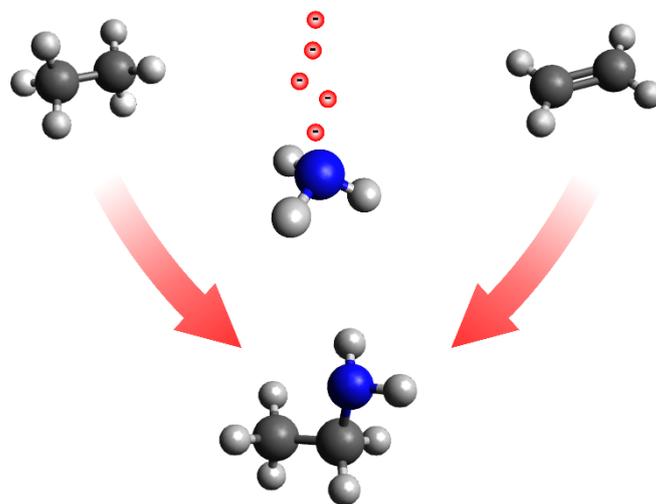


Abbildung 5: Vereinfachte Darstellung der in **Publikation III** untersuchten Elektronen-induzierten Reaktion von NH₃ mit Ethan und Ethen.

1.3 Magnetische Nanostrukturen

Für viele Anwendungen ist eine hohe Reinheit des Materials entscheidend, beispielsweise bei der Herstellung von magnetischen Nanostrukturen. Solche Strukturen werden unter Anderem für Speichermedien^{8,56,57} oder magnetische Sensoren^{8,58-61} verwendet. Im FEBID-Prozess werden magnetische Materialien meist aus Co- oder Fe-Präkursoren hergestellt.⁸ Dabei ist Eisen aufgrund des erhöhten Vorkommens deutlich interessanter als Cobalt. In diesem Fall sind aber Aufreinigungsverfahren mit O₂ oder H₂O ungeeignet, da Eisen leicht oxidiert. Aus diesem Grund ist es sinnvoller nach Verbindungen zu forschen, die bei Elektronenbestrahlung direkt möglichst reine Abscheidungen bilden. Der bekannteste Fe-Präkursor ist Fe(CO)₅, für den Reinheiten von bis zu 80 Atomprozent (At.-%) berichtet werden, ohne dass das Material im Nachhinein aufgereinigt werden muss.⁸ Unter UHV-Bedingungen sind sogar Abscheidungen mit bis zu 95 At.-% bekannt.⁶²

Die Studien zur Abscheidung von Eisen mittels FEBID zeigten jedoch auch, dass nicht nur die Elektronenbestrahlung, sondern auch das sogenannte autokatalytische Wachstum (AW) zur Depositbildung beiträgt.⁶³⁻⁶⁶ Adsorbierte Metallcarbonyle zersetzen sich thermisch auf diversen metallischen Oberflächen unter Verlust von CO-Liganden, sodass eine FEBID-Abscheidung auch ohne Elektronenbestrahlung weiter wachsen kann.⁶³ Dies wird darauf zurückgeführt, dass die Moleküle bei der Adsorption ihre Geometrie verändern mit der Oberfläche als zusätzlichem Liganden. Wird das Substrat dann erhitzt, können die Moleküle schrittweise CO abspalten.⁶⁷ Das CO kann desorbieren, während metallisches Material abgeschieden wird, auf dem weitere Moleküle adsorbieren und autokatalytisch zersetzt werden können. Dabei ist das AW stark von der Bindung der Präkursormoleküle zum Metall und der Reinheit der Oberfläche abhängig. In einer Studie zur Elektronenbestrahlung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf Rh(110)-Oberflächen wurde auf einer perfekten, sauberen Rh(110)-Oberfläche unabhängig von der Position des Elektronenstrahls überall AW von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ beobachtet.⁶⁴ Bei auf dieselbe Weise hergestellten Proben, die weniger intensiv aufgereinigt wurden, sodass laut Auger-Elektronen-Spektren (AES) Kohlenstoffverunreinigungen vorlagen, wurde selektiv hauptsächlich in bestrahlten Regionen abgeschieden.⁶⁴ Durch AW wird zwar einerseits sehr reines Material abgeschieden, andererseits wird die räumliche Kontrolle des Wachstums beeinträchtigt. In einer Studie, in der das Säulenwachstum durch Bestrahlung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit einem fokussierten Elektronenstrahl mittels Rasterelektronenmikroskopie (*scanning electron microscopy, SEM*) untersucht wurde, wurde für längere Bestrahlungszeiten autonomes radiales Wachstum der Säulen beobachtet (Abbildung 6).⁶⁸

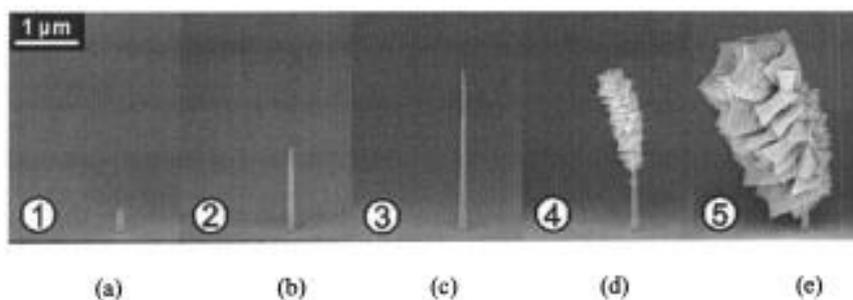


Abbildung 6: Mit einem fokussierten Elektronenstrahl gewachsene Säulen aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ nach unterschiedlichen Bestrahlungszeiten. Die Abscheidungen wurden mit einem SEM abgebildet. Während in (a) bis (c) noch schmale Säulen zu sehen sind, tritt bei (d) und (e) zunehmend AW auf, wodurch die räumliche Kontrolle beeinträchtigt wird. Die Abbildung wurde aus Referenz [68] entnommen. Reprinted with permission from [G. Hochleitner et al.: Electron beam induced deposition of iron nanostructures. *J. Vac. Sci. Technol. B* 1 **2008**, 26(3), 939-944, <https://doi.org/10.1116/1.2907781>]. Copyright [2008], American Vacuum Society.

Bei der Abscheidung dreidimensionaler Nanostrukturen ist die räumliche Kontrolle essentiell. Aus diesem Grund sind Strategien, um das AW zu unterdrücken, von großem Interesse. Eine Möglichkeit, das AW zu inhibieren, ist, eine Schicht aus sogenannten Stopper-Molekülen auf die Abscheidung

aufzutragen. Dies ist beispielsweise möglich, indem 2H-Tetraphenylporphyrin (2HTPP) adsorbiert wird.⁶⁹ Wenn diese zusätzliche Molekülschicht mit Elektronen bestrahlt wird, werden die 2HTPP-Moleküle chemisch modifiziert, wobei reaktive Zwischenprodukte entstehen, deren chemische Natur noch nicht bekannt ist. Diese Zwischenprodukte können CO-Liganden des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ substituieren. Das entstehende Produkt kann weiteren Decarbonylierungsschritten unterlaufen, wodurch wieder AW auf den bestrahlten Bereichen möglich ist.⁶⁹ Eine neuere Studie zeigte, dass das AW von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf einer durch EBID hergestellten Abscheidung gehemmt werden kann, wenn NH_3 adsorbiert wird.⁷⁰ Der Effekt wird zumindest teilweise wieder aufgehoben, wenn die NH_3 -Moleküle durch Elektronenbestrahlung entfernt werden. Auf autokatalytisch gewachsenen Schichten kann das AW auf diese Weise jedoch nicht unterdrückt werden.⁷⁰

Um den FEBID-Prozess möglichst simpel zu halten, wäre es jedoch vorteilhaft, wenn der verwendete Präkursor nicht zum AW neigen würde. Neben $\text{Fe}(\text{CO})_5$ wurden bisher nur weitere homoleptische Präkursoren wie $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ^{8,71}, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ^{8,72} oder $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ^{8,73} untersucht. Eine alternative Strategie wäre die Verwendung von heteroleptischen Präkursoren. Heteroleptische Präkursoren sind Verbindungen mit Liganden unterschiedlicher Art. Wie bereits beschrieben, wird das AW von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ dadurch angetrieben, dass thermisch abgespaltenes CO desorbiert und immer neue Moleküle auf dem abgeschiedenen metallischem Material adsorbieren und zersetzt werden können. Indem ein CO-Ligand durch einen größeren organischen Liganden ersetzt wird, der entweder nicht thermisch abgespalten wird oder im Gegensatz zu CO auf der Oberfläche verbleibt, könnten die Chemisorption weiterer Präkursormoleküle verhindert werden. Kohlenwasserstoff-Liganden mit C=C-Doppelbindungen binden auf ähnliche Weise an das Zentralatom wie CO und könnten als alternative Liganden dienen. Dabei dient laut des Dewar-Chatt-Duncanson-Modells das gefüllte π -Orbital der Doppelbindung als Elektronendonator für ein leeres d- oder p-Orbital des Zentralatoms, während ein gefülltes d-Orbital des Metalls Elektronen an das leere π^* -Orbital der Doppelbindung zurückgibt.⁷⁴

In **Publikation IV** wurde aufgrund der voranstehenden Überlegungen untersucht, wie sich der heteroleptische Präkursor Tetracarbonyleisen(η^2 -Methylacrylat) ($\text{Fe}(\text{CO})_4\text{MA}$, MA = Methylacrylat, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$) Elektronen-induziert und durch AW zersetzt. Bei dieser Verbindung wurde im Vergleich zum $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ein CO-Ligand durch Methylacrylat ersetzt. Da Olefin-Liganden ähnlich wie CO als schwach bindend gelten, wurde erwartet, dass die Fe-MA-Bindung unter Elektronenbestrahlung leicht dissoziiert und der intakte Ligand desorbiert oder in flüchtige Zersetzungsprodukte dissoziiert. Die Verbindung $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{MA}$ wurde unter Bedingungen, die dem FEBID- bzw. cryo-FEBID-Prozess ähneln, mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ verglichen (Abbildung 7). Der Vergleich von EBID und cryo-EBID liefert Hinweise

daraus, inwiefern thermische Reaktionen zur Depositbildung beitragen. Außerdem wurde das AW des neuen Präkursors auf einer Fe-Abscheidung untersucht.

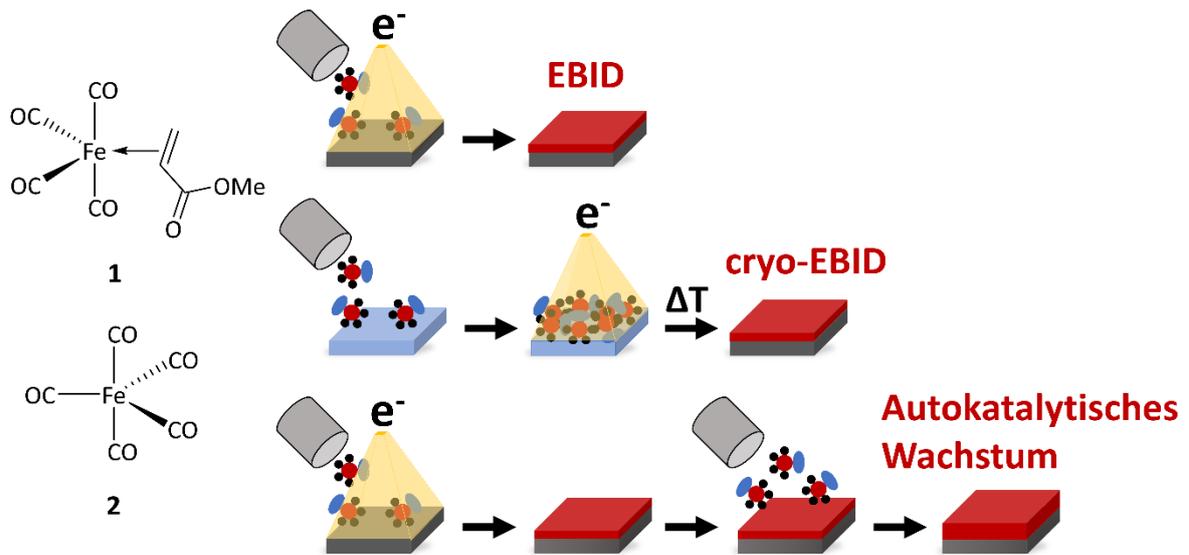


Abbildung 7: Schematische Abbildung der Experimente mit Tetracarbonylisen(η^2 -methylacrylat) (**1**) und Eisenpentacarbonyl (**2**). Die Abbildung wurde aus **Publikation IV** adaptiert. Reprinted (translated and edited) from **publication IV** by H. Boeckers et al., licensed under CC BY 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>).

2. Elektronen-induzierte Prozesse

FEBID wird typischerweise bei initialen Elektronenenergien von mehreren keV durchgeführt. Treffen diese hochenergetischen Primärelektronen (PE) auf ein Substrat, interagieren sie nicht nur mit den Präkursormolekülen, sondern dringen auch in die Substratoberfläche ein und werden dort gestreut. Dabei wird zwischen elastischer und inelastischer Streuung unterschieden. Wird ein Elektron elastisch gestreut, wird es von seiner Flugbahn abgelenkt, ohne dabei Energie zu verlieren. Bei inelastischer Streuung gibt es dagegen Energie an seinen Stoßpartner ab. In diesen Fällen können Sekundärelektronen (SE) im Substrat generiert werden.^{18,75} Die Ausbeute ist dabei abhängig vom Substratmaterial, den topographischen Eigenschaften der Oberfläche und der Energie der PE.^{18,75,76} SE haben typischerweise Energien von 0-50 eV und eine Ausdringtiefe von etwa 1 nm.⁷⁶ Rückgestreute Elektronen können erneut SE generieren, wobei sie bei jedem Stoß weiter Energie verlieren.⁷⁶ SE spielen eine wichtige Rolle beim FEBID-Prozess, da die Wirkungsquerschnitte für Elektronen-induzierte Reaktionen bei niedrigen Energien besonders hoch sind.⁷⁷ Elektronen können mit Molekülen durch Elektronenanlagerung (EA), elektronische Anregung (*electronic excitation*, EE) oder Elektronenstoßionisation (EI) interagieren, wodurch verschiedene Dissoziationsprozesse ausgelöst werden können (Abbildung 8). Die daraus resultierenden Folgeprozesse dissoziative Elektronenanlagerung (DEA), neutrale und dipolare Dissoziation (ND bzw. DD) und dissoziative Ionisation (DI) werden im Folgenden am Beispiel des zweiatomigen Moleküls AB erläutert.

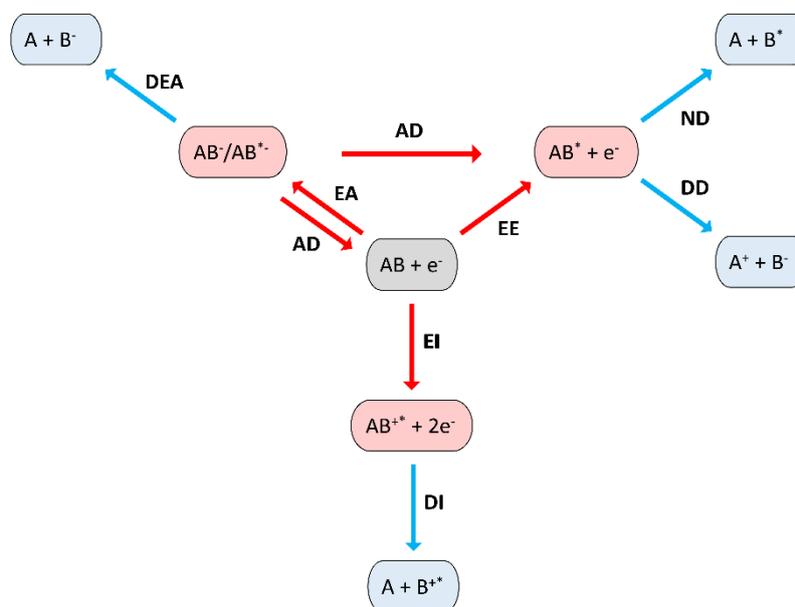
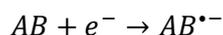


Abbildung 8: Übersicht über mögliche Elektronen-induzierte Anregungen und die nachfolgenden Reaktionen.

2.1 Dissoziative Elektronenanlagerung

EA ist ein Prozess, bei dem ein Elektron in ein unbesetztes Orbital eines Moleküls einlagert und so ein kurzlebiges Anion (*transient negative ion*, TNI) gebildet wird.⁷⁵ Die Energie E_0 des Elektrons muss der Energie des diskreten Energieniveaus des zu besetzenden Molekülorbitals entsprechen, damit eine solche Anlagerung stattfinden kann. Deshalb spricht man bei EA von einem resonanten Prozess.



Dabei unterscheidet man zwischen Ein- und Mehrteilchen-Resonanzen. Bei der Einteilchen-Resonanz (0-5 eV), auch *single particle* Resonanz genannt, wird das Elektron in ein unbesetztes Molekülorbital des elektronischen Grundzustandes eingelagert. Bei der Mehrteilchen-Resonanz (*core excited* Resonanz, 5-15 eV) tritt zusätzlich eine elektronische Anregung auf, sodass ein oder mehr zuvor unbesetzte Molekülorbitale von zwei Elektronen besetzt werden.⁷⁸ Aus diesem Grund werden solche Resonanzen auch *two particle-one hole* Resonanzen genannt. Die Lebensdauer solcher Anionen liegt im ps-Bereich.⁷⁷ Beide Resonanzen können jeweils noch in *Shape* und *Feshbach* Resonanzen aufgeteilt werden. Bei *Feshbach* Resonanzen ist die Energie des Anions geringer als die des zugehörigen Neutralteilchens, weshalb sie eine längere Lebensdauer als *Shape* Resonanzen haben, bei denen die Energie des Anions über der des zugehörigen Neutralteilchens liegt (siehe Abbildung 9).⁷⁸

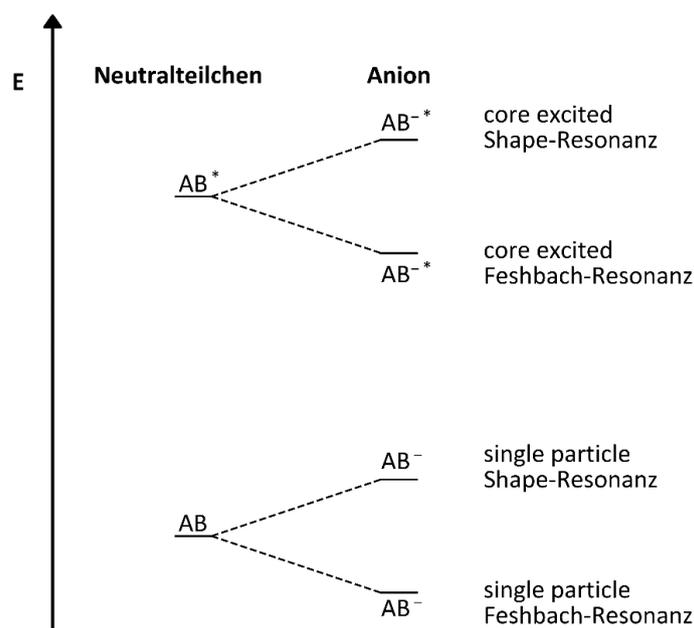
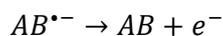


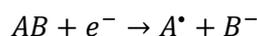
Abbildung 9: Relative Energien der möglichen Resonanzen bei EA. Die Abbildung wurde aus Referenz [78] adaptiert.

Bei EA wird ein Molekül AB nach dem Franck-Condon-Prinzip vom Grundzustand des neutralen Moleküls in einen Schwingungs- oder elektronisch angeregten anionischen Zustand $AB^-/AB^{\bullet-}$ versetzt

(Abbildung 10). Das Molekül relaxiert entlang seiner Potenzialkurve, wobei der Bindungsabstand r_{A-B} aufgeweitet wird. Bei einer kurzen Lebensdauer des Anions kann das Elektron wieder emittiert werden, wobei das angeregte Molekül in den Grundzustand zurückkehrt.



Dieser Prozess wird *autodetachment* (AD) genannt.⁷⁸ Wird jedoch der kritische Abstand r_c überschritten, kommt es zur Bindungsspaltung in eine neutrale und eine anionische Komponente. Dieser Vorgang wird DEA genannt.



Wie schnell AD auftritt, ist abhängig von der Energie der Resonanz und dem betroffenen Molekül.⁷⁹ Tendenziell führen höhere Energien schneller dazu, dass das Elektron emittiert wird, weshalb der Wirkungsquerschnitt für DEA bei niedrigeren Energien höher ist.⁷⁷

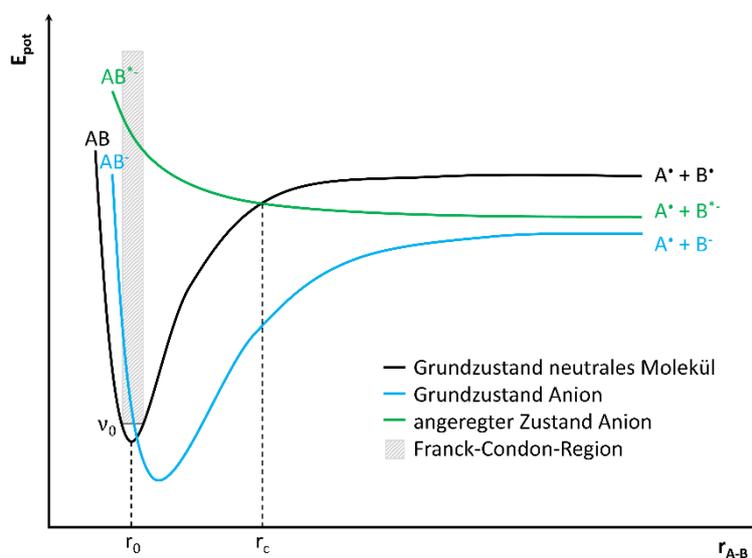
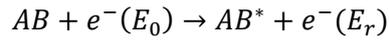


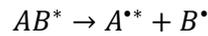
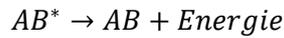
Abbildung 10: Exemplarische Potentialkurven eines neutralen Moleküls AB (schwarz) und des zugehörigen Anions im Grundzustand (hellblau) und im angeregten Zustand (dunkelgrün) nach EA. Die Abbildung ist angelehnt an die entsprechende Abbildung in [75]. Die Franck-Condon-Region ist durch den grauen Bereich um den Bindungsabstand r_0 der Gleichgewichtsgeometrie des Moleküls AB markiert. Die Breite der Franck-Condon-Region wird durch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im untersten Schwingungsniveau des Grundzustandes $v = 0$ bestimmt.

2.2 Neutrale und dipolare Dissoziation

Neben der EA sind unter Elektronenbestrahlung auch nicht-resonante Prozesse möglich. Bei EE gibt das Elektron so viel Energie an seinen Stoßpartner ab, wie benötigt wird, um den angeregten Zustand über einen Franck-Condon-Übergang zu erreichen und wird mit der Restenergie E_r gestreut.



Das angeregte Molekül kann die überschüssige Energie entweder abgeben und in den Grundzustand zurückkehren oder dissoziieren. Dabei können beispielsweise zwei neutrale Radikalteilchen (ND) entstehen (Abbildung 11).



Ein angeregtes Molekül kann in Neutralteilchen dissoziieren, wenn die Bindungsdissoziationsenergie (BDE) überschritten wird, weshalb ND schon ab Energien von 4-6 eV auftreten kann.^{77,80} Im Gegensatz zur DEA kann E_0 bei ND auch oberhalb der benötigten Anregungsenergie liegen, weshalb der Wirkungsquerschnitt für ND oberhalb des Schwellwertes zunächst kontinuierlich ansteigt.⁸¹ Aufgrund der kürzeren Interaktionszeiten zwischen Elektron und Molekül wird bei höheren Energien schließlich ein Maximum erreicht, wobei die genaue Position des Maximums vom Molekül abhängt.^{75,81} Typischerweise liegen die Maxima im Bereich zwischen 30 und 70 eV.⁷⁷ Neutralteilchen sind jedoch im Gegensatz zu Ionen schwer nachzuweisen, weshalb ND deutlich weniger intensiv untersucht wurde als beispielsweise DI, DEA, DD.⁸⁰

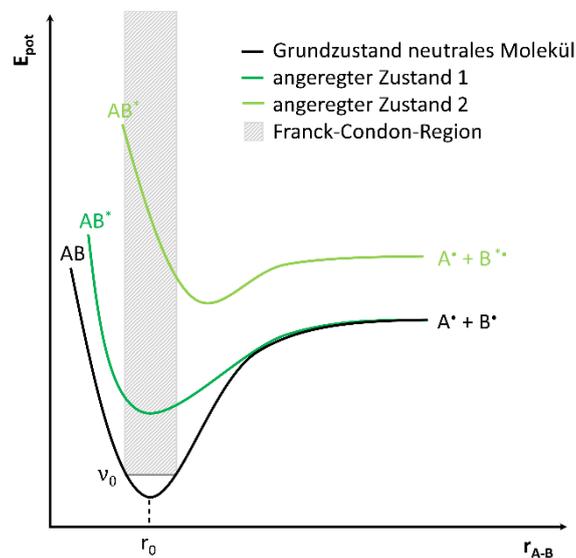
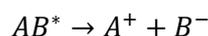


Abbildung 11: Exemplarische Potentialkurven eines neutralen Moleküls AB (schwarz) und nach elektronischer Anregung (grün). Die Abbildung ist angelehnt an die entsprechende Abbildung in [75]. Die Franck-Condon-Region ist durch den grauen Bereich um den Bindungsabstand r_0 der Gleichgewichtsgeometrie des Moleküls AB markiert. Die Breite der Franck-Condon-Region wird durch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im untersten Schwingungsniveau des Grundzustandes $v = 0$ bestimmt.

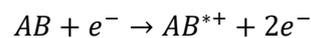
Alternativ zur ND kann ein angeregtes Molekül auch in ein Ionenpaar zerfallen (DD).



Da kein anderer nicht-resonanter Prozess bekannt ist, bei dem Anionen entstehen, wird DD normalerweise über die anionischen Fragmente verfolgt. Dabei ist ab einem Schwellwert von etwa 10-15 eV ein kontinuierlicher Anstieg der Ausbeute mit steigender Energie zu beobachten.⁷⁸ Typischerweise wird davon ausgegangen, dass der Schwellwert für DD höher ist als für ND, da die Coulomb-Anziehung zwischen den ionischen Teilchen überwunden werden muss.⁷⁵ Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass es Fälle gibt, in denen diese Annahme nicht zutrifft, wenn beispielsweise die anionischen Fragmente stabiler sind als die neutralen Radikale.

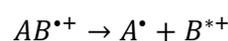
2.3 Dissoziative Ionisation

Ein eintreffendes Elektron kann ein weiteres Elektron aus einem besetzten Molekülorbitals des Stoßpartners schlagen, wenn E_0 mindestens so groß ist wie die Ionisationsenergie (IE) des Moleküls. In diesem Fall spricht man von EI.^{75,78}



Auch hier gilt das Franck-Condon-Prinzip.⁷⁵ Die IE eines Moleküls ist von diversen Faktoren wie der chemischen Zusammensetzung, der Geometrie oder dem ursprünglichen energetischen Zustands des Moleküls abhängig.⁷⁷ Typischerweise liegen IE im Bereich um 10 eV⁷⁷, je nach Molekül sind aber Werte zwischen 3 und 25 eV bekannt.⁸²

Liegt E_0 oberhalb der IE, kann die überschüssige Energie auf das Molekül übertragen und ein Schwingungs- oder elektronisch angeregter Zustand erreicht werden, der zur DI in ein radikalisches Neutralteilchen und ein Kation führen kann (Abbildung 12).



Prinzipiell liegt der Schwellwert für DI knapp oberhalb der IE, wobei die Dissoziation wahrscheinlicher wird, je größer der Unterschied zwischen der Gleichgewichtsbindungslänge des neutralen und des angeregten Zustands ist.⁷⁵ Wenn E_0 deutlich oberhalb der IE liegt, kann ausreichend Energie auf das Molekül übertragen werden, um rein repulsive Zustände zu erreichen, die kein Potenzialminimum haben und zwangsläufig dissoziieren.⁷⁵ Aus diesem Grund steigt der Wirkungsquerschnitt für DI oberhalb des Schwellwertes kontinuierlich an mit einem breiten Maximum bei 50-150 eV.⁷⁷

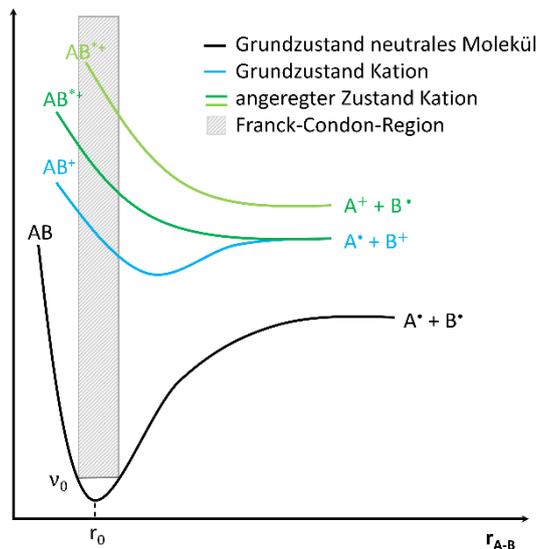


Abbildung 12: Exemplarische Potentialkurven eines neutralen Moleküls AB (schwarz) und des zugehörigen Kations im Grundzustand (hellblau) und im angeregten Zustand (grün) nach EA. Die Abbildung ist angelehnt an die entsprechende Abbildung in [75]. Die Franck-Condon-Region ist durch den grauen Bereich um den Bindungsabstand r_0 der Gleichgewichtsgeometrie des Moleküls AB markiert. Die Breite der Franck-Condon-Region wird durch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im untersten Schwingungsniveau des Grundzustandes $v=0$ bestimmt.

2.4 Effekte in der kondensierten Phase

Moleküle können bei gleicher Primärenergie des Elektronenstrahls in der kondensierten Phase andere Elektronen-induzierte Reaktionen unterlaufen als in der Gasphase. In Gasphasenexperimenten werden aufgrund der geringen Gasdichte normalerweise die Elektron-Molekül-Wechselwirkungen isolierter Spezies untersucht. Im Gegensatz dazu wird in der kondensierten Phase eine große Menge an SE unterschiedlicher Energie gebildet, die mit den Adsorbatmolekülen wechselwirken können. Zusätzlich dazu treten in der kondensierten Phase im Vergleich zur Gasphase noch weitere Faktoren auf, die Schwellwerte oder Wirkungsquerschnitte der in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Reaktionen beeinflussen.

Adsorbatmoleküle werden durch Polarisierungseffekte in dem sie umgebenden Medium stabilisiert, sodass die Potenzialenergie dieser Zustände gegenüber Gasphasenmolekülen abgesenkt wird. Da Ionen stärker mit dem Adsorbat wechselwirken als Neutralteilchen, werden die IE und damit die Schwelle für EI, abgesenkt.⁸³ Die niedrigeren Potentialenergien führen zudem dazu, dass r_c kleiner wird, wodurch auch die Wahrscheinlichkeit von DEA gegenüber AD vergrößert wird.^{78,84} Andererseits können in der kondensierten Phase Ladung und Energie an Nachbarmoleküle oder bei sehr dünnen Schichten an das Substrat abgegeben werden, was zu einer verkürzten Lebensdauer der TNI führen kann.⁸⁴⁻⁸⁶

In der kondensierten Phase sind Reaktionspartner für reaktive Moleküle in Reichweite, sodass Molekül-Elektron-Wechselwirkungen nachfolgende Reaktionen mit sich ziehen können.⁷⁷ Das kann eine einfache Rekombination von Radikalen sein^{87,88}, aber auch Oligomerisierungs^{81,89,90}- oder Protonenübertragungsreaktionen⁹¹⁻⁹⁴. Oft können die direkten Produkte der Elektron-Molekül-Wechselwirkungen nicht detektiert werden, da diese direkt weiterreagieren, sodass nur stabile Endprodukte detektiert werden können. Zudem ist es möglich, dass ein Teil der Produkte Elektronenstimuliert von der Oberfläche desorbiert, während der andere Teil in der kondensierten Phase verbleibt, sodass nicht alle Produkte über dieselbe Messtechnik detektiert werden können.⁹⁵ Manche Reaktionsprodukte müssen nach der Bestrahlung thermisch desorbiert werden. Die thermische Aktivierung kann weitere Reaktionswege öffnen.⁷⁷

3. Experimentelle Methoden

Um den FEBID-Prozess zu optimieren, ist ein grundlegendes Verständnis der chemischen Reaktionen, die während der Abscheidung ablaufen, essentiell. Aus diesem Grund sind Oberflächenstudien von großer Bedeutung. Diese werden im Gegensatz zum FEBID-Prozess normalerweise im UHV durchgeführt, da die verringerten Restgase kontrollierte Bedingungen erlauben. Während bei FEBID meist nur die Elementaranalyse möglich ist, stehen im UHV diverse weitere analytische Möglichkeiten zur Verfügung. Während FEBID normalerweise bei Raumtemperatur mit einer Bedeckung der Oberfläche im Submonolagenbereich durchgeführt wird, werden bei UHV-Studien oft dickere Schichten kondensiert und bei niedrigeren Temperaturen bestrahlt. Auf diese Weise kann zwischen Elektronen-stimulierter Desorption (ESD) und thermischen Effekten unterschieden werden. Thermische Reaktionen können sichtbar werden, indem die Temperatur der Probe erhöht wird, beispielsweise durch Experimente der thermischen Desorptionsspektrometrie (TDS). In UHV-Studien wird zudem oft bei niedrigeren Energien bestrahlt, um die SE zu simulieren, die für die meisten Elektronen-induzierten Reaktionen im FEBID-Prozess verantwortlich gemacht werden (Kapitel 2).

In dieser Arbeit wurden hauptsächlich ESD- und TDS-Experimente durchgeführt, wobei in beiden Fällen desorbierende Teilchen mittels Massenspektrometrie (MS) verfolgt wurden. Teilweise wurde AES zur Elementaranalyse eingesetzt. Die verschiedenen Methoden werden im Folgenden erklärt.

3.1 Desorptionsexperimente

Wird ein Adsorbat mit Elektronen bestrahlt, werden die Adsorbatmoleküle elektronisch angeregt. Bei hinreichender Energie kann dies die Desorption von Teilchen auslösen.⁹⁶ Die adsorbierten Teilchen können entweder als intakte Moleküle desorbieren, oder als Fragmente, wenn die Elektronen einen Bindungsbruch innerhalb der Adsorbatmoleküle auslösen. Die Desorption kann massenspektrometrisch verfolgt werden. Bei den desorbierenden Teilchen kann es sich sowohl um Neutralteilchen als auch geladene Ionen handeln, wobei mehr positive als negative Ionen gebildet werden.^{96,97} Da geladene Teilchen in Adsorbaten Polarisationswechselwirkungen ausbilden, ist der Wirkungsquerschnitt für die Desorption von Neutralteilchen deutlich höher als für ionische Teilchen.^{96,97} Aus diesem Grund wird bei den Experimenten in dieser Arbeit davon ausgegangen, dass detektierte Ionen meist erst im Ionisator des MS gebildet werden.

ESD-Experimente können auf verschiedene Arten durchgeführt werden. Indem während der Bestrahlung Massenscans vorgenommen werden, können verschiedene Bestrahlungsprodukte anhand charakteristischer Fragmentierungsmuster identifiziert werden. Werden dagegen isothermale Desorptionsspektren (IDS) der Masse zu Ladungsverhältnisse (m/z) spezifischer Teilchen während der

Bestrahlung aufgenommen, kann die Kinetik von Reaktionen verfolgt und dadurch ein Rückschluss über deren Mechanismus gezogen werden.

Sind Teilchen zu schwer oder wechselwirken zu stark mit der Substratoberfläche, können sie trotz Elektronenbestrahlung auf der Oberfläche verbleiben. Sie können allerdings thermisch desorbiert werden. Bei TDS-Experimenten wird das Substrat mit einer konstanten Heizrate erwärmt und so Energie auf die adsorbierten Teilchen übertragen, um deren Desorption auszulösen. Da manche Teilchen flüchtiger sind als andere und unterschiedlich stark mit der Oberfläche wechselwirken, unterscheiden sich ihre Desorptionstemperaturen.⁹⁸ Zusätzlich hängt die Desorptionstemperatur spezifischer Produkte von der Zusammensetzung des adsorbierten Films ab.⁹⁹ Desorptionssignale können Reaktionsprodukten zugeordnet werden, indem die Intensität charakteristischer m/z -Verhältnisse gegen die Temperatur aufgetragen und die Desorptionssignale mit Literaturdaten oder den Desorptionstemperaturen des Produkts in reinen Filmen oder Mischungen mit den Edukten verglichen werden.^{99–101}

TDS-Experimente können zur Kalibrierung der Bedeckung einer Oberfläche verwendet werden. Dazu werden verschiedene Gasmengen der betroffenen Substanz auf das Substrat kondensiert und anschließend thermisch desorbiert. Da die Adsorbatmoleküle unterschiedlich starke Wechselwirkungen zur Substratoberfläche oder zum Rest des Adsorbats ausbilden, unterscheiden sich die Desorptionstemperaturen der Mono- und der Multilage. In den meisten Fällen wechselwirkt die Monolage stärker mit der Oberfläche, sodass diese Moleküle erst bei höheren Temperaturen desorbieren. Bei polykristallinen Oberflächen ist das Desorptionssignal meist sehr breit, da sich die Bindungsplätze an der Oberfläche unterscheiden. Die Multilage dagegen bildet einen sehr scharfen Peak. Der Bereich zwischen der Gasmenge, bei der nur ein Monolagensignal zu sehen ist, und der Gasmenge, bei der das Multilagensignal zu wachsen beginnt, wird als Monolagenäquivalent angenommen.⁹⁹

3.2 Auger-Elektronen-Spektroskopie

AES ist eine oberflächensensitive Methode, mit der die elementare Zusammensetzung einer Abscheidung bestimmt werden kann, wenn von einer homogenen Schichtdicke und Verteilung der Elemente ausgegangen werden kann. Grundlegend für diese Methode ist der sogenannte Auger-Effekt, der nach seinem Entdecker Pierre Auger benannt ist. Wird eine Oberfläche mit hochenergetischen Elektronen (typischerweise 3-30 keV) bestrahlt, kann ein einfallendes Elektron ein Elektron einer inneren Schale eines Oberflächenatoms herauslösen. Die entstehende Lücke wird von einem Elektron aus einer anderen, meist weiter außen liegenden Schale aufgefüllt.¹⁰² In Ausnahmefällen kann das

Elektron auch aus einer höheren Unterschale der gleichen Hauptschale stammen. In diesem Fall spricht man vom Coster-Kronig-Übergang.¹⁰³ Wenn die Lücke aufgefüllt wird, wird Energie frei, die genutzt werden kann, um ein weiteres Elektron, das Auger-Elektron, zu emittieren.¹⁰² Das Auger-Elektron stammt ebenfalls meist aus einer äußeren Schale. Eine Ausnahme bildet der Super-Coster-Kronig-Übergang, bei dem alle drei Elektronen aus derselben Hauptschale stammen.¹⁰³ Die kinetische Energie eines Auger-Elektrons ist charakteristisch für das jeweilige Element. Wasserstoff und Helium können mithilfe von AES jedoch nicht detektiert werden, da drei Elektronen für den Auger-Effekt benötigt werden.

Da bei Atomen mit mehr als drei Schalen verschiedene Übergänge möglich sind, werden diese entsprechend der beteiligten Schalen benannt. Dabei steht der erste Buchstabe für die Schale, aus der das erste Elektron herausgelöst wurde, der zweite Buchstabe für die Schale des Elektrons, das die Lücke füllt und der dritte Buchstabe für die Schale, aus der das Auger-Elektron stammt. Mit Ausnahme der K-Schale können die Buchstaben mit tiefgestellten Zahlen versehen werden, die auf verschiedenen Kombinationen von Bahndrehimpuls und Elektronenspin basieren.¹⁰² Der Auger-Effekt ist in Abbildung 13 am Beispiel eines KL_1L_2 -Übergangs dargestellt.

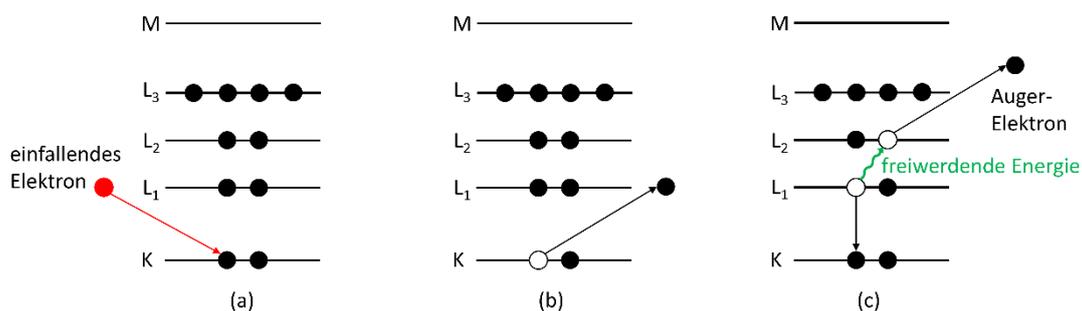


Abbildung 13: Schematische Darstellung des Auger-Effekts am Beispiel eines KL_1L_2 -Übergangs (adaptiert aus [102]). (a) Ein Primärelektron des einfallenden Elektronenstrahls trifft auf ein Oberflächenatom und (b) entfernt ein Elektron aus der K-Schale des Atoms, wodurch dieses ionisiert wird. (c) Ein Elektron aus einer äußeren Schale füllt die entstehende Lücke auf. Die dabei freiwerdende Energie wird genutzt, um ein weiteres Elektron, das Auger-Elektron zu entfernen.

Anstelle eines Auger-Elektrons kann durch die freiwerdende Energie auch Röntgenstrahlung freigesetzt werden. Die beiden Prozesse konkurrieren miteinander. Dabei ist AES empfindlicher für leichtere Elemente, während bei schwereren Elementen verstärkt Röntgenstrahlung emittiert wird.¹⁰⁴

AES kann in zwei verschiedenen Messmodi erfolgen. Beim *Pulse Counting* werden alle Elektronen, die die Oberfläche verlassen und den Detektor erreichen, als Funktion der kinetischen Energie gemessen (direkter Modus). Nur die Auger-Elektronen der obersten Atomschichten können aus der Oberfläche austreten, ohne Energie zu verlieren, und somit zu den Peaks im Auger-Spektrum beitragen. Die

restlichen Auger-Elektronen tragen zusätzlich zum Hintergrund aus Sekundär- und rückgestreuten Elektronen bei. Alternativ kann mithilfe eines *Lock-In-Amplifiers* die Ableitung des Elektronensignals nach der Energie gemessen werden.¹⁰² Die Integrale der Peaks im direkten Modus und die Peak-zu-Peak-Höhen im abgeleiteten Modus können benutzt werden, um die Zusammensetzung einer Oberfläche zu bestimmen, wobei von Einstrahlungsenergie und Übergang abhängige Sensitivitätsfaktoren S_x berücksichtigt werden müssen.¹⁰²

In dieser Arbeit wurden direkte Spektren mit einer Primärenergie von 5 keV und einer Auflösung von $\frac{dN}{dE} = 0.6\%$ aufgenommen, mit der Methode der kleinsten Quadrate (*Asymmetric Least Squares, ALS*) basislinienkorrigiert und anschließend numerisch nach der Energie abgeleitet. Die abgeleiteten Spektren wurden abschließend mit einem Savitzky-Golay-Filter mit einer Filterbreite von 9 eV geglättet. In Tabelle 1 sind die Energien der für diese Arbeit relevanten Auger-Peaks und die zugehörigen S_x aufgelistet.

Tabelle 1: Tabellierte Peakenergien und zugehörige Sensitivitätsfaktoren S_x bei einer Primärenergie von 5 keV für ausgewählte Elemente aus Referenz [102].

Element	Energie [eV]	S_x (5 kV)
Ta	183	0.5382
C	275	0.4763
Ru	277	1.8454
N	386	0.9157
O	510	1.1012
Fe	600	0.5169
	654	0.7639
	705	0.9168

Wird eine Schicht aufgewachsen, kann über die Abschwächung des Signals der Unterlage die Schichtdicke d basierend auf den Elektron-Abschwächungslängen der Elemente (*Electron Attenuation Length, EAL*) näherungsweise berechnet werden unter der Annahme, dass eine homogene Schicht des Elements A auf dem Substrat B vorliegt.¹⁰⁵

$$I_B = I_B^\infty \cdot e^{-\frac{d}{\lambda_{Imfp}^A(E_B) \cdot \cos \theta}} \Leftrightarrow d = -\ln \frac{I_B}{I_B^\infty} \cdot \lambda_{EAL}^A(E_B) \cdot \cos \theta$$

Dabei sind I_B und I_B^∞ die Intensität des Substrats B mit und ohne Schicht und $\lambda_{EAL}^A(E_B)$ die EAL in Element A bei der kinetischen Energie E_B der Elektronen des Substrats.¹⁰⁵

Besteht die aufgewachsene Schicht aus mehreren Elementen, können nur Grenzfälle berechnet werden, bei denen angenommen wird, dass die Schicht komplett aus den einzelnen Elementen besteht. Oft werden daher Mittelwerte diskutiert, die die Zusammensetzung reflektieren sollen.²⁹ Zudem sind die Schichtdicken und die Zusammensetzung in der Realität selten homogen, da Faktoren wie Oberflächendiffusion oder AW zu Inselwachstum führen können. Im Extremfall kann die aufgewachsene Schicht punktuell so dick sein, dass die Ausdringtiefe der Auger Elektronen des Substrats überschritten wird. Die realen Schichten liegen vermutlich im Bereich zwischen diesem Extremfall und einer Schicht mit homogener Schichtdicke und Verteilung der Elemente. Auf die oben beschriebene Weise berechnete Schichtdicken und Zusammensetzung sollten daher kritisch betrachtet werden. Dies wurde in **Publikation IV** ausführlich diskutiert.

Zusätzlich zur Elementaranalyse können Auger-Spektren in bestimmten Fällen auch dazu genutzt werden, die Bindungsverhältnisse der Elemente zu ermitteln, da diese die kinetische Energie des Elektrons beeinflussen.¹⁰² Beispielsweise kann auf Metalloberflächen adsorbierter Sauerstoff dazu führen, dass sich die Auger-Peaks der Metalle verschieben.¹⁰⁶ Auch die Form der Peaks kann durch die Bindungsverhältnisse beeinflusst werden. Das Auger-Signal von Kohlenstoff weist unterschiedliche Formen auf, je nachdem, ob es sich um Metallcarbide, Graphit oder Kontamination durch organische Substanzen handelt.^{107,108} Auch die Peakform des K_{LL} -Signals von Stickstoff unterscheidet sich, wenn dieser an verschiedene Elemente gebunden ist. Während Kohlenstoffnitride eher breitere Linienformen mit größeren Abständen zwischen den Maxima aufweisen, sind die Peaks bei Metallbindungen scharf und schmal.¹⁰⁹

3.3 Experimenteller Aufbau

Die Experimente wurden an zwei verschiedenen UHV-Apparaturen durchgeführt. Mit beiden Apparaturen können ESD- und TDS-Experimente durchgeführt werden. Apparatur I wird für Bestrahlungsenergien bis 500 eV verwendet, wobei abgeschiedenes Material durch Sputtern entfernt werden kann. Zusätzlich ist die Elementaranalyse mit AES möglich. An Apparatur II wird eher im Bereich unter 25 eV und bei niedrigeren Temperaturen bestrahlt.

Apparatur I (Abbildung 14) besteht aus zwei Kammern, die über ein Schiebeventil miteinander verbunden sind und mithilfe von Turbomolekularpumpen (obere Kammer: Pfeiffer HiPace 300, untere Kammer: Pfeiffer TMU 200MP) auf einen Basisdruck von ca. 10^{-10} mbar evakuiert werden. Der Druck in den Kammern wird jeweils über eine Bayard Alpert Röhre gemessen. Die Experimente werden auf einer polykristallinen Ta-Folie durchgeführt, die auf einem Badkryostaten befestigt ist. Mithilfe eines elektrischen Linearmanipulators kann die Ta-Folie zwischen den beiden Kammern hin- und her bewegt

werden (Abbildung 14c). Die Ta-Folie kann mithilfe des Badkryostaten mit flüssigem Stickstoff auf etwa 100 K gekühlt werden. Die untere Kammer (Abbildung 14a) ist mit einem Einlasssystem verbunden, über das zu untersuchende Verbindungen mithilfe eines UHV-Ventils dosiert werden können. An das UHV-Ventil ist in der Vakuumkammer ein Stahlrohr angebracht, dessen Öffnung sich direkt über der Ta-Folie befindet, wenn diese in der unteren Kammer ist.

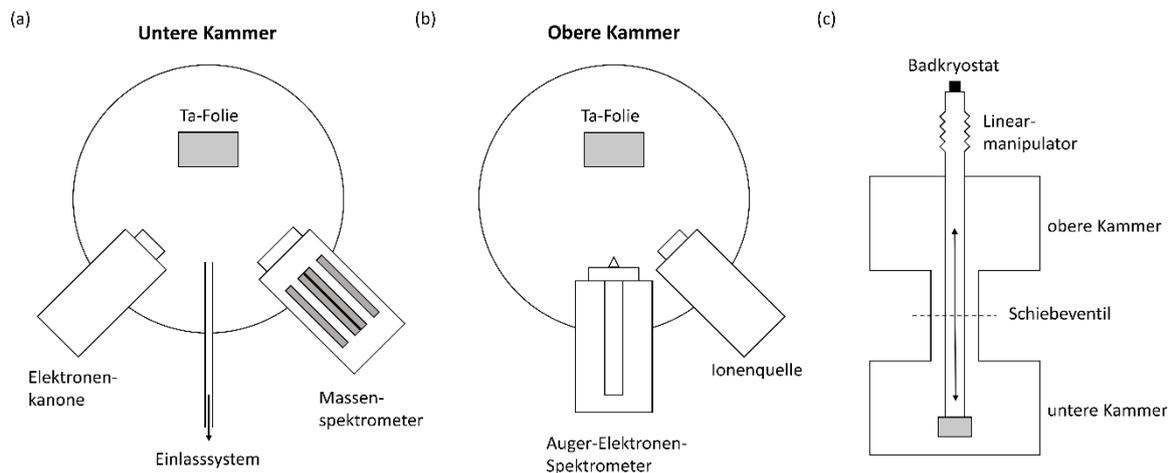


Abbildung 14: Schematischer Aufbau der (a) unteren und (b) oberen Kammer von Apparatur I inklusive (c) Seitenansicht.

Das Einlasssystem wird über eine eigene Pumpe (Pfeiffer HiPace 80) evakuiert und besteht aus drei Einlasszweigen, an die Substanzen angeschlossen werden können (siehe Abbildung 15). Die Substanzen benötigen einen ausreichenden Dampfdruck, da sie über die Gasphase durch das Einlasssystem geleitet werden. Dort wird der Druckabfall während des Einlasses in die UHV-Kammer mit einem Kapazitätsmanometer (Baratron Typ 622 von MKS) gemessen. Zwei der Anschlüsse sind mit Feinventilen und einem eigenen Reservoir versehen, während der dritte Anschluss nur ein Absperrventil besitzt. Die Substanzen können entweder einzeln oder als Gasgemisch eingelassen werden, wobei die eingelassene Gasmenge über den Druckabfall im Einlasssystem definiert wird.

ESD- und TDS-Experimente werden in der unteren Kammer durchgeführt. Dort befindet sich im 30°-Winkel zur Probennormalen eine Elektronenkanone (FG-500, SPECS), mit der im Bereich von 1-500 eV mit einer Auflösung von 1 eV bestrahlt werden kann. Der Probenstrom wird mit einem Picoampèremeter gemessen. Spiegelverkehrt zur Elektronenkanone befindet sich auf der anderen Seite der Probe ein Quadrupol-Massenspektrometer (RGA 300, Stanford Research Systems), um desorbierende Moleküle oder Fragmente zu detektieren. An der Ta-Folie sind mittels Punktschweißtechnik zwei dünne Ta-Bänder befestigt, über die die Folie resistiv geheizt werden kann. Die typische Heizrate bei TDS-Experimenten beträgt 1 K/s. Dafür wird eine computergesteuerte

Stromversorgung (TNs 15-300, Heiziger) verwendet. Die Temperatur wird über die Thermospannung eines an die Folie geklemmten Thermoelements des Typs E gemessen.

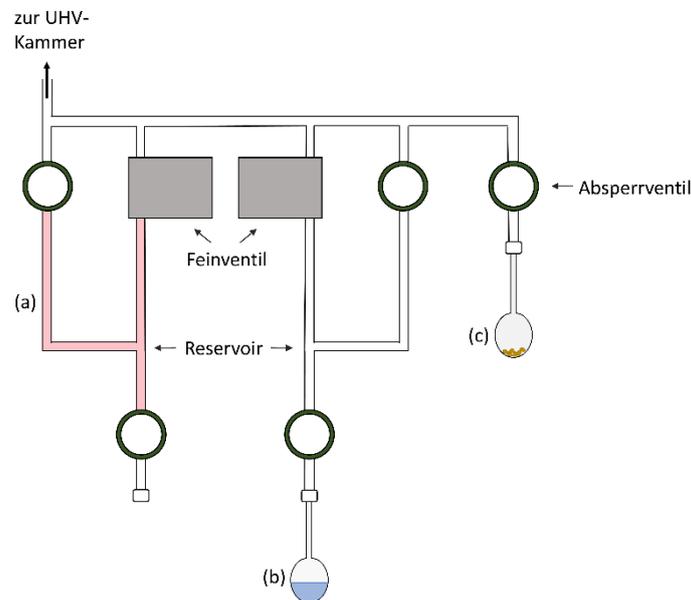


Abbildung 15: Schematische Darstellung des Einlasssystems mit drei Einlasszweigen an Apparatur 1. Substanzen können entweder als (a) Gas im Reservoir vorgelegt oder als (b) Flüssigkeit oder (c) Feststoff in Probengefäßen angeschlossen werden. Sehr flüchtige Substanzen können über die Feinventile dosiert werden.

In der oberen Kammer (Abbildung 14b) ist frontal zum Probenträger ein AES (DESA 200, STAIB INSTRUMENTS) angebracht. Außerdem kann die Ta-Folie in der oberen Kammer durch Sputtern mit ionisiertem Argon gereinigt werden. Dazu wird die Ionenquelle (IQE-11A, SPECS) bei etwa 3 keV betrieben.

Zusätzlich ist die Apparatur mit einem Reflexions-Adsorptions-Infrarot-Spektrometer (IFS 66v/S, Bruker Optics GmbH) gekoppelt. Das Spektrometer ist mit zwei MCT-Detektoren ausgestattet, von denen der eine verwendet wird, um externe Proben zu vermessen, während der zweite an der unteren UHV-Kammer montiert ist. Die Detektoren werden ebenfalls mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Für Messungen im UHV wird der IR-Strahl des Spektrometers ausgekoppelt und so durch die UHV-Kammer geführt, dass der Strahl streifend auf der Ta-Folie reflektiert wird. Während der Messungen wird das Interferometer durchgehend mit gasförmigem Stickstoff gespült, um den Einfluss von Restgasen aus der Luft zu minimieren.

Apparatur II (Abbildung 16) ist ähnlich wie die untere Kammer von Apparatur I aufgebaut und wird ebenfalls bei einem Basisdruck von ca. 10^{-10} mbar betrieben, der mithilfe einer Turbomolekularpumpe (Pfeiffer HiPace 80) erreicht wird. Auch hier werden die Substanzen über ein Gaseinlasssystem dosiert. Dieses besitzt nur zwei Einlasszweige, die jeweils mit einem Feinventil mit eigenem Reservoir ausgestattet sind. Die Experimente werden ebenfalls auf einer polykristallinen Ta-Folie durchgeführt,

die jedoch mithilfe eines He-Kryostaten auf etwa 30-35 K gekühlt werden kann. Zur Bestrahlung präparierter Filme dient eine kommerzielle Elektronenkanone (STAIB NEK-150-1, STAIB INSTRUMENTS). Für TDS-Experimente kann die Folie resistiv geheizt werden, wobei Temperatur und Heizrate (typischerweise 1 K/s) mit einem Omega CN8200 Controller unter Verwendung eines *Proportional-Integral-Derivative* (PID) Algorithmus gesteuert werden. Während der Experimente desorbierende Moleküle werden mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (RGA 200, Stanford Research Systems) detektiert. Im Gegensatz zu Apparatur I ist die Position von MS und Einlassventil vertauscht.

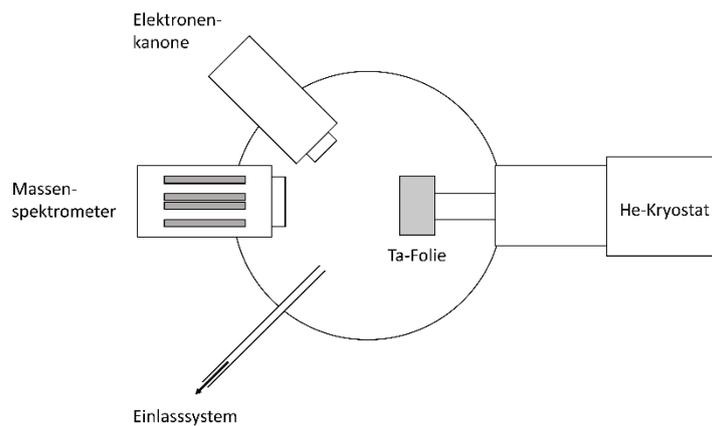


Abbildung 16: Schematischer Aufbau von Apparatur II.

3.4 Probenpräparation

Feststoffe und Flüssigkeiten konnten in Probengläschen über ein UltraTorr-Verbindungssystem von Swagelok an den gewünschten Einlasszweig der jeweiligen UHV-Apparatur angeschlossen werden. Für temperaturempfindliche Verbindungen wurde ein Probengläschen mit eigenem Ventil verwendet, sodass die Substanz zwischen den Messungen unter Vakuum im Eisfach gelagert werden konnte. Beim ersten Anschluss wurden Feststoffe so lange evakuiert, bis im MS bei Einlass in die UHV-Kammer keine Luft zu sehen war. Flüssigkeiten wurden durch mindestens drei *Freeze-Pump-Thaw*-Zyklen entgast. Gase wurden im Reservoir eines Einlasszweiges mit Feinventil vorgelegt, wobei mehrfach mit dem Gas gespült wurde, um Restluft zu entfernen. Einzelheiten über die Synthese und Herkunft der in dieser Arbeit verwendeten Substanzen können den Originalpublikationen entnommen werden.

4. Kontrolle der Bindungsstärke von H₂O an kohlenstoffreiche Nanomaterialien durch Bestrahlung mit Elektronen in Anwesenheit von NH₃ (Publikation II)

In einer früheren Publikation wurde gezeigt, dass Stickstoff in Abscheidungen aus (EtCp)₂Ru eingebaut werden kann, wenn diese in Anwesenheit von NH₃ mit Elektronen bestrahlt werden. In **Publikation II** wurde der Einbau von Stickstoff in Abscheidungen untersucht, die durch Elektronenbestrahlung von (EtCp)₂Ru hergestellt wurden. Zum Vergleich wurden analoge Experimente mit den Kohlenwasserstoffen 2-Methyl-2-Buten (2M2B) und *n*-Pentan (siehe Abbildung 17) durchgeführt. Metallfreie Kohlenwasserstoffe sind keine geeigneten Präkursoren, um Feuchtigkeitssensoren mittels FEBID herzustellen, da deren Messprinzip auf dem Tunneln von Elektronen zwischen Metallpartikeln in der nicht-leitenden Kohlenstoff-Matrix basiert (siehe Kapitel 1.2). Jedoch kann anhand der einfachen Systeme untersucht werden, inwiefern die Bindungsverhältnisse des Kohlenstoffs in Präkursoren sich auf die Abscheidung und damit auf den Einbau von Stickstoff in die Kohlenstoff-Matrix auswirken. Die Experimente wurden an Apparatur I durchgeführt, sodass die Zusammensetzung der Modellabscheidungen mittels AES verfolgt werden konnte (Kapitel 4.1). Anhand von TDS-Experimenten mit H₂O auf den Abscheidungen wurde der Einfluss des Stickstoff-Einbaus auf die Bindungsstärke des Wassers untersucht (Kapitel 4.2).

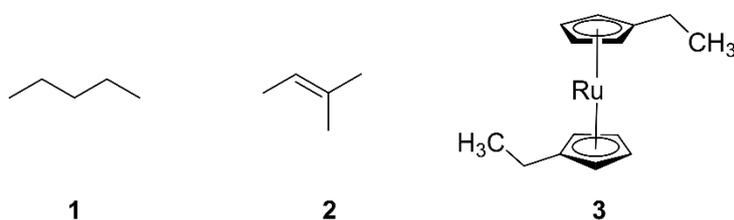


Abbildung 17: Strukturformeln von *n*-Pentan (1) 2-Methyl-2-Buten (2M2B) (2) und Bis(ethylcyclopentadienyl)ruthenium(II) ((EtCp)₂Ru) (3).

4.1 Präparation der Abscheidungen und Behandlung mit NH₃

Die verschiedenen Abscheidungen wurden präpariert, indem Kondensate der jeweiligen Präkursoren bei einer Elektronenenergie von 31 eV mit einer Dosis von 40 mC/cm² bestrahlt wurden. In Abbildung 18 sind AES der Abscheidungen im Vergleich zur frisch gesputterten Ta-Folie gezeigt. Das intensive C_{KLL}-Signal bei 275 eV zeigt, dass kohlenstoffhaltige Abscheidungen hergestellt wurden. Im Fall von (EtCp)₂Ru überlagern sich das C_{KLL}-Signal und das Ru_{MNN}-Signal bei 277 eV. Frühere Studien zeigen jedoch, dass Abscheidungen aus (EtCp)₂Ru viel Kohlenstoff enthalten.^{29,52,110} Daher kann davon ausgegangen werden, dass das Signal im AES hauptsächlich durch Kohlenstoff verursacht wird. Die

Dicke der abgeschiedenen Schichten wurde so gewählt, dass das Ta_{NNN} -Signal bei 183 eV von der Abscheidung überdeckt wurde, um später den Einbau von Stickstoff in die Unterlage zu vermeiden. Im Falle der metallfreien Präkursoren wurden deutlich dickere Adsorbatschichten benötigt, um ausreichend dicke Abscheidungen herzustellen. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass 2M2B und *n*-Pentan deutlich weniger effektiv quervernetzen, da bei der Bestrahlung leicht flüchtige Produkte gebildet werden, während die Cp-Liganden des $(EtCp)_2Ru$ nur schwer zu entfernen sind. Mögliche Mechanismen zur Quervernetzung der drei Präkursoren wurden in **Publikation II** ausführlich diskutiert.

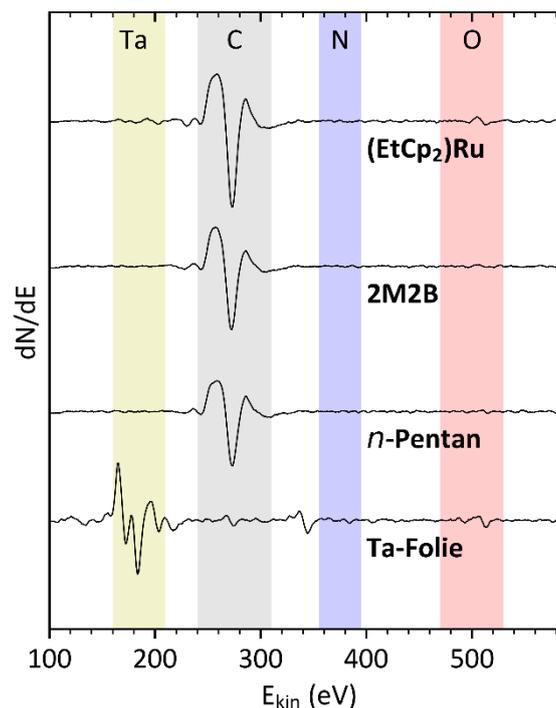


Abbildung 18: AES der frisch gesputterten Ta-Folie und den Abscheidungen aus 69 Monolagen *n*-Pentan, 47 Monolagen 2M2B und 8 Monolagen $(EtCp)_2Ru$ nach Bestrahlung mit einer Energie von 31 eV und einer Dosis von 40 mC/cm². Reprinted (translated) from **publication II** by H. Boeckers et al., licensed under CC BY 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>).

Die Abscheidungen aus den verschiedenen Präkursoren wurden in Zyklen durch Adsorption von NH_3 und Elektronenbestrahlung behandelt. Dazu wurde NH_3 auf die gekühlten Abscheidungen kondensiert und mit einer Energie von 31 eV und einer Dosis von 40 mC/cm² bestrahlt. Verbleibende flüchtige Bestandteile wurden nach jedem Zyklus durch Erhitzen auf 450 K entfernt. Nach ausgewählten Anzahlen an Behandlungszyklen wurden AES aufgenommen, um den Einbau von Stickstoff in die Abscheidung zu verfolgen. In Abbildung 19a sind beispielhaft einige AES für das Experiment mit $(EtCp)_2Ru$ gezeigt. Nach den ersten Behandlungszyklen taucht in den AES ein wachsendes N_{KLL} -Signal bei 386 eV auf, das den erfolgreichen Einbau von Stickstoff zeigt. Wie bereits in Kapitel 3.2 beschrieben, kann die Form eines Auger-Peaks Informationen über die Bindungsverhältnisse eines

Elements liefern. Die AES von allen drei Abscheidungen $(\text{EtCp})_2\text{Ru}$, 2M2B, *n*-Pentan) zeigen nach Elektronenbestrahlung in Anwesenheit von NH_3 im Bereich des N_{KLL} -Signals die für Kohlenstoffnitride typischen breiten Linienstrukturen¹⁰⁹ mit einem großen Abstand der Maxima (Abbildung 19b). Im Vergleich dazu ist der N_{KLL} -Peak für an Ta gebundenen Stickstoff deutlich schmaler.¹⁰⁹

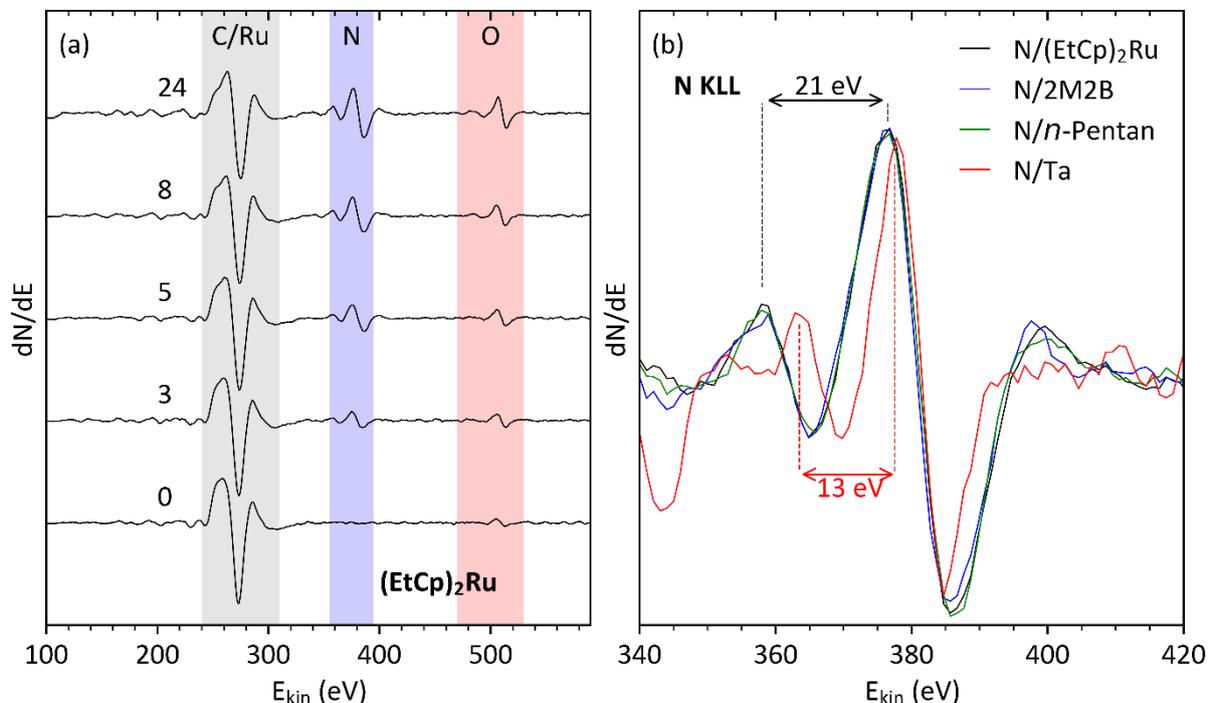


Abbildung 19: (a) AES-Spektren einer Abscheidung aus $(\text{EtCp})_2\text{Ru}$ direkt nach dem Abscheideprozess und nach zunehmender Anzahl an Elektronenbestrahlungszyklen in Anwesenheit von NH_3 . (b) N_{KLL} -Signal in den AES-Spektren von $(\text{EtCp})_2\text{Ru}$ (schwarz), 2M2B (blau) und *n*-Pentan (grün), nachdem die Abscheidungen in Anwesenheit von NH_3 mit Elektronen behandelt wurden, im Vergleich mit an Ta gebundenen Stickstoff (rot). Die Vergleichsprobe wurde durch Elektronenbestrahlung eines NH_3 -Adsorbats auf der sauberen Ta-Folie hergestellt. Für einen besseren Vergleich wurden die Spektren so skaliert, dass alle N_{KLL} -Signale die gleiche Intensität haben. Die Abbildung wurde aus **Publikation II** adaptiert. Reprinted (translated and edited) from **publication II** by H. Boeckers et al., licensed under CC BY 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>).

Obwohl der größte Zuwachs des N_{KLL} -Signals für Abscheidungen aus $(\text{EtCp})_2\text{Ru}$ beobachtet wurde, wurde auch in die Abscheidungen aus 2M2B und *n*-Pentan effizient Stickstoff eingebaut. Indem die Peak-zu-Peak-Höhen der Elemente mit den entsprechenden Sensitivitätsfaktoren korrigiert werden, kann das C:N-Verhältnis der Abscheidungen bestimmt werden. Im Fall von $(\text{EtCp})_2\text{Ru}$ muss dabei der Überlapp mit dem Ru_{MNN} -Signal berücksichtigt werden. Frühere Studien zur Zusammensetzung von Abscheidungen aus diesem Präkursor legen nahe, dass das Verhältnis von Ru und C im Bereich zwischen 1:9 und 1:14 liegt.^{29,52} Unter Berücksichtigung dieser Zusammensetzung ergibt sich für alle drei Präkursoren ein ähnliches C:N-Verhältnis mit leicht besseren Ergebnissen für $(\text{EtCp})_2\text{Ru}$. Dieses Ergebnis ist überraschend, da Elektronen-induzierte Hydroaminierungsreaktionen bisher nur für kleine Olefine^{53,54} oder SAMs mit terminaler Doppelbindung⁵⁵ gezeigt wurden. Daher wurde ursprünglich

erwartet, dass Doppelbindungen für den Einbau von Stickstoff benötigt werden. Die Ergebnisse dieser Arbeit deuten jedoch daraufhin, dass NH_3 unter Elektronenbestrahlung auch mit gesättigten Kohlenwasserstoffen reagiert. In **Publikation II** wurde eine radikalische Reaktion mit $\text{NH}_2\cdot$ -Radikalen als mögliche Erklärung vorgeschlagen. Daher wurde der Mechanismus der Elektronen-induzierten Reaktion von NH_3 mit gesättigten Kohlenwasserstoffen in **Publikation III** genauer untersucht (Kapitel 5).

4.2 Einfluss des Stickstoffeinbaus auf die H_2O -Adsorption kohlenstoffreicher Abscheidungen

Die Bindungsstärke von Wasser an die verschiedenen Abscheidungen wurde anhand der Desorptionstemperatur von H_2O untersucht. Dafür wurden zunächst verschiedene Einlassmengen H_2O auf die unbehandelten Abscheidungen kondensiert. Es war nicht möglich, die Einlassmenge für eine Monolage zu bestimmen, da sich das Desorptionssignal mit zunehmender Einlassmenge kontinuierlich zu höheren Temperaturen verschob, bis die Desorptionstemperatur der Multilage erreicht war. Daher wurde für weitere Messungen eine Einlassmenge gewählt, die definitiv im Submonolagenbereich liegt. Bei einem Druckabfall von 0.08 mTorr im Einlasssystem lag die Desorptionstemperatur auf allen drei Abscheidungen mit etwa 130 K (Abbildung 20a) sogar unter Literaturwerten für raue Kohlenstoffoberflächen.¹¹¹ Die Desorptionstemperatur der Multilage lag dagegen bei etwa 150 bis 160 K (Abbildung 20b).

Die Tatsache, dass die Desorptionstemperatur der Submonolagen geringer ist als die der Multilage, ist ein Indiz dafür, wie schwach die Wechselwirkung der H_2O -Moleküle mit der unpolaren Kohlenstoffoberfläche ist. Durch weitere TDS-Experimente mit H_2O wurde der Einfluss des Stickstoffeinbaus auf die Bindungsstärke der H_2O -Moleküle untersucht. Dazu wurden nach denselben Zahlen von Behandlungszyklen, nach denen AES gemessen wurde, erneut 0.08 mTorr H_2O auf die Abscheidungen kondensiert und anschließend ein TDS für m/z 18 aufgenommen. In Abbildung 20c sind ausgewählte TDS-Kurven für die Abscheidung aus $(\text{EtCp})_2\text{Ru}$ gezeigt. Mit zunehmender Anzahl an Bestrahlungszyklen in Anwesenheit von NH_3 verschiebt sich der Desorptionsspeak zu höheren Temperaturen, wobei die Verschiebung nach den ersten Zyklen am größten ist. In Abbildung 20d sind die Desorptionstemperaturen der H_2O -Submonolagen in Abhängigkeit von der Anzahl an Behandlungszyklen für alle drei Präkursoren gezeigt. Insgesamt ist für alle drei Präkursoren eine Verschiebung der Desorptionstemperatur zu erkennen, die mit zunehmender Anzahl an Behandlungszyklen in die Sättigung geht, wobei die größte Verschiebung für $(\text{EtCp})_2\text{Ru}$ zu beobachten ist. Die Ergebnisse legen nahe, dass die Desorptionstemperatur von H_2O gezielt durch den Stickstoffgehalt in kohlenstoffhaltigen Abscheidungen beeinflusst werden kann.

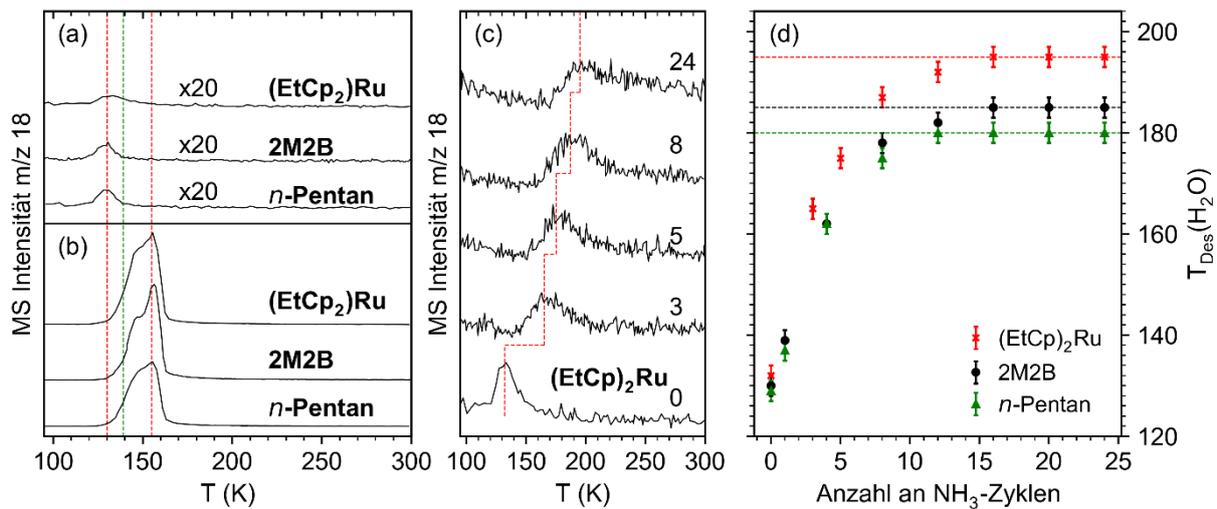


Abbildung 20: (a) TDS-Kurven für m/z 18, nachdem 0.08 mTorr H_2O auf die unbehandelten Abscheidungen aus $(EtCp)_2Ru$, 2M2B und n -Pentan dosiert wurden. (b) TDS-Kurven für m/z 18, nachdem 4 mTorr H_2O auf die unbehandelten Abscheidungen aus $(EtCp)_2Ru$, 2M2B und n -Pentan dosiert wurden. Die roten Linien markieren die Desorptionstemperaturen von Submonolagen und Multilagen. Die grüne Linie repräsentiert die Desorptionstemperatur für Submonolagen von H_2O auf rauen Kohlenstoffoberflächen¹¹¹. (c) TDS-Kurven für m/z 18 nach Dosierung geringer Mengen H_2O auf die Abscheidung aus $(EtCp)_2Ru$ für unterschiedliche Anzahlen an Bestrahlungszyklen in Anwesenheit von NH_3 . (d) Desorptionstemperatur von H_2O in Abhängigkeit von der Anzahl an Behandlungszyklen für alle drei Präkursoren. Die Abbildung wurde aus **Publikation II** adaptiert. Reprinted (translated and edited) from **publication II** by H. Boeckers et al., licensed under CC BY 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>).

In allen Experimentreihen war in den AES ein wachsendes O_{KLL} -Signal zu beobachten, das auf die Oxidation der Abscheidungen durch Restwasser in der Kammer zurückzuführen ist. Ein Einfluss der Oxidation auf die Desorptionstemperatur wurde ausgeschlossen, da in einer Experimentreihe, in der eine Abscheidung aus 2M2B in 8 Zyklen ohne NH_3 -Zugabe bestrahlt wurde, keine signifikante Verschiebung der H_2O -Desorptionstemperatur beobachtet wurde (siehe **Publikation II**). Stattdessen wurden die Desorptionspeaks immer breiter und weniger intensiv, was ein Hinweis auf die Bildung von Poren durch H_2O -gestützte Aufreinigung ist, aus denen adsorbierte H_2O -Moleküle während des Erhitzens nur nach und nach entfernt werden.

5. Elektronen-induzierte Hydroaminierung von Ethan im Vergleich mit Ethen (Publikation III)

In **Publikation II** wurde beschrieben, dass unter Elektronenbestrahlung in Anwesenheit von NH_3 Stickstoff in kohlenstoffhaltige Deposits eingebaut wird. Dieser Einbau war ähnlich effizient für Abscheidungen, die aus den Präkursoren *n*-Pentan, 2M2B und $(\text{EtCp})_2\text{Ru}$ hergestellt wurden. Es wurde angenommen, dass der Einbau von Stickstoff in Form von Aminogruppen erfolgt, die in Folgereaktionen in andere funktionelle Gruppen umgewandelt werden können. Elektronen-induzierte Hydroaminierungsreaktionen wurden bisher nur für kleine Olefine^{53,54} oder selbstassemblierende Monolagen (SAMs) mit terminaler Doppelbindung⁵⁵ berichtet. Obwohl auch in Abscheidungen aus *n*-Pentan Doppelbindungen gebildet werden können, wenn Elektronen-induziert H_2 abgespalten wird, ist es unwahrscheinlich, dass eine solche Reaktionsfolge ausschließlich für die effiziente Hydroaminierung des untersuchten Materials verantwortlich ist. Aus diesem Grund wurde die Elektronen-induzierte Reaktion von NH_3 mit Alkanen im Vergleich zu Olefinen am Beispiel der einfachen Verbindungen Ethan und Ethen genauer untersucht. Dazu wurde die Bildung von Ethylamin in Abhängigkeit von Elektronenenergie untersucht, um Rückschlüsse über den Reaktionsmechanismus zu ziehen. Die Experimente wurden an Apparatur II durchgeführt. Neben Ethylamin wurde auch die Bildung von Hydrazin und C_4 -Kohlenwasserstoffen untersucht. Dazu wurden Mischungen von Ethan oder Ethen mit NH_3 , sowie Filme aus den reinen Substanzen bei niedrigen Temperaturen bestrahlt und anschließend TDS-Experimente durchgeführt, um die Produktausbeute zu bestimmen.

5.1 Bildung von Ethylamin

Mischungen aus NH_3 mit Ethan oder Ethen wurden so präpariert, dass beide Substanzen in der auf eine Ta-Folie bei 30 K kondensierten Schicht im Verhältnis 1:1 vorlagen. Die relativen Mischungsverhältnisse wurden bestimmt, indem die Desorptionssignale charakteristischer *m/z* der Edukte (*m/z* 17 für NH_3 , *m/z* 28 für C_2H_4 , *m/z* 30 für C_2H_6) integriert und analog zu früheren Publikationen^{88,92,112} mit den entsprechenden partiellen Ionisationsquerschnitten korrigiert wurden. Die partiellen Wirkungsquerschnitte wurden mithilfe der Intensitätsverhältnisse in MS aus der NIST-Datenbank¹¹³ sowie aus mithilfe des *binary-encounter-Bethe*-Modells^{114,115} berechneten totalen Ionisationsquerschnitten abgeleitet (siehe **Publikation III**). Die Bildung von Ethylamin in den Mischungen kann anhand des Basissignals im MS (*m/z* 30) und des Mutterions (*m/z* 45) verfolgt werden.¹¹³ Abbildung 21 zeigt repräsentative TDS-Kurven dieser *m/z*-Verhältnisse nach Bestrahlung solcher Mischungen mit $800 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ bei 15 eV im Vergleich zu unbestrahlten Proben. Sowohl für Mischungen $\text{NH}_3:\text{C}_2\text{H}_4$ als auch für $\text{NH}_3:\text{C}_2\text{H}_6$ sind im Bereich zwischen 140 und 200 K

Desorptionssignale bei m/z 30 und 45 zu sehen, wobei das Signal bei m/z 30 im Fall von Ethan auf der Schulter des Desorptionssignal des Edukts liegt. Das Verhältnis der relativen Intensitäten der Signale bei m/z 30 und 45 entspricht in etwa dem Intensitätsverhältnis der entsprechenden Peaks im MS von Ethylamin aus der NIST-Datenbank.¹¹³ Dies legt nahe, dass NH_3 sowohl mit ungesättigten als auch mit gesättigten Kohlenwasserstoffen zu Ethylamin reagiert.

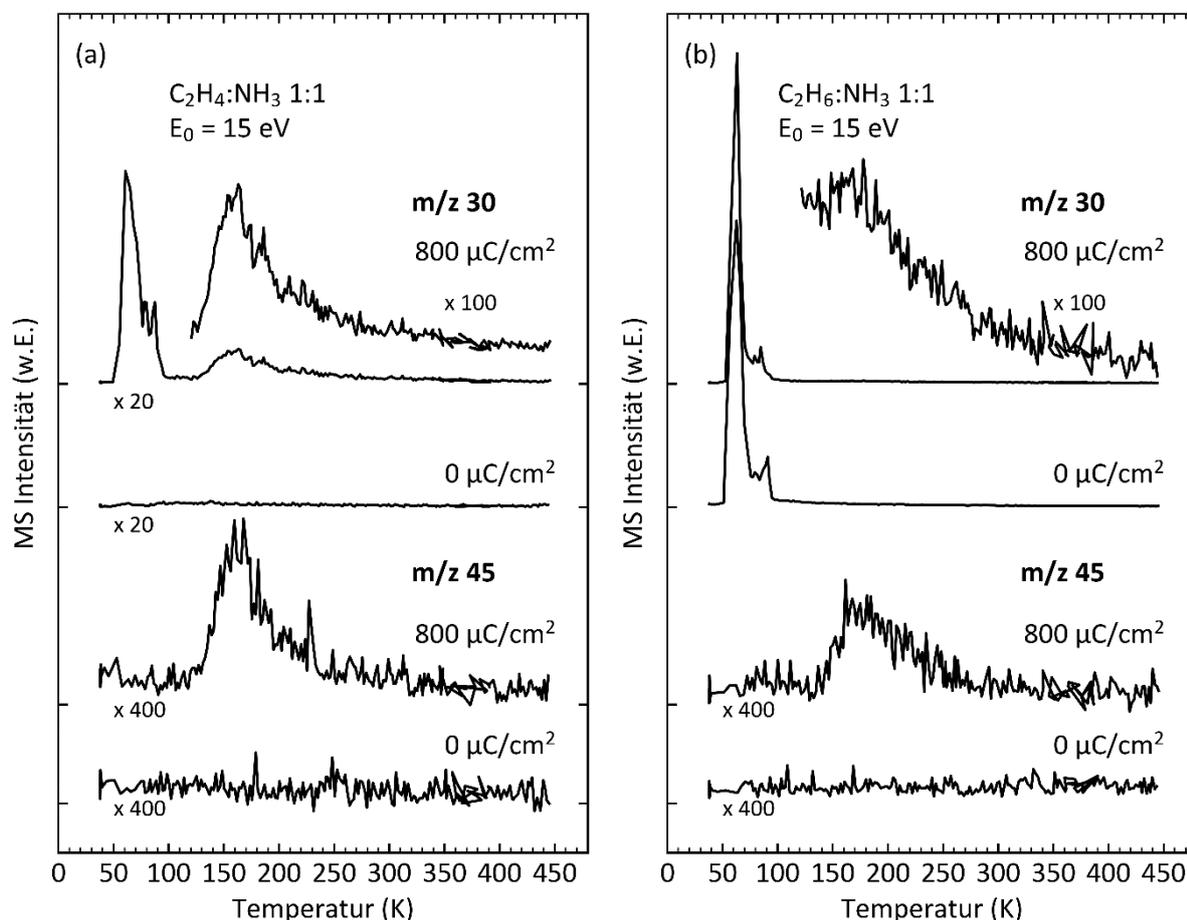


Abbildung 21: TDS-Kurven für m/z 30 und 45 bei thermischer Desorption einer Mischung aus (a) Ethen und (b) Ethan mit NH_3 nach Bestrahlung mit einer Elektronenenergie von 15 eV und einer Elektronendosis von $800 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ im Vergleich zur unbestrahlten Mischung. Die Schichtdicke der Mischungen entsprach etwa 12 Monolagen. Die y-Achsen sind auf dieselbe Größe skaliert, wobei die Basislinie jeweils auf den Achsen markiert ist. Die Abbildung wurde aus **Publikation III** entnommen. Reproduced from **publication III** with permission from the Royal Society of Chemistry.

Die Abhängigkeit der Signale von Ethylamin von der Elektronendosis wurde bei 15 eV gemessen (siehe Abbildung 22a) und zeigt, dass die Produktbildung bis etwa $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ linear ansteigt und ab etwa $250 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ in die Sättigung geht. Üblicherweise wird für Messungen zur Energieabhängigkeit eine Dosis gewählt, bei der der Anstieg der Produktausbeute im linearen Bereich liegt, da in diesem Bereich die weitere Elektronen-induzierte Zersetzung der Produkte vernachlässigt werden kann. Da der Anstieg im Bereich zwischen 100 und $250 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ noch annähernd linear ist, wurde für die

Energieabhängigkeit (Abbildung 22b) eine Dosis von 250 μC gewählt, damit die Desorptionssignale im Bereich der Schwellenergie besser zu sehen sind. In beiden Mischungen setzt die Bildung von Ethylamin ab einer Energie von etwa 8 eV ein.

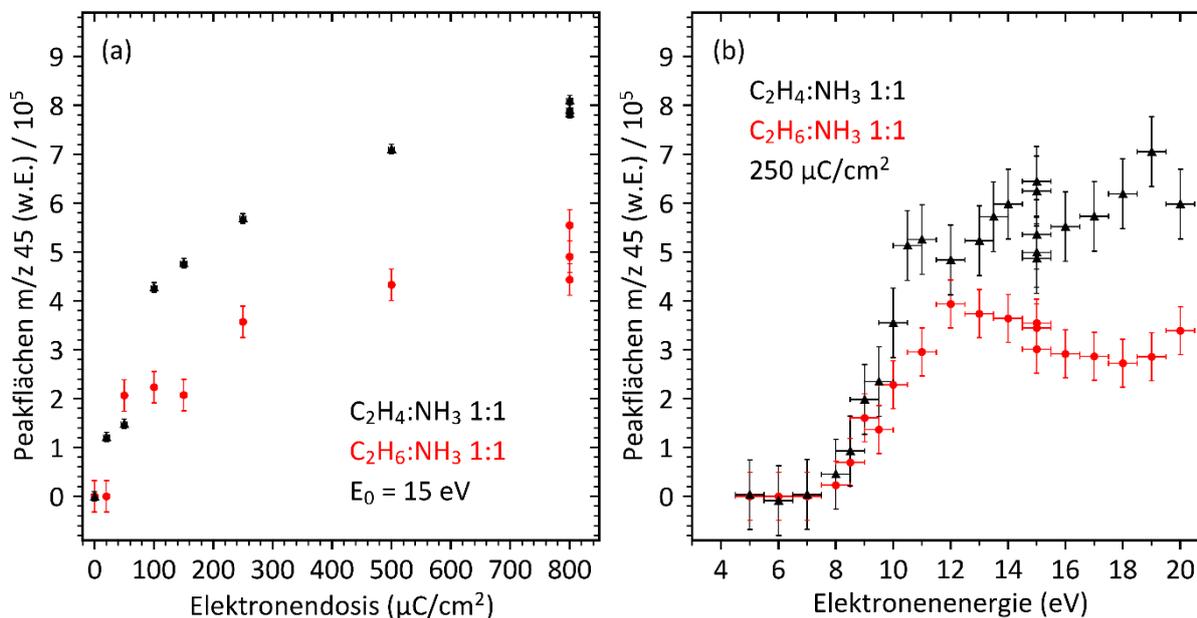


Abbildung 22: Integrale des Desorptionssignals von Ethylamin in den TDS-Kurven bei m/z 45 (a) in Abhängigkeit von der Elektronendosis bei 15 eV. und (b) in Abhängigkeit von der Bestrahlungsenergie nach Bestrahlung mit einer Elektronendosis von $250 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Die Abbildung wurde aus **Publikation III** entnommen. Reproduced from **publication III** with permission from the Royal Society of Chemistry.

5.2 Bildung von Hydrazin aus reinem NH_3

Wird NH_3 mit Elektronen bestrahlt, entstehen unter Anderem $\text{NH}_2\cdot$ -Radikale, die jedoch aufgrund ihrer hohen Reaktivität in TDS-Experimenten nur über stabile Reaktionsprodukte nachgewiesen werden können. Hydrazin entsteht durch Rekombination von zwei $\text{NH}_2\cdot$ -Radikalen. Indem NH_3 -Adsorbate bei verschiedenen Energien mit Elektronen bestrahlt werden, kann untersucht werden, bei welcher Energie die Bildung von Hydrazin und damit von $\text{NH}_2\cdot$ -Radikalen besonders effizient ist. Hydrazin kann in TDS-Experimenten anhand der m/z -Verhältnisse 29-32 identifiziert werden. In Abbildung 23a sind TDS-Spektren dieser m/z -Verhältnisse für NH_3 -Filme, die bei 20 eV mit einer Dosis von $500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ bestrahlt wurden, im Vergleich mit unbestrahlten Adsorbaten dargestellt. Während bei den unbestrahlten Filmen bei keiner der m/z -Verhältnisse Desorptionssignale sichtbar sind, sind für die bestrahlten Proben für alle m/z Peaks bei etwa 185 K zu sehen. Das Verhältnis der integrierten Peaks bei m/z 31 und 32 entspricht in etwa deren Verhältnis im Massenspektrum von Hydrazin in der NIST-Datenbank.¹¹³ Die Dosis- und Energieabhängigkeit der Bildung von Hydrazin (siehe Abbildung 23b und c) wurden anhand von m/z 32 verfolgt, da diese Masse charakteristisch für N_2H_4 ist. Die Ausbeute

an Hydrazin bei 20 eV steigt mindestens bis zu einer Dosis von $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ linear an (siehe Abbildung 23b), weshalb diese Dosis für die Energieabhängigkeit gewählt wurde. Bei Variation der Bestrahlungsenergie steigt die Ausbeute an N_2H_4 ab etwa 8 eV kontinuierlich an (siehe Abbildung 23c). Daraus lässt sich schlussfolgern, dass ab dieser Energie effizient NH_2^* -Radikale gebildet werden.

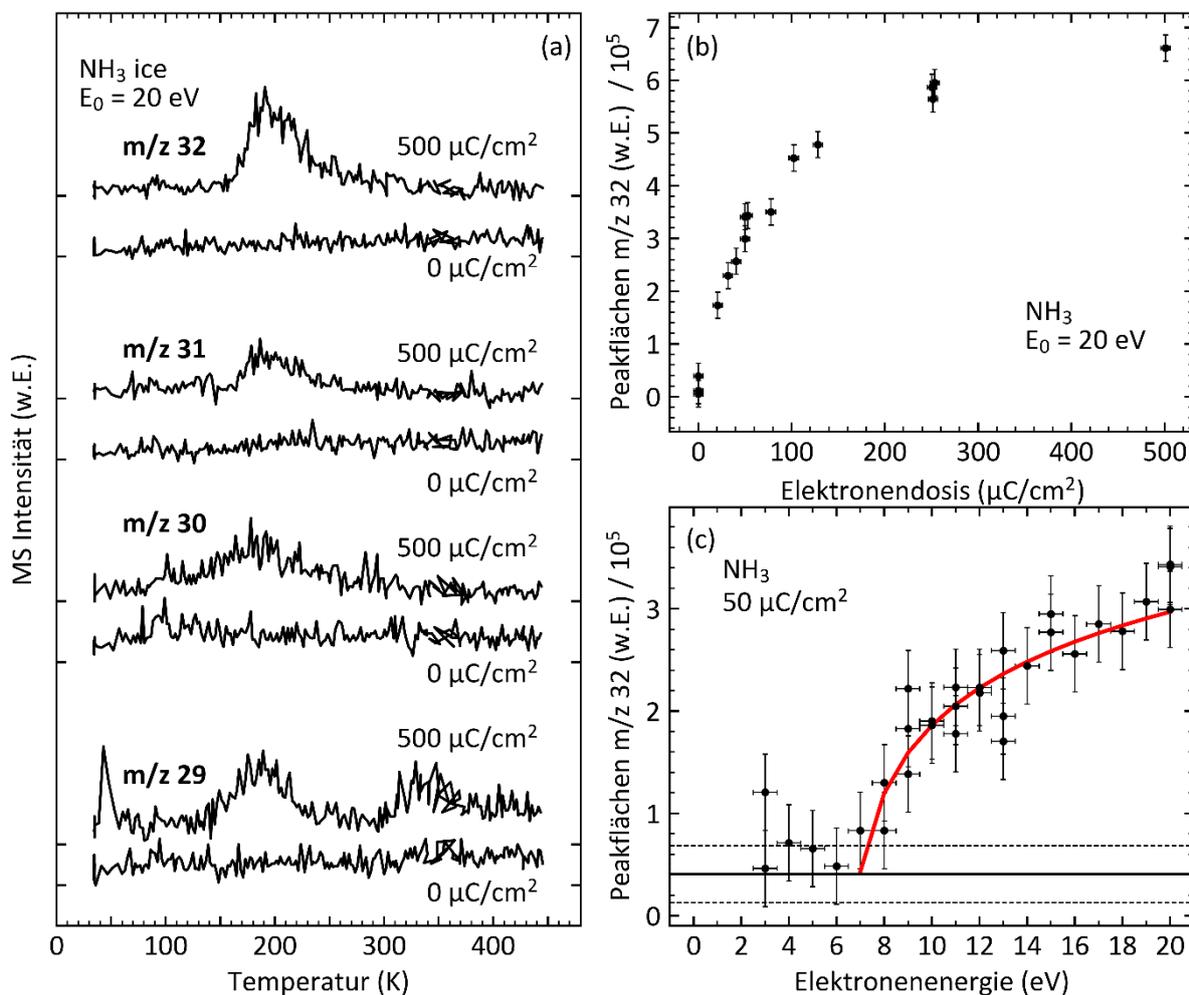


Abbildung 23: Ergebnisse zur Elektronen-induzierten Bildung von Hydrazin aus NH_3 -Adsorbaten. (a) TDS-Kurven für m/z 29-32 eines Adsorbats aus etwa 9 Monolagen NH_3 , das mit einer Elektronenenergie von 20 eV und einer Dosis von $500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ bestrahlt wurde im Vergleich zu unbestrahlten Filmen. Die Basislinie für jedes Spektrum ist auf der y-Achse markiert. (b) Dosisabhängigkeit der Peakflächen des N_2H_4 zugeordneten Desorptionssignals in den TDS-Kurven für m/z 32 nach Bestrahlung mit einer Energie von 20 eV. (c) Energieabhängigkeit der Peakflächen des N_2H_4 zugeordneten Desorptionssignals für m/z 32 bei einer Bestrahlungsdosis von $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Die durchgezogene und die gestrichelten Linien markieren den durchschnittlichen Beitrag des Hintergrundrauschens und dessen Standardabweichung, die anhand von Desorptionsspektren ohne Bestrahlung bestimmt wurden. Die Abbildung wurde aus **Publikation III** adaptiert. Reproduced from **publication III** with permission from the Royal Society of Chemistry.

5.3 Bildung von C₄-Kohlenwasserstoffen

Anhand der Bildung größerer Kohlenwasserstoffe kann nachvollzogen werden, wann Ethan und Ethen in einen reaktiven Zustand versetzt werden, da die Elektronenbestrahlung von Kohlenwasserstoffen typischerweise zu deren Quervernetzung oder Oligomerisierung führt.^{81,116} Daher wurde die Bildung von C₄-Kohlenwasserstoffen aus reinem Ethan und Ethen sowie aus Mischungen der beiden Verbindungen mit NH₃ untersucht. Um die möglichen Produkte (Butan, Buten, Butadien) zu identifizieren, wurden TDS-Spektren der Basissignale und Mutterionen ihrer Isomere aufgenommen (*m/z* 43 und 58 für Butan, *m/z* 41 und 56 für Buten, *m/z* 39 und 54 für Butadien)¹¹³. Dabei ist zu beachten, dass die *m/z*-Verhältnisse der Basissignale und des Mutterions von Buten auch im MS von Butan auftreten, weshalb auch Butan teilweise zu den sichtbaren Desorptionssignalen beiträgt. Im Fall von Butadien ist sogar sowohl ein Beitrag von Butan als auch von Buten zu den Signalen bei *m/z* 39 und 54 zu beachten. Diese Problematik wurde in **Publikation III** genauer diskutiert. Für alle *m/z*-Verhältnisse sind Peaks bei ungefähr 120 K zu sehen (Abbildung 24). Ähnliche Desorptionstemperaturen wurden bereits früher für C₄-Kohlenwasserstoffe berichtet.⁵³ Während für Ethan die für Butan charakteristischen Signale die höchste Intensität haben, dominieren für Ethen eher die Signale, die primär den ungesättigten Kohlenwasserstoffen zugeordnet werden. Bei etwa 150 K sind zusätzliche Desorptionssignale zu sehen, die auf die Bildung längerer Kohlenwasserstoffe hindeuten.

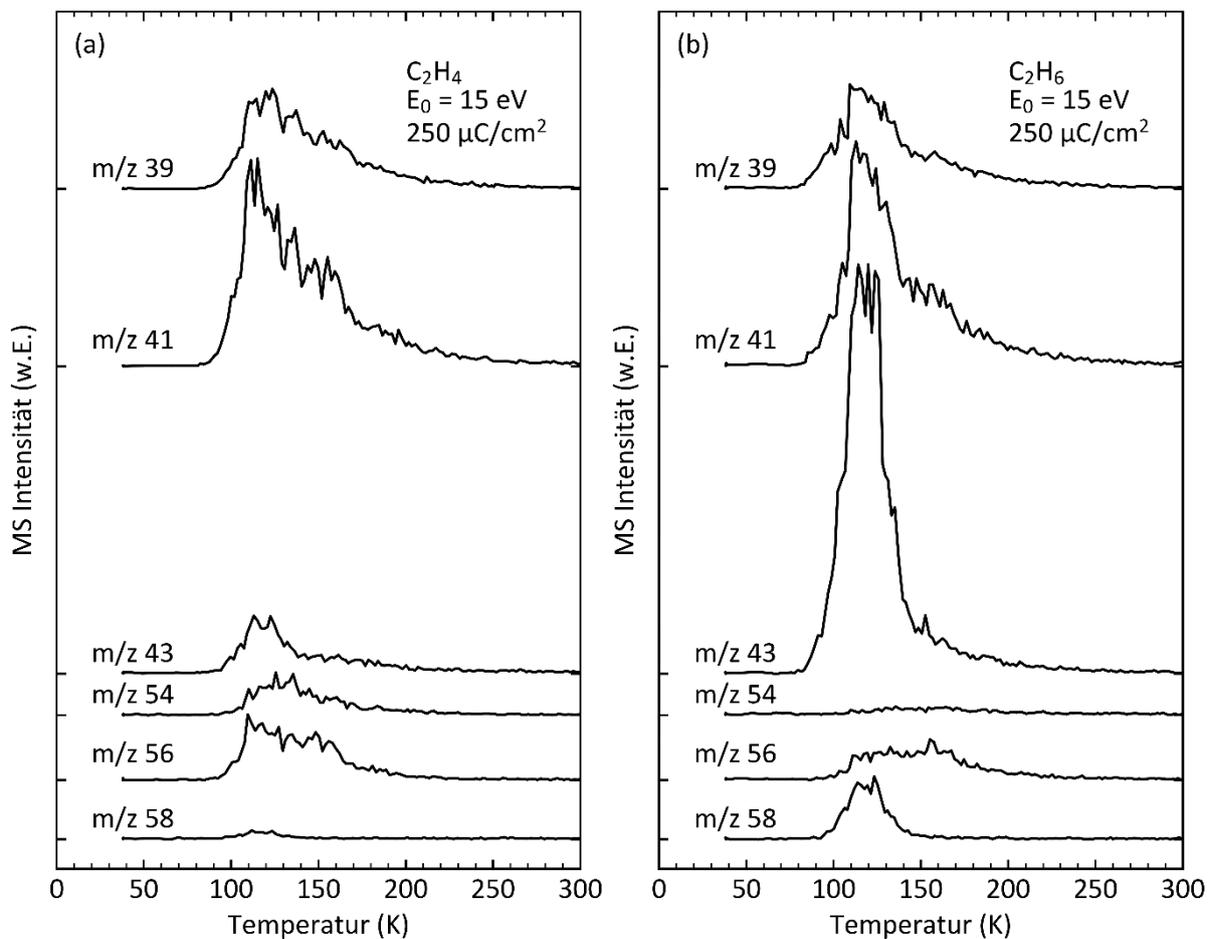


Abbildung 24: TDS-Kurven für m/z 39, 41, 43, 54, 56, und 58 nach Bestrahlung von (a) Ethen und (b) Ethan mit einer Bestrahlungsenergie von 15 eV und einer Dosis von $250 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Die Schichtdicke der Adsorbate entsprach etwa 10 Monolagen. Die y-Achsen sind auf eine Größe skaliert, wobei die Basislinie für jedes Spektrum auf den Achsen markiert ist. Die Abbildung wurde aus **Publikation III** entnommen. Reproduced from **publication III** with permission from the Royal Society of Chemistry.

Da die Peaks der größeren Kohlenwasserstoffe mit den Signalen der C_4 -Kohlenwasserstoffe überlappen, können die verschiedenen Produkte nur schwer voneinander getrennt werden. Daher werden die Signale im Folgenden gemeinsam als Indikator für die Produktbildung von größeren Kohlenwasserstoffen aus Ethan sowie Ethen integriert. Die Energieabhängigkeit der Produkte wurde zunächst für die Reinstoffe sowohl anhand der Basissignale (Abbildung 25) als auch anhand der Mutterionen (siehe **Publikation III**) untersucht. Wie beim Ethylamin wurde hierbei eine Dosis von $250 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ verwendet, damit die Desorptionssignale im Bereich des Schwellwertes gut sichtbar sind. Während in reinem Ethen größere Kohlenwasserstoffe bereits ab Energien zwischen 8 und 9 eV gebildet werden, setzt die Produktbildung im Fall von Ethan erst ab etwa 10 eV ein. Ähnliche Schwellen wurden auch für Mischungen mit NH_3 beobachtet (siehe **Publikation III**).

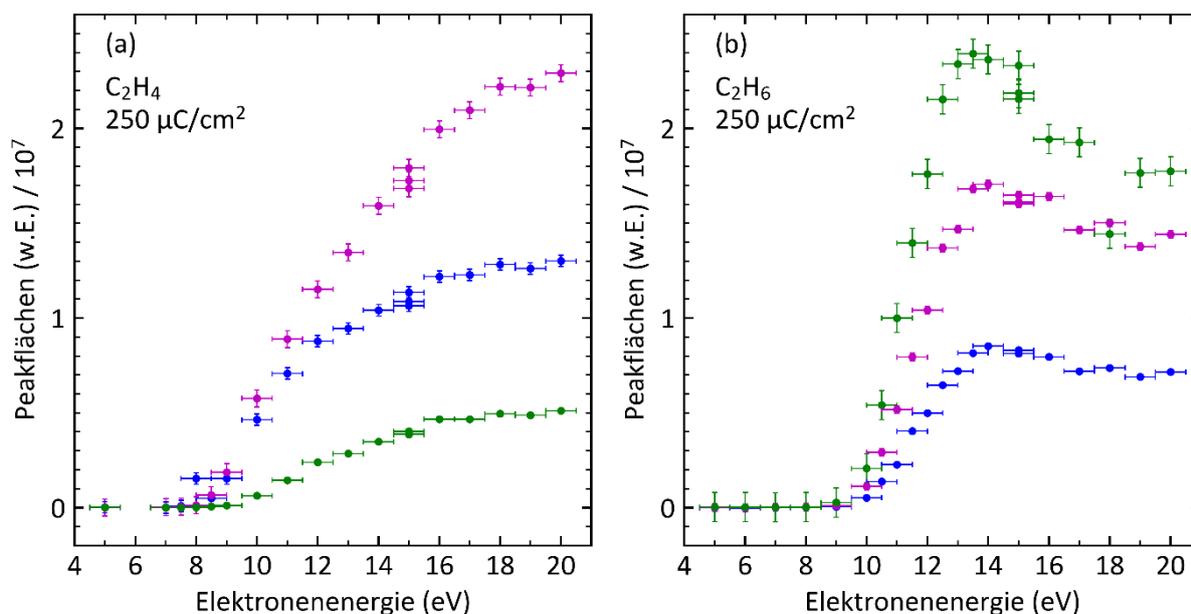


Abbildung 25: Energieabhängigkeit der Peakflächen der Desorptionssignale bei m/z 39 (blau), 41 (lila) und 43 (grün) nach Bestrahlung von (a) reinem Ethen und (b) reinem Ethan bei Bestrahlung mit einer Energie von 15 eV und einer Dosis $250 \mu C/cm^2$. Die Abbildung wurde aus **Publikation III** adaptiert. Reproduced from **publication III** with permission from the Royal Society of Chemistry.

5.4 Mechanismen der Elektronen-induzierten Bildung von Ethylamin aus Ethan und Ethen mit NH_3

Unabhängig davon, ob NH_3 mit Ethan oder mit Ethen gemischt wird, setzt die Bildung von Ethylamin bei etwa 8 eV ein (Kapitel 5.1). Im Gegensatz dazu unterscheiden sich die Schwellwerte für die Bildung größerer Kohlenwasserstoffe für beide Substanzen. Bestrahlung von Ethen mit oder ohne NH_3 führt ab einer Energie von 8-9 eV zur Bildung von größeren Kohlenwasserstoffen, während für Ethan Energien von mindestens 10 eV benötigt werden (Kapitel 5.3). Dies legt nahe, dass es sich bei der Bildung reaktiver Spezies aus den Kohlenwasserstoffen nicht um den Reaktionsschritt handelt, der die Schwelle für die Bildung von Ethylamin bestimmt. Die Bestrahlungsexperimente von NH_3 -Filmen haben gezeigt, dass Hydrazin und damit NH_2^{\bullet} -Radikale ähnlich wie Ethylamin ab einer Schwellenergie von etwa 8 eV gebildet werden (Kapitel 5.2). Das Fehlen von Resonanzen und der kontinuierliche Anstieg oberhalb von 8 eV sprechen gegen DEA als dominanten Mechanismus. Die Resonanzen für die Bildung von NH_2^{\bullet} -Radikalen aus NH_3 durch DEA in der Gasphase liegen bei etwa 5.5 und 10.5 eV^{37,117} und für Kondensate aus ND_3 bei ungefähr 6.5 und 8.5-9 eV.³⁸ Die Schwellwerte für ND liegen ebenfalls zu niedrig^{118,119}, sodass ND ebenfalls als dominanter Mechanismus ausgeschlossen werden kann. Die Schwellwerte für EI (10.07 eV) und DI (15 eV) in der Gasphase¹²⁰ liegen zu hoch, um die Bildung von NH_2^{\bullet} -Radikalen ab 8 eV zu erklären. Allerdings löst EI, wie bereits in Kapitel 5.2 beschrieben, in NH_3 -Aggregaten einen Protonentransfer aus. Photoelektronen-Experimente mit flüssigem NH_3 zeigen eine Bande mit einem

Maximum bei 9.1 eV, die bei etwa 8 eV beginnt.¹²¹ Dies legt nahe, dass EI der auslösende Mechanismus für die Bildung von NH_2^\bullet -Radikalen in NH_3 -Kondensaten und damit für die Bildung von Ethylamin in Mischungen mit Kohlenwasserstoffen ist.

In einer früheren Publikation wurde für die Elektronen-induzierte Hydroaminierung von Ethen mit NH_3 ein Mechanismus publiziert, der die Anwesenheit einer Doppelbindung voraussetzt (Abbildung 26a).⁵⁴ Laut diesem Mechanismus werden entweder NH_3 oder die Doppelbindung ionisiert, was zur Addition an den elektronenreicheren Partner führt. Dabei entsteht ein radikalkationisches Produkt, das mit einem thermalisierten Elektron neutralisiert wird.⁵⁴ Später wurde die Tatsache miteinbezogen, dass ein Protonentransfer ausgelöst wird, wenn NH_3 in der kondensierten Phase ionisiert wird.¹¹² Dieser führt zur Bildung eines NH_2^\bullet -Radikals und NH_4^+ (siehe Abbildung 26b).¹¹² In Mischungen aus NH_3 und Ethen kann das entstehende NH_2^\bullet -Radikal an der Doppelbindung des Ethens angreifen. Bei Aufnahme des thermalisierten Elektrons werden die H-Bindungen im NH_3 -Aggregat neu geordnet und ein H-Atom kann auf das zweite C-Atom der Doppelbindung übertragen werden (Abbildung 26c).

Die Bildung von Ethylamin aus Ethan unterliegt vermutlich einem radikalischen Mechanismus, bei dem zunächst durch NH_2^\bullet -Radikale ein H-Atom von einem Ethanmolekül abgespalten wird (Abbildung 26d). Im zweiten Schritt rekombiniert das gebildete Ethylradikal mit einem weiteren NH_2^\bullet -Radikal zu Ethylamin. Es wäre auch möglich, dass Ethan zunächst unter Abspaltung von H_2 zu Ethen reagiert und dann dem Mechanismus aus Abbildung 26c unterläuft. Da jedoch die Bildung größerer Kohlenwasserstoffe aus Ethan erst bei höheren Energien einsetzt als bei Ethen, ist es unwahrscheinlich, dass ausreichende Mengen Ethen aus Ethan gebildet werden, um die Bildung von Ethylamin zu erklären. Umgekehrt kann auch Ethen zu Ethan reduziert werden, indem es mit aus NH_3 freigesetztem Wasserstoff reagiert. Experimente zur Variation des Mischungsverhältnisses zeigten, dass die Ausbeute an Ethylamin bei starker Erhöhung des NH_3 -Anteils nur minimal anstieg, während die Ausbeute an größeren Kohlenwasserstoffen massiv abnahm (siehe **Publikation III**). Dies deutet daraufhin, dass die in Abbildung 26 beschriebenen Reaktionen mit der Reduktion von Ethen zu Ethan und der Deaktivierung reaktiver Spezies wie Ethylradikalen durch aus NH_3 freigesetztem Wasserstoff konkurrieren.

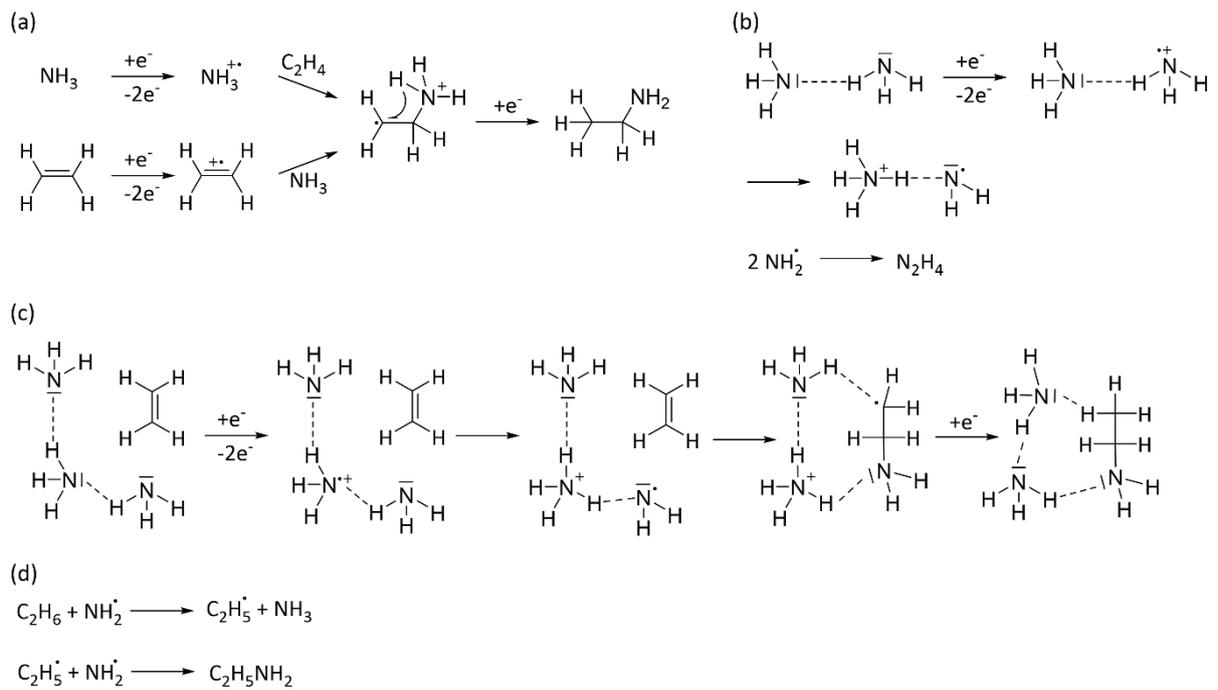


Abbildung 26: (a) Direkte Elektronen-induzierte Hydroaminierung aus Ethen und NH_3 durch Ionisation eines der Reaktanden. (b) Bildung von $\text{NH}_2\text{NH}_2^{+\bullet}$ -Radikalen durch Protonentransfer nach Ionisation von NH_3 und Rekombination zweier $\text{NH}_2\text{NH}_2^{+\bullet}$ -Radikale zu Hydrazin. (c) Elektronen-induzierte Hydroaminierung in Mischungen aus Ethen und NH_3 durch Protonentransfer nach Ionisation und H-Migration. (d) Postulierter Mechanismus für die Bildung von Ethylamin in Mischungen aus Ethan und NH_3 . Die Abbildung wurde aus **Publikation I** entnommen und wurde ursprünglich aus **Publikation III** adaptiert. Reproduced from **publication III** with permission from the Royal Society of Chemistry.

6. Elektronen-induzierte Abscheidung von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{MA}$ und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ – Einfluss des MA Liganden und der Abscheidebedingungen (Publikation IV)

Studien zur Elektronenbestrahlung des bekannten Präkursors $\text{Fe}(\text{CO})_5$ haben gezeigt, dass nicht nur die Elektronen-induzierte Zersetzung zur Depositbildung beiträgt, sondern auch thermische Reaktionen eine Rolle spielen. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ neigt zum AW, wodurch zwar sehr reine Strukturen erhalten werden können, dabei jedoch die räumliche Kontrolle stark beeinträchtigt wird.^{63–66} Strategien, um das AW zu unterdrücken sind daher von großer Bedeutung für die Herstellung von Fe-Nanostrukturen. Eine Strategie, das AW zu inhibieren, basiert darauf, Bindungsplätze auf der Oberfläche durch Dosieren eines weiteren Prozessgases zu blockieren, das durch Elektronenbestrahlung wieder entfernt werden kann. In einer früheren Publikation wurde ein solcher Effekt für NH_3 gezeigt.⁷⁰ Ein alternatives Ziel ist das Design von Präkursoren, die Elektronen-induziert möglichst reine Abscheidungen bilden, ohne zum AW zu neigen. Durch heteroleptische Präkursoren, bei denen im Vergleich zu $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ein CO-Ligand durch einen größeren organischen Liganden ersetzt wird, könnte durch den neuen Liganden ein ähnlicher Effekt wie für NH_3 erzielt werden. In **Publikation IV** wurde daher die Elektronen-induzierte Zersetzung des neuen Präkursors $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{MA}$ untersucht und unter verschiedenen Abscheidebedingungen mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ verglichen. Zudem wurde das AW von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{MA}$ untersucht. Alle Experimente wurden an Apparatur I durchgeführt.

6.1 Elektronen-stimulierte Desorption $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{MA}$

Die Elektronen-induzierte Zersetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{MA}$ wurde zunächst durch ESD- und TDS-Experimente untersucht. Zusätzlich zur Abspaltung von CO-Liganden, wie sie bei $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auftritt, kann prinzipiell bei $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{MA}$ auch der MA-Ligand abgespalten oder zersetzt werden. In ersten Experimenten wurden MS während Elektronenbestrahlung von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{MA}$ -Kondensaten bei 100 K aufgenommen, um flüchtige Bestrahlungsprodukte zu identifizieren. Unabhängig von Schichtdicke und Bestrahlungsenergie wurden dieselben Produkte beobachtet. Abbildung 27a zeigt ein MS während Bestrahlung von etwa 5 Monolagen $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{MA}$ mit einer Energie von 50 eV. Im Vergleich dazu ist in Abbildung 27b ein MS abgebildet, das während des Einlasses des Präkursors in die UHV-Kammer bei Raumtemperatur aufgenommen wurde. Dieses zeigt ein intensives Signal bei m/z 28, das zusammen mit den Peaks bei m/z 12 und 16 durch die CO-Liganden verursacht wird. Die Fragmentierungsmuster im Bereich m/z 13-15, 25-32, 36-45 und 52-59 mit m/z 55 als intensivstem Signal können laut Vergleichsdaten für Methylacrylat aus der NIST-Datenbank¹¹³ dem MA-Liganden zugeordnet werden, wobei Fe-Isotope auch zu den Signalen um m/z 56 beitragen. Im MS während der Bestrahlung von

adsorbiertem $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{MA}$ bei 50 eV ist dagegen hauptsächlich die Desorption von CO und geringer Mengen H_2 als Indikator für C-H-Bindungsspaltung im MA-Liganden sichtbar. Andere Fragmente des MA-Liganden sind vollständig abwesend, was gegen eine Desorption des intakten Liganden und für die Bildung schwerer flüchtiger Bestrahlungsprodukte spricht.

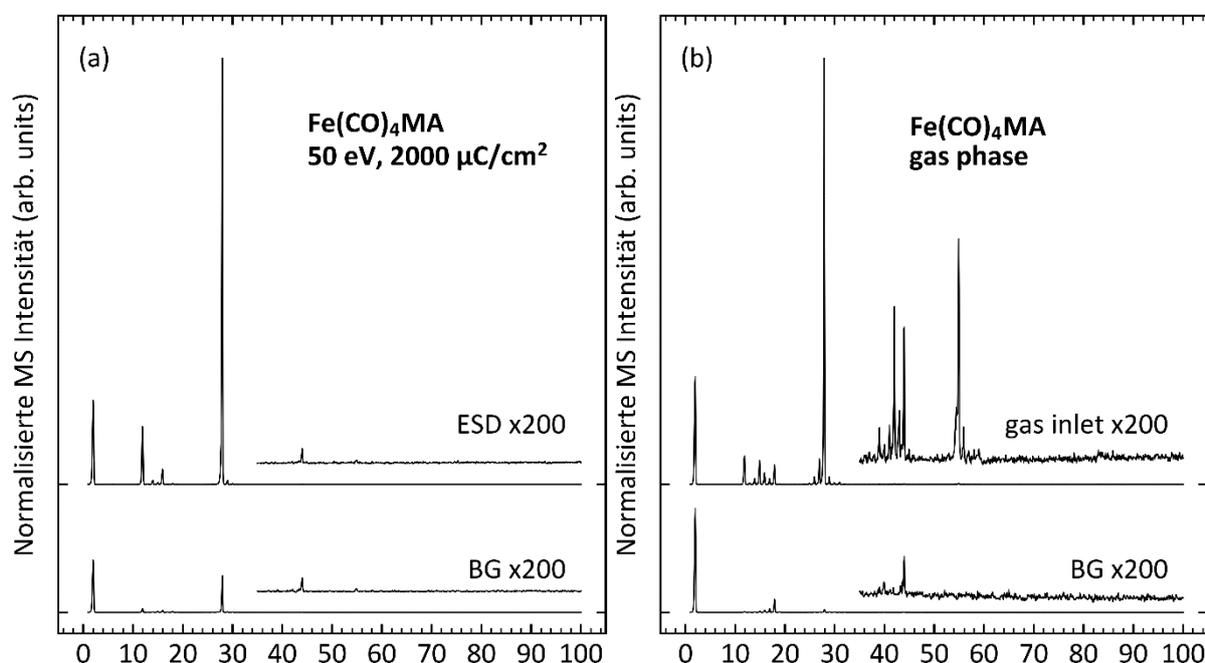


Abbildung 27: (a) ESD-MS während der Bestrahlung von kondensiertem $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{MA}$ (etwa 5 Monolagen) mit einer Energie von 50 eV im Vergleich zum MS während des Gaseinlasses von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{MA}$ bei Raumtemperatur. Die Basislinie für jedes MS ist auf der y-Achse markiert. Die Abbildung wurde aus **Publikation IV** adaptiert. Reprinted (translated and edited) from **publication IV** by H. Boeckers et al., licensed under CC BY 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>).

In einer zweiten Experimentreihe wurde die Kinetik der Elektronen-induzierten Zersetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{MA}$ untersucht. Dazu wurden Kondensate aus etwa 5 Monolagen $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{MA}$ bei verschiedenen Energien in Etappen mit jeweils $2000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ bestrahlt und dabei die zeitliche Entwicklung spezifischer m/z gemessen. Die IDS für eine Bestrahlung mit einer Energie von 50 eV sind in Abbildung 28a gezeigt. Anfang und Ende der Bestrahlungsetappen sind anhand des schlagartigen Anstiegs und Abfalls der Signale bei m/z 2 und 28 zu erkennen. Die fehlende Desorption bei m/z 55 und 56 bestätigt die Beobachtung aus den vorherigen Experimenten, dass weder der intakte Präkursor noch der MA-Ligand während der Bestrahlung desorbieren. Auch die Bildung von CO_2 aus CO kann aufgrund der Abwesenheit eines Signals bei m/z 44 ausgeschlossen werden. Das H_2 -Signal steigt bei jeder neuen Etappe wieder auf etwa die letzte Intensität vor Ende der letzten Etappe an und nimmt über die gesamte Bestrahlungszeit nur minimal ab. Das CO-Signal dagegen fällt direkt exponentiell ab. Zu Beginn der zweiten Etappe ist hier ein kurzer, verzögerte Anstieg zu sehen, bevor der exponentielle Abfall fortgesetzt wird. CO kann beispielsweise durch Fe-CO-Bindungsspaltung gebildet werden. Ein

Großteil davon desorbiert vermutlich direkt im ersten Bestrahlungsschritt. CO kann jedoch auch durch Elektronen-induzierte Zersetzung des MA-Liganden entstehen. Zudem muss CO, das weiter unten im Adsorbat gebildet wird, zunächst zur Oberfläche diffundieren, bevor es desorbieren kann, und trägt mit dem aus dem MA-Liganden gebildeten CO zum Anstieg zu Beginn der zweiten Etappe bei.

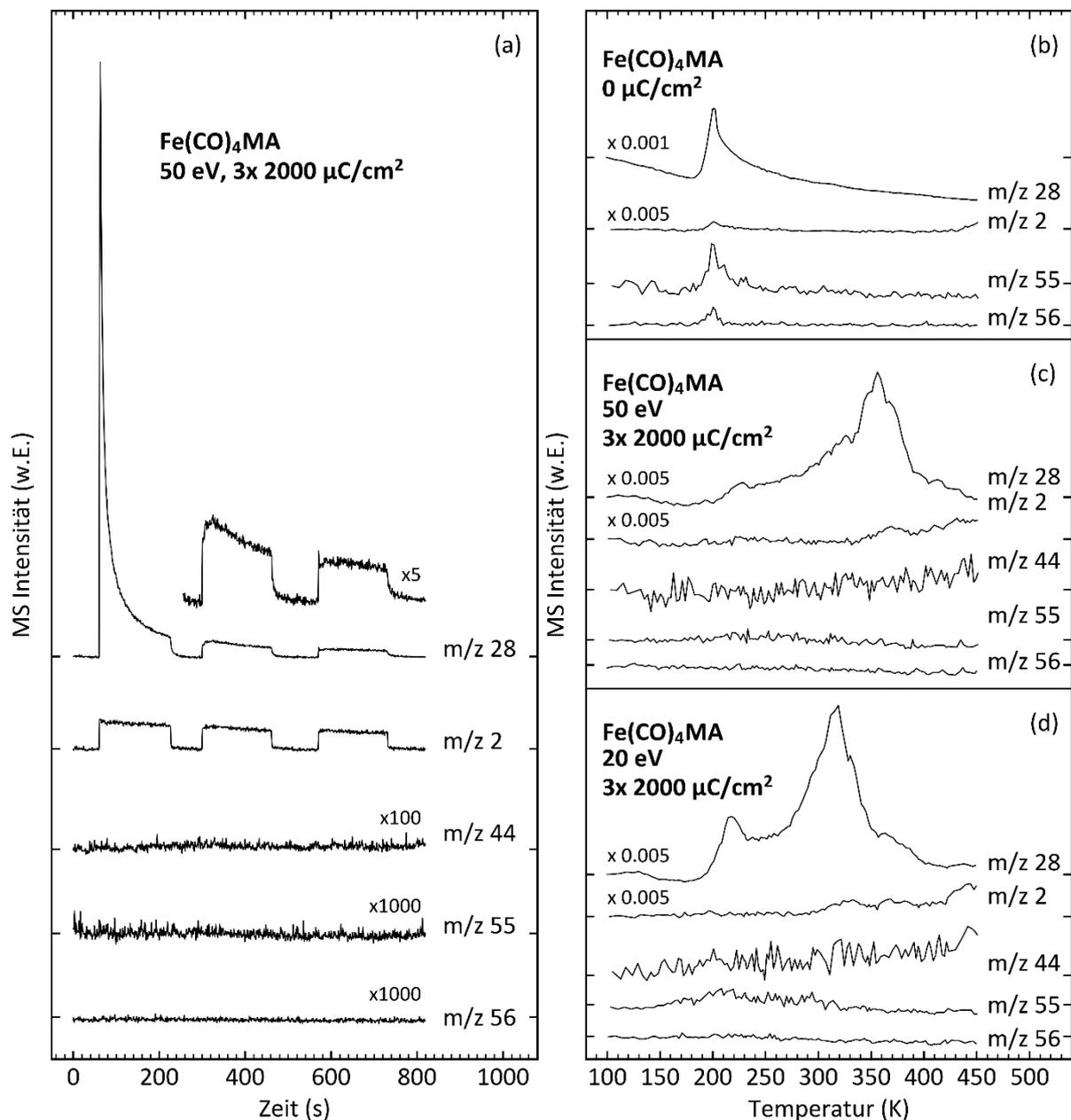


Abbildung 28: (a) IDS für verschiedene m/z -Verhältnisse bei Bestrahlung von kondensiertem $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{MA}$ (etwa 5 Monolagen) in Etappen mit einer Energie von 50 eV und einer Gesamtdosis von $6000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. (b) TDS-Kurven eines unbestrahlten Kondensats aus $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{MA}$ gleicher Dicke. (c) TDS-Kurven nach der Bestrahlung des Kondensats aus (a). (d) TDS-Kurven nach Bestrahlung von kondensiertem $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{MA}$ mit einer Energie von 20 eV unter ansonsten identischen Bedingungen wie in (c). Die Abbildung wurde aus **Publikation IV** adaptiert. Reprinted (translated and edited) from **publication IV** by H. Boeckers et al., licensed under CC BY 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>)

Nach der Bestrahlung wurden TDS-Kurven derselben m/z -Verhältnisse aufgenommen, um Reste des Präkursors und weitere Bestrahlungsprodukte zu identifizieren. TDS-Kurven unbestrahlter $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{MA}$ -Filme zeigen ein scharfes Desorptionssignal bei etwa 200 K (Abbildung 28b). Dieses Signal ist nach Bestrahlung bei 50 eV verschwunden (Abbildung 28c). Stattdessen ist bei höheren Temperaturen ein sehr breites Signal bei m/z 28 zu sehen. Dabei kann es sich um chemisorbiertes CO handeln, das nach der Dissoziation vom Präkursor auf der Oberfläche verbleibt und anfängt, zu desorbieren, wenn die Temperatur erhöht wird.¹²² Zusätzlich kann weiteres CO durch thermische Reaktionen gebildet werden. In der TDS-Kurve bei m/z 55 ist ab etwa 150 K ein schwaches, sehr breites Signal zu sehen, bei dem es sich vermutlich um MA handelt, welches durch Elektronenbestrahlung vom Präkursor abgespalten wurde. Zur besseren Veranschaulichung sind zusätzlich die TDS-Kurven eines identischen Experiments bei einer Bestrahlungsenergie von 20 eV gezeigt (Abbildung 28d). Die unterschiedliche Form der CO-Signale in den TDS-Kurven bei m/z 28 weist auf strukturelle Unterschiede in den Abscheidungen nach Bestrahlung mit unterschiedlichen Energien hin. Aus dem intensiveren Desorptionssignal bei m/z 55 nach Bestrahlung mit 20 eV kann geschlossen werden, dass der MA-Ligand weniger schnell zu weiteren Produkten umgesetzt wird.

6.2 EBID und cryo-EBID

In einer Reihe von Experimenten wurde untersucht, wie sich der MA-Ligand auf die Zusammensetzung von Abscheidungen auswirkt, die durch Elektronenbestrahlung von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{MA}$ gebildet werden. Dazu wurden Abscheidungen aus $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{MA}$ und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei Raumtemperatur (EBID) und bei etwa 100 K (cryo-EBID) hergestellt und deren Zusammensetzung mithilfe von AES-Messungen verglichen. Als Referenz wurden zunächst Bestrahlungs- und TDS-Experimente ohne Präkursor durchgeführt. Dabei wurden geringe Mengen an C und O abgeschieden, die jedoch vernachlässigt werden können. Außerdem wurde die thermische Zersetzung beider Präkursoren auf der Ta-Folie untersucht, indem diese mehrfach auf die frisch gesputterte Ta-Folie kondensiert und direkt wieder thermisch desorbiert wurden. Dabei wurde zunächst ein stärkerer Zuwachs an C und O als bei den Experimenten ohne Präkursor, sowie ein schwacher Zuwachs an Fe beobachtet. Die Daten zeigten jedoch mit zunehmender Anzahl an Durchläufen einen Trend zur Sättigung, der auf eine selbst-limitierende Oberflächenreaktion hindeutet. Der Einfluss der thermischen Zersetzung der Präkursoren und Restgasen wurde in **Publikation IV** genauer diskutiert.

Für die cryo-EBID-Experimente wurden etwa 5 Monolagen des jeweiligen Präkursors bei 100 K auf die Ta-Folie kondensiert und mit einer Energie von 50 eV und einer Dosis von $10000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ bestrahlt. Anschließend wurde ein TDS bis 450 K aufgenommen. In den EBID-Experimenten wurde die gleiche Menge an Präkursor auf die ungekühlte Ta-Folie eingelassen und simultan bei 50 eV bestrahlt. Nach

Ende des Einlasses wurde solange weiterbestrahlt, bis auch hier eine Dosis von $10000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ erreicht wurde und anschließend ein TDS-Experiment bis 450 K durchgeführt. In jedem Experiment wurden zwei Abscheideschritte durchgeführt, wobei nach dem Sputtern der Ta-Folie und nach jedem Schritt AES gemessen wurde. Die AES wurden im Pulse-Counting-Modus aufgenommen und anschließend numerisch abgeleitet. Alle Experimente wurden unter identischen Bedingungen einmal wiederholt. In Abbildung 29 sind das direkte Spektrum eines EBID-Experiments mit $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{MA}$ und dessen Ableitung gezeigt. Nach dem ersten Abscheideschritt ist eine Zunahme des C_{KLL} -Signals bei 275 eV und des O_{KLL} -Signals bei 510 eV zu beobachten, während das Ta_{NNN} -Signal bei 183 eV abnimmt. Zudem tauchen nach der ersten Bestrahlung drei Fe_{LMM} -Signale bei 600 eV, 654 eV und 705 eV auf.

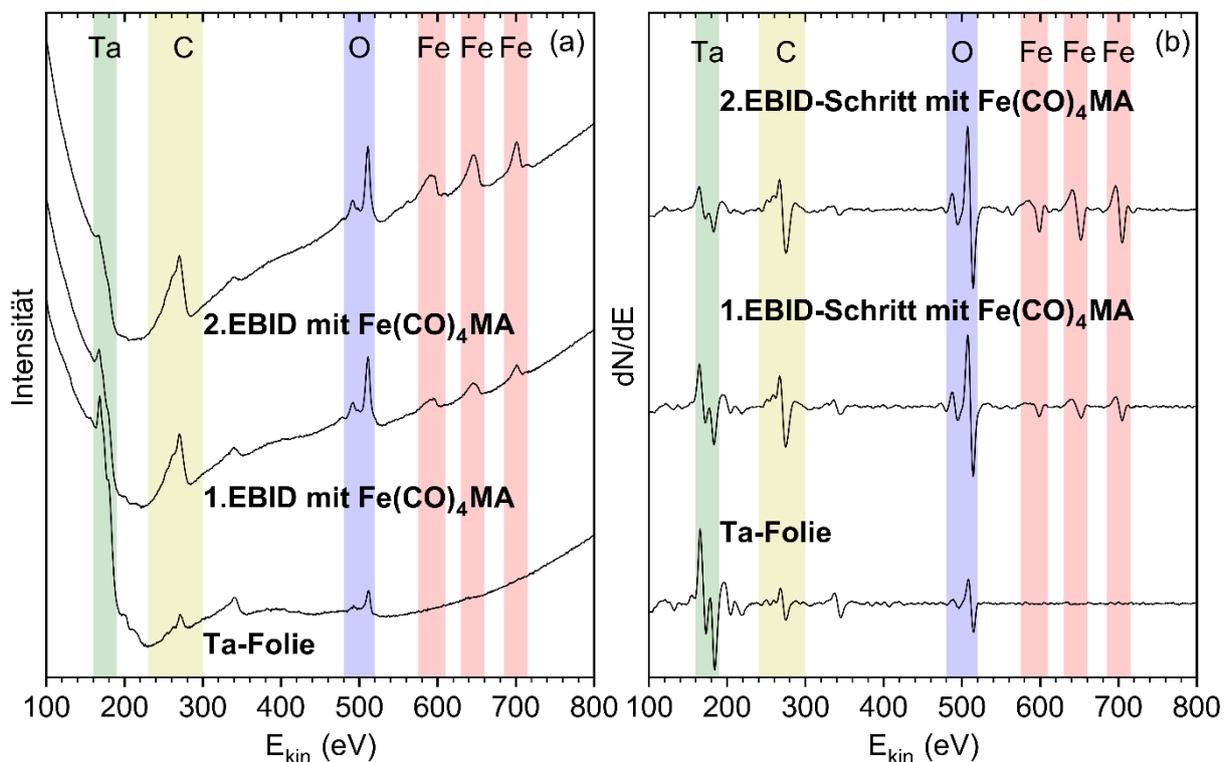


Abbildung 29: (a) AES der sauberen Ta-Folie und nach zwei EBID-Schritten, bei denen $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{MA}$ während Bestrahlung mit einer Energie von 50 eV dosiert wurde. (b) Numerisch abgeleitete Spektren aus (a). Die Abbildung wurde aus **Publikation IV** entnommen. Reprinted (translated) from **publication IV** by H. Boeckers et al., licensed under CC BY 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>).

Die Zusammensetzung der verschiedenen Abscheidungen kann anhand der Peak-zu-Peak-Höhen miteinander verglichen werden, indem diese mit entsprechenden Empfindlichkeitsfaktoren korrigiert werden. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass ein solcher Ansatz voraussetzt, dass die Abscheidungen eine homogene Dicke und Zusammensetzung aufweisen. Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, können jedoch Faktoren wie Oberflächendiffusion und AW besonders bei Raumtemperatur zur Bildung von Aggregaten führen. Bei dünnen Schichten kann zudem die Unterlage zu den Signalen im AES beitragen, beispielsweise durch Reste an C und O, die an die Ta gebunden sind

und durch Sputtern nicht vollständig entfernt werden konnten. Aus diesem Grund können die AES-Daten nur genutzt werden, um die verschiedenen Abscheidebedingungen qualitativ miteinander zu vergleichen. Insbesondere die AES-Intensitäten des Fe_{LMM} -Signals bei 705 eV wurden verwendet, um das Wachstum der Fe-Abscheidung zu beurteilen. Die Auger-Elektronen des Fe_{LMM} -Übergangs haben von den in dieser Arbeit relevanten Auger-Elektronen die höchste EAL. Aus diesem Grund kann noch ein Wachstum des Fe_{LMM} -Signals beobachtet werden, wenn das Ta_{NNN} -Signal der Unterlage bereits verschwunden ist.

In Abbildung 30 sind die AES-Intensitäten der verschiedenen Experimente mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{MA}$ zusammengefasst, wobei die Balken den Mittelwert der Intensitäten zweier identischer Experimente darstellen. Im Fall von Fe wurde dabei das intensivste Signal bei 705 eV benutzt. Das Fe_{LMM} Signal steigt deutlich stärker an als bei den Kontrollexperimenten (siehe **Publikation IV**). Dies zeigt, dass unabhängig von der Wahl des Präkursors und den Abscheidebedingungen erfolgreich Eisen abgeschieden wurde. Bei den EBID-Experimenten wurden sehr ähnliche Ergebnisse für beide Präkursoren erhalten. In beiden Fällen verdoppelt sich die Intensität des Fe_{LMM} -Signals vom ersten zum zweiten Schritt, während die Intensität der C_{KLL} - und O_{KLL} nur minimal bis gar nicht zunehmen. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass AW auf der Abscheidung aus dem ersten Schritt zum weiteren Wachstum beiträgt. Aus der stärkeren Abschwächung des Ta_{NNN} -Signals bei kryogenen Temperaturen kann geschlossen werden, dass im Gegensatz zum EBID-Prozess deutlich mehr Material abgeschieden wird. Nicht nur bei den C_{KLL} - und O_{KLL} -Signalen, sondern auch im Fall des Fe_{LMM} -Signals deutet sich nach dem ersten Abscheideschritt ein Trend in Richtung Sättigung an. Für Abscheidungen aus $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{MA}$ ist die Abschwächung des Ta_{NNN} -Signals besonders stark. Dabei ist das Fe_{LMM} -Signal schwächer als im Fall von $\text{Fe}(\text{CO})_5$, was darauf hindeutet, dass der MA-Ligand nicht vollständig abgebaut wird. Wie bereits in Kapitel 3.2 beschrieben, muss bei einer Berechnung der Zusammensetzung der Abscheidungen eine mögliche inhomogene Verteilung der Elemente berücksichtigt werden. Da die AES-Daten desselben Experiments jedoch gut reproduzierbar waren, können die Zusammensetzungen zumindest verwendet werden, um Trends zu diskutieren (siehe **Publikation IV**). Die berechneten Zusammensetzungen für Abscheidungen auf $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{MA}$ legen nahe, dass im Verhältnis deutlich weniger Kohlenstoff abgeschieden, als im Präkursor selbst vorhanden ist. Daraus kann geschlossen werden, dass der MA-Ligand zumindest teilweise durch die Elektronenbestrahlung entfernt wird.

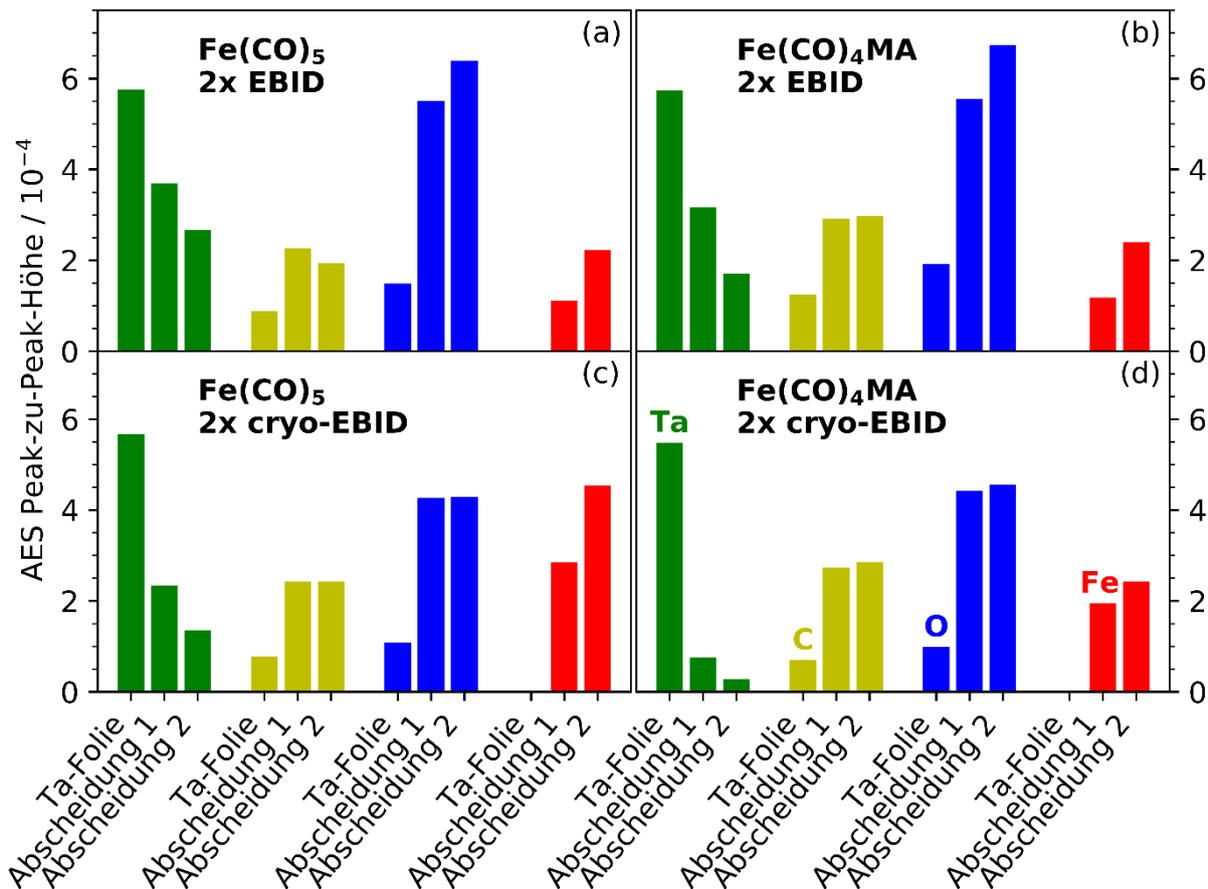


Abbildung 30: Peak-zu-Peak-Höhen für Ta_{NNN} (grün), C_{KLL} (gelb), O_{KLL} (blau) und Fe_{LMM} (rot) in den differentiellen AES aus vier verschiedenen Abscheideexperimenten. Die Balken repräsentieren den Mittelwert zweier identischer Experimente. Der linke Balken steht für die frisch gesputterte Ta-Folie, während die anderen beiden Balken zwei aufeinanderfolgende Abscheideschritte repräsentieren. In den EBID-Schritten wurde mit einer Energie von 50 eV und einer Dosis $10000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ bestrahlt, während simultan (a) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und (b) $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{MA}$ eingelassen wurden. In den cryo-EBID-Schritten wurde zuerst (c) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ oder (d) $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{MA}$ bei 110 K kondensiert und anschließend mit einer Energie von 50 eV und einer Dosis von $10000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ bestrahlt. Die Abbildung wurde aus **Publikation IV** adaptiert. Reprinted (translated and edited) from **publication IV** by H. Boeckers et al., licensed under CC BY 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>).

6.3 Autokatalytisches Wachstum

In einer abschließenden Experimentreihe wurde die Neigung von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{MA}$ zum AW getestet. Dazu wurden Abscheidungen aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ unter den gleichen Bedingungen wie bei einem EBID-Schritt aus den vorherigen Experimenten hergestellt. Anschließend wurde $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{MA}$ in zwei Schritten bei Raumtemperatur auf die Fe-Abscheidung dosiert und anschließend ein TDS bis 450 K aufgenommen. Zwischen den verschiedenen Schritten wurden AES aufgenommen. Das gleiche Experiment wurde mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 31 dargestellt. Dabei repräsentiert jeder Balken wieder die mittlere Intensität zweier identischer Experimente. Im Fall von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ steigt das Fe_{LMM} -Signal mit jedem AG-Schritt deutlich an, während das O_{KLL} -Signal nur minimal wächst und das C_{KLL} -

Signal sogar kleiner wird. Das stärkere Wachstum des Fe_{LMM} -Signals deutet gemeinsam mit der Abschwächung des Ta_{NNN} in den AG-Schritten auf das Wachstum einer zunehmend reineren Fe-Abscheidung unter Verlust von CO durch thermische Reaktionen hin und steht im Einklang mit früheren Studien zum AW von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ^{62,64,65,70}. Die deutlich geringere Abschwächung des Ta_{NNN} -Signals in den AW-Schritten bei Dosierung von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{MA}$ im Vergleich zu $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ist ein Zeichen dafür, dass insgesamt weniger Material abgeschieden wird. Die deutlich geringere Intensitätszunahme des Fe_{LMM} -Signals im Gegensatz zu den Experimenten mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ lässt darauf schließen, dass sich $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{MA}$ thermisch weniger leicht auf der Fe-Abscheidung zersetzt. Der höhere Gehalt an C und O deutet darauf hin, dass ein Teil der MA-Liganden auf der Oberfläche verbleiben. Berechnete Reaktionsenthalpien für den Verlust des ersten CO und MA aus $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{MA}$ in der Gasphase bestätigen die anfängliche Vermutung, dass der MA-Ligand in $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{MA}$ nur schwach an das Fe-Atom gebunden ist. Für die Abspaltung des ersten CO-Liganden wurde für gasförmiges $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{MA}$ eine geringere Reaktionsenthalpie berechnet als für $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ¹²³. Eine mögliche Erklärung ist, dass der MA-Ligand bei Abspaltung von CO seine Koordination verändert, wie es auch für den Verlust von CO aus $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{MA}$ durch photochemische Reaktionen berichtet wurde.¹²⁴ Der MA-Ligand bindet dadurch stärker an das Zentralatom und verbleibt auf der Oberfläche, wodurch die Adsorption und thermische Zersetzung weiterer Präkursormoleküle verhindert wird.

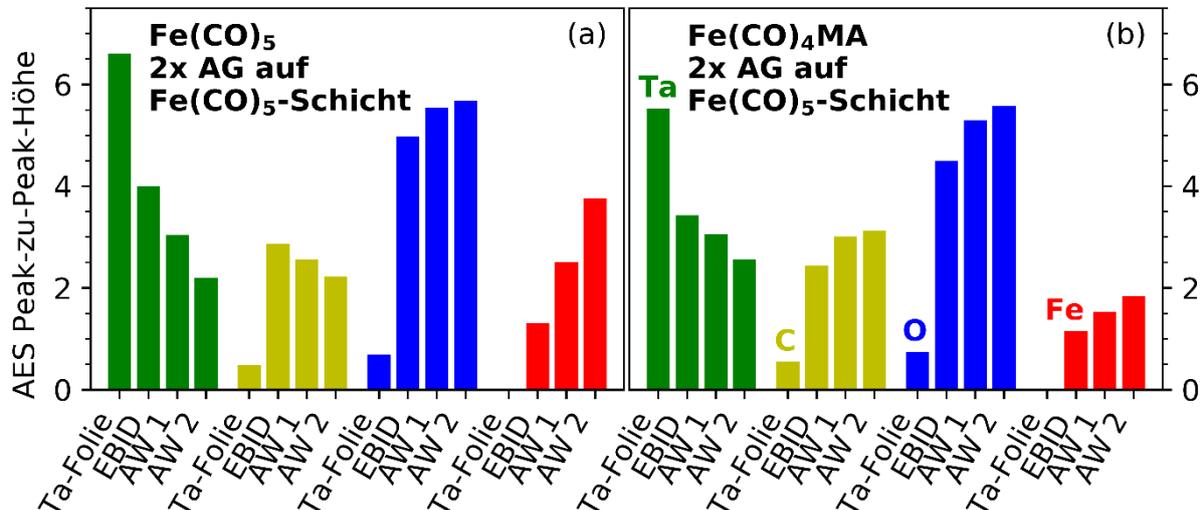


Abbildung 31: Peak-zu-Peak-Höhen für Ta_{NNN} (grün), C_{KLL} (gelb), O_{KLL} (blau) und Fe_{LMM} (rot) in den differentiellen AES aus zwei verschiedenen Abscheideexperimenten. Die Balken repräsentieren den Mittelwert zweier identischer Experimente. Der linke Balken steht für die frisch gesputterte Ta-Folie und der zweite Balken für eine Abscheidung, die durch gleichzeitiges Dosieren von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei Raumtemperatur und Bestrahlung mit einer Energie von 50 eV und einer Dosis von $10000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ hergestellt wurde. Die anderen beiden Balken repräsentieren zwei aufeinanderfolgende Schritte, bei denen (a) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ oder (b) $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{MA}$ bei Raumtemperatur auf die Abscheidung aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ dosiert wurde. Nach jedem Schritt wurde ein TDS durchgeführt. Die Abbildung wurde aus **Publikation IV** adaptiert. Reprinted (translated and edited) from **publication IV** by H. Boeckers et al., licensed under CC BY 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>).

7. Zusammenfassung und Ausblick

Die Abscheidung von Nanostrukturen durch FEBID ist ein komplexer Prozess, der von zahlreichen Faktoren wie den Bestrahlungsenergie, der Wahl der Präkursoren oder der Temperatur abhängt. NH_3 ist potenzielles Reagenz, mit dem viele der Herausforderungen des FEBID-Prozesses adressiert werden können. NH_3 kann beispielsweise als Ligand¹²⁵ oder als Aufreinigungsreagenz⁴¹ verwendet werden, um den Chlorgehalt in Abscheidungen zu verringern. Die Elektronen-induzierte Chemie von NH_3 wurde bereits intensiv untersucht (siehe **Publikation I**) und liefert die Motivation zur Entwicklung neuer Wege zur Kontrolle der Eigenschaften von Elektronen-induziert abgeschiedenen Nanomaterialien. Ein Teil dieser Arbeit beschäftigte sich mit der Modifikation von kohlenstoffhaltigem Material durch Elektronenbestrahlung in Anwesenheit von NH_3 . Motiviert durch Hemmung des AW von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ durch NH_3 ⁷⁰ wurde außerdem am Beispiel von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{MA}$ untersucht, ob heteroleptische Präkursoren eine Alternative zu $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bilden.

Metallpartikel in einer nicht-leitenden Matrix sind ein potenzielles Material für Belastungs-⁴²⁻⁴⁴ und Feuchtigkeitssensoren⁴⁵, die auf dem Tunneln von Elektronen basieren. Jedoch binden polare H_2O -Moleküle nur schlecht an die unpolare Kohlenstoff-Matrix. Durch den Einbau polarer Bindungsstellen könnte die Sensitivität eines solchen Materials verbessert werden. Daher wurde der Einbau von Stickstoff durch die Elektronen-induzierte Zersetzung von NH_3 auf Abscheidungen aus dem FEBID-Präkursor $(\text{EtCp})_2\text{Ru}$ und den beiden Kohlenwasserstoffen 2M2B und *n*-Pentan untersucht (**Publikation II**). Trotz der unterschiedlichen Bindungsverhältnisse in den verschiedenen Präkursoren war der Stickstoffeinbau in alle Abscheidungen erfolgreich mit einem etwas höheren N-Gehalt bei $(\text{EtCp})_2\text{Ru}$. TDS-Experimente mit Submonolagen von H_2O zeigten eine Verschiebung der H_2O -Desorption zu höheren Temperaturen mit zunehmendem Stickstoffgehalt. Ein Einfluss der Oxidation der Abscheidungen durch Restwasser in der UHV-Kammer konnte durch ein Vergleichsexperiment ohne NH_3 ausgeschlossen werden. Sowohl der N-Einbau als auch die Verschiebung der H_2O -Desorptionstemperatur gingen mit zunehmender Anzahl an NH_3 -Behandlungszyklen in die Sättigung.

In früheren Studien wurde eine Elektronen-induzierte Hydroanimierung von Kohlenwasserstoffen nur für Olefine und SAMs mit terminaler Doppelbindung beschrieben. Der erfolgreiche Einbau von Stickstoff auch in Abscheidungen, die mittels Elektronenbestrahlung von *n*-Pentan hergestellt wurden (**Publikation II**), lieferte die Motivation, die Elektronen-induzierte Reaktion von NH_3 mit gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen am Beispiel der einfachen Verbindungen Ethan und Ethen noch einmal in direktem Vergleich zu untersuchen (**Publikation III**). Experimente, bei denen die Produktbildung von Ethylamin in Abhängigkeit von der Elektronenenergie untersucht wurde, zeigten, dass die Hydroanimierung von Ethan ähnlich effizient ist wie die von Ethen. In beiden Fällen wurde

eine Schwellenergie von etwa 8 eV ermittelt, die im Einklang mit der Schwelle für die Bildung von Hydrazin in NH_3 durch Rekombination von $\text{NH}_2\cdot$ -Radikalen lag, während größere Kohlenwasserstoffe in Mischungen aus Ethan und NH_3 erst bei etwas höheren Energien gebildet wurden. Die Ergebnisse legen nahe, dass $\text{NH}_2\cdot$ -Radikale der entscheidende Faktor für die Bildung von Ethylamin in Mischungen aus NH_3 und Kohlenwasserstoffen sind. Durch Vergleich mit Literaturdaten konnte EI von NH_3 als Auslöser für die Bildung der $\text{NH}_2\cdot$ -Radikale durch Elektronenbestrahlung identifiziert werden. Die $\text{NH}_2\cdot$ -Radikale können über verschiedene Reaktionswege sowohl mit gesättigten, als auch mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu Ethylamin reagieren. Diese Erkenntnis ist nicht nur relevant für die Modifikation kohlenstoffhaltiger Abscheidungen, sondern auch für das Verständnis astrochemischer Prozesse, da NH_3 zu den Molekülen gehört, die im Weltall weit verbreitet sind.¹²⁶

Eine Herausforderung im FEBID-Prozess ist die räumliche Kontrolle, die durch thermische Reaktionen wie AW beeinträchtigt werden kann. In einer früheren Publikation wurde gezeigt, dass das AW von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ inhibiert werden kann, indem die Chemisorption von Präkursormolekülen durch Adsorption von NH_3 blockiert wird.⁷⁰ Der Abscheideprozess wird jedoch verkompliziert, wenn weitere Prozessgase verwendet werden. Einfacher wäre die Verwendung von Präkursoren, die ähnlich reine Abscheidungen wie $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bilden, ohne sich autokatalytisch auf der Abscheidung zu zersetzen. Die Reinheit von Fe-Abscheidungen ist wichtig für die Herstellung magnetischer Nanostrukturen. Daher wurde in dieser Arbeit die Elektronen-induzierte Zersetzung des heteroleptischen Präkursors $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{MA}$ mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ verglichen. Experimente, deren Bedingungen FEBID- und cryo-FEBID-Prozessen ähneln, zeigten zwar, dass die Abscheidungen im Fall von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{MA}$ einen höheren C- und O-Gehalt hatten als bei Verwendung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$, jedoch deutlich weniger als im intakten MA-Liganden enthalten ist. Daraus, dass in ESD-Experimenten ausschließlich die Desorption von CO und H_2 beobachtet wurde, wurde geschlossen, dass der MA-Ligand oder seine Zersetzungsprodukte nach der Bestrahlung durch thermische Desorption entfernt werden. Experimente zum AW der beiden Präkursoren auf Abscheidungen aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zeigten zudem ein geringeres AW im Fall von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{MA}$.

Die Experimente zur Elektronen-induzierten Reaktion von NH_3 mit kohlenstoffhaltigen Materialien demonstrieren mögliche Wege, wie die Eigenschaften von Nanomaterialien im FEBID-Prozess modifiziert werden können. Die Abhängigkeit der H_2O -Desorption vom Stickstoffgehalt ist eine wichtige Erkenntnis für die weitere Entwicklung empfindlicherer Feuchtigkeitssensoren auf Basis von FEBID. Gasförmige Produkte durch Elektronen-induzierte Zersetzung von NH_3 wie N_2 und H_2 können jedoch die Form von Abscheidungen durch Blasenbildung verändern.^{52,125} Weitere Studien könnten sich daher mit metallorganischen Präkursoren beschäftigen, durch deren Elektronen-induzierte Zersetzung direkt polare Gruppen wie $-\text{NH}_2$ eingebaut werden können.

Die Experimente mit $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{MA}$ haben zudem gezeigt, dass heteroleptische Präkursoren vielversprechende Kandidaten für die Herstellung magnetischer Nanostrukturen sind. Der MA Ligand scheint die thermische Zersetzung des Präkursors zu inhibieren und bietet daher die Möglichkeit, AW zu unterdrücken, ohne zusätzliche Prozessgase wie NH_3 zu verwenden. In weiteren Projekten könnten alternative Liganden untersucht werden. Beispielsweise könnte ein Aldehyd als Ligand reduzierend wirken und vielleicht reinere Abscheidungen liefern.

8. Literaturverzeichnis

- (1) Bhushan, B. Introduction to Nanotechnology. In *Springer Handbook of Nanotechnology*, 3rd ed.; Bhushan, B., Ed.; Springer Handbooks; Springer Berlin, Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2017; pp 1–19.
- (2) Sharma, R.; Sharma, K. S.; Kumar, D. Introduction to Nanotechnology. In *Nanomaterials in Clinical Therapeutics*; Mukhopadhyay, M., Kuila, A., Eds.; Wiley, 2022; pp 1–31.
- (3) Nasrollahzadeh, M.; Sajadi, S. M.; Sajjadi, M.; Issaabadi, Z. An Introduction to Nanotechnology. *An Introduction to Green Nanotechnology*; Interface Science and Technology; Elsevier, 2019; pp 1–27.
- (4) Zaera, F. Nanostructured materials for applications in heterogeneous catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2746–2762.
- (5) Qin, Z. Nanostructure Design of Catalysts: Latest Advances and Prospects. *Nanomater.* **2023**, *13*, 1980.
- (6) Hu, X.; Li, G.; Yu, J. C. Design, fabrication, and modification of nanostructured semiconductor materials for environmental and energy applications. *Langmuir* **2010**, *26*, 3031–3039.
- (7) Xu, C.; Ravi Anusuyadevi, P.; Aymonier, C.; Luque, R.; Marre, S. Nanostructured materials for photocatalysis. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 3868–3902.
- (8) Teresa, J. M. de; Fernández-Pacheco, A.; Córdoba, R.; Serrano-Ramón, L.; Sangiao, S.; Ibarra, M. R. Review of magnetic nanostructures grown by focused electron beam induced deposition (FEBID). *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2016**, *49*, 243003.
- (9) Tahmasebi, T.; Piramanayagam, S. N. Nanoscience and Nanotechnology for Memory and Data Storage. *Cosmos* **2011**, *7*, 25–30.
- (10) Hou, Y.; Sellmyer, D. J., Eds. *Magnetic Nanomaterials - Fundamentals, Synthesis and Applications*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2017.
- (11) Liao, J.-W.; Zhang, H.-W.; Lai, C.-H. Magnetic Nanomaterials for Data Storage. In *Magnetic Nanomaterials - Fundamentals, Synthesis and Applications*; Hou, Y., Sellmyer, D. J., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2017; pp 439–472.

- (12) Nunes, D.; Pimentel, A.; Gonçalves, A.; Pereira, S.; Branquinho, R.; Barquinha, P.; Fortunato, E.; Martins, R. Metal oxide nanostructures for sensor applications. *Semicond. Sci. Technol.* **2019**, *34*, 43001.
- (13) Herbert, R.; Lim, H.-R.; Yeo, W.-H. Printed, Soft, Nanostructured Strain Sensors for Monitoring of Structural Health and Human Physiology. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 25020–25030.
- (14) Pimpin, A.; Srituravanich, W. Review on Micro- and Nanolithography Techniques and their Applications. *Eng. J.* **2012**, *16*, 37–56.
- (15) Sun, L.; Yuan, G.; Gao, L.; Yang, J.; Chhowalla, M.; Gharahcheshmeh, M. H.; Gleason, K. K.; Choi, Y. S.; Hong, B. H.; Liu, Z. Chemical vapour deposition. *Nat. Rev. Methods Primers* **2021**, *1*, 5.
- (16) Justin Kunene, T.; Kwanda Tartibu, L.; Ukoba, K.; Jen, T.-C. Review of atomic layer deposition process, application and modeling tools. *Mater. Today Proc.* **2022**, *62*, 95-109.
- (17) Leskelä, M.; Ritala, M. Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin film structures. *Thin Solid Films* **2002**, *409*, 138–146.
- (18) Huth, M.; Porrati, F.; Schwalb, C.; Winhold, M.; Sachser, R.; Dukic, M.; Adams, J.; Fantner, G. Focused electron beam induced deposition: A perspective. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2012**, *3*, 597–619.
- (19) Utke, I.; Hoffmann, P.; Melngailis, J. Gas-assisted focused electron beam and ion beam processing and fabrication. *J. Vac. Sci. Technol. B* **2008**, *26*, 1197–1276.
- (20) Winkler, R.; Fowlkes, J. D.; Rack, P. D.; Plank, H. 3D nanoprinting via focused electron beams. *J. Appl. Phys.* **2019**, *125*.
- (21) Huth, M.; Porrati, F.; Dobrovolskiy, O. V. Focused electron beam induced deposition meets materials science. *Microelectron. Eng.* **2018**, *185-186*, 9–28.
- (22) Utke, I.; Götzhäuser, A. Small, minimally invasive, direct: electrons induce local reactions of adsorbed functional molecules on the nanoscale. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9328–9330.
- (23) Botman, A.; Mulders, J. J. L.; Hagen, C. W. Creating pure nanostructures from electron-beam-induced deposition using purification techniques: a technology perspective. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 372001.

- (24) Carden, W. G.; Lu, H.; Spencer, J. A.; Fairbrother, D. H.; McElwee-White, L. Mechanism-based design of precursors for focused electron beam-induced deposition. *MRS Commun.* **2018**, *8*, 343–357.
- (25) Barth, S.; Huth, M.; Jungwirth, F. Precursors for direct-write nanofabrication with electrons. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 15884–15919.
- (26) Spencer, J. A.; Barclay, M.; Gallagher, M. J.; Winkler, R.; Unlu, I.; Wu, Y.-C.; Plank, H.; McElwee-White, L.; Fairbrother, D. H. Comparing postdeposition reactions of electrons and radicals with Pt nanostructures created by focused electron beam induced deposition. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2017**, *8*, 2410–2424.
- (27) Geier, B.; Gspan, C.; Winkler, R.; Schmied, R.; Fowlkes, J. D.; Fitzek, H.; Rauch, S.; Rattenberger, J.; Rack, P. D.; Plank, H. 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.
- (28) Shawrav, M. M.; Taus, P.; Wanzenboeck, H. D.; Schinnerl, M.; Stöger-Pollach, M.; Schwarz, S.; Steiger-Thirsfeld, A.; Bertagnolli, E. Highly conductive and pure gold nanostructures grown by electron beam induced deposition. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 34003.
- (29) Rohdenburg, M.; Winkler, R.; Kuhness, D.; Plank, H.; Swiderek, P. Water-Assisted Process for Purification of Ruthenium Nanomaterial Fabricated by Electron Beam Induced Deposition. *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, *3*, 8352–8364.
- (30) Teresa, J. M. de; Orús, P.; Córdoba, R.; Philipp, P. Comparison between Focused Electron/Ion Beam-Induced Deposition at Room Temperature and under Cryogenic Conditions. *Micromachines* **2019**, *10*.
- (31) Bresin, M.; Toth, M.; Dunn, K. A. Direct-write 3D nanolithography at cryogenic temperatures. *Nanotechnology* **2013**, *24*, 35301.
- (32) Hinum-Wagner, J.; Kuhness, D.; Kothleitner, G.; Winkler, R.; Plank, H. FEBID 3D-Nanoprinting at Low Substrate Temperatures: Pushing the Speed While Keeping the Quality. *Nanomater.* **2021**, *11*.
- (33) Huth, M.; Porrati, F.; Gruszka, P.; Barth, S. Temperature-Dependent Growth Characteristics of Nb- and CoFe-Based Nanostructures by Direct-Write Using Focused Electron Beam-Induced Deposition. *Micromachines* **2020**, *11*, 28.
- (34) Corrosion by Ammonia. In *Corrosion: Environments and Industries*; Cramer, S. D., Covino, B. S., Eds.; ASM International, 2006; pp 727–735.

- (35) Elishav, O.; Mosevitzky Lis, B.; Valera-Medina, A.; Grader, G. S. Storage and Distribution of Ammonia. *Techno-Economic Challenges of Green Ammonia as an Energy Vector*; Elsevier, 2021; pp 85–103.
- (36) Loginow, A. W.; Phelps, E. H. Stress-Corrosion Cracking of Steels In Agricultural Ammonia. *Corrosion* **1962**, *18*, 299t-309t.
- (37) Bhargava Ram, N.; Krishnakumar, E. Dissociative electron attachment resonances in ammonia: a velocity slice imaging based study. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 164308.
- (38) Tronc, M.; Azria, R.; Le Coat, Y.; Illenberger, E. Threefold Differential Electron-Stimulated Desorption Yields of D⁻ Anions from Multilayer Films of D₂O and ND₃ Condensed on Platinum. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 14745–14750.
- (39) Mullikin, E.; van Mulbregt, P.; Perea, J.; Kasule, M.; Huang, J.; Buffo, C.; Campbell, J.; Gates, L.; Cumberbatch, H. M.; Peeler, Z.; *et al.* Condensed-Phase Photochemistry in the Absence of Radiation Chemistry. *ACS Earth Space Chem.* **2018**, *2*, 863–868.
- (40) Rejoub, R.; Lindsay, B. G.; Stebbings, R. F. Electron-impact ionization of NH₃ and ND₃. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 5053–5058.
- (41) Rohdenburg, M.; Boeckers, H.; Brewer, C. R.; McElwee-White, L.; Swiderek, P. 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.
- (42) Moczala, M.; Kwoka, K.; Piasecki, T.; Kunicki, P.; Sierakowski, A.; Gotszalk, T. Fabrication and characterization of micromechanical bridges with strain sensors deposited using focused electron beam induced technology. *Microelectron. Eng.* **2017**, *176*, 111–115.
- (43) Schwalb, C. H.; Grimm, C.; Baranowski, M.; Sachser, R.; Porrati, F.; Reith, H.; Das, P.; Müller, J.; Völklein, F.; Kaya, A.; *et al.* A tunable strain sensor using nanogranular metals. *Sensors* **2010**, *10*, 9847–9856.
- (44) Dukic, M.; Winhold, M.; Schwalb, C. H.; Adams, J. D.; Stavrov, V.; Huth, M.; Fantner, G. E. Direct-write nanoscale printing of nanogranular tunnelling strain sensors for sub-micrometre cantilevers. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12487.
- (45) Kolb, F.; Schmoltner, K.; Huth, M.; Hohenau, A.; Krenn, J.; Klug, A.; List, E. J. W.; Plank, H. Variable tunneling barriers in FEBID based PtC metal-matrix nanocomposites as a transducing element for humidity sensing. *Nanotechnology* **2013**, *24*, 305501.

- (46) Huth, M. Granular metals: From electronic correlations to strain-sensing applications. *J. Appl. Phys.* **2010**, *107*, 113709.
- (47) Tamura, N.; Aono, M.; Abe, H.; Kitazawa, N.; Watanabe, Y. Electrical resistivity response of amorphous carbon nitride thin films in various gas atmospheres. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2015**, *54*, 41401.
- (48) Zambov, L. M.; Popov, C.; Abedinov, N.; Plass, M. F.; Kulisch, W.; Gotszalk, T.; Grabiec, P.; Rangelow, I. W.; Kassing, R. Gas-Sensitive Properties of Nitrogen-Rich Carbon Nitride Films. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 656–660.
- (49) Lee, J. G.; Lee, S. P. Humidity sensing properties of CN_x film by RF magnetron sputtering system. *Sens. Actuators B Chem.* **2005**, *108*, 450–454.
- (50) Lee, S. P.; Kang, J. B.; Chowdhury, S. Effect of Hydrogen on Carbon Nitride Film Deposition. *J. Korean Phys. Soc.* **2001**, *39*, S1-S6.
- (51) Wnuk, J. D.; Gorham, J. M.; Fairbrother, D. H. Growth and Microstructure of Nanoscale Amorphous Carbon Nitride Films Deposited by Electron Beam Irradiation of 1,2-Diaminopropane. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 12345–12354.
- (52) Rohdenburg, M.; Fröch, J. E.; Martinović, P.; Lobo, C. J.; Swiderek, P. Combined Ammonia and Electron Processing of a Carbon-Rich Ruthenium Nanomaterial Fabricated by Electron-Induced Deposition. *Micromachines* **2020**, *11*, 769.
- (53) Böhler, E.; Bredehöft, J. H.; Swiderek, P. Low-Energy Electron-Induced Hydroamination Reactions between Different Amines and Olefins. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 6922–6933.
- (54) Hamann, T.; Böhler, E.; Swiderek, P. Low-energy-electron-induced hydroamination of an alkene. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4643–4645.
- (55) Hamann, T.; Kankate, L.; Böhler, E.; Bredehöft, J. H.; Zhang, F. M.; Gölzhäuser, A.; Swiderek, P. Functionalization of a self-assembled monolayer driven by low-energy electron exposure. *Langmuir* **2012**, *28*, 367–376.
- (56) Childress, J. R.; Fontana, R. E. Magnetic recording read head sensor technology. *C. R. Physique* **2005**, *6*, 997–1012.
- (57) Chappert, C.; Fert, A.; van Dau, F. N. The emergence of spin electronics in data storage. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 813–823.

- (58) Amaral, J.; Gaspar, J.; Pinto, V.; Costa, T.; Sousa, N.; Cardoso, S.; Freitas, P. Measuring brain activity with magnetoresistive sensors integrated in micromachined probe needles. *Appl. Phys. A* **2013**, *111*, 407–412.
- (59) Llandro, J.; Palfreyman, J. J.; Ionescu, A.; Barnes, C. H. W. Magnetic biosensor technologies for medical applications: a review. *Med. Biol. Eng. Comput.* **2010**, *48*, 977–998.
- (60) Di Michele, L.; Shelly, C.; Gallop, J.; Kazakova, O. Single particle detection: Phase control in submicron Hall sensors. *J. Appl. Phys.* **2010**, *108*, 103918.
- (61) Martins, V. C.; Germano, J.; Cardoso, F. A.; Loureiro, J.; Cardoso, S.; Sousa, L.; Piedade, M.; Fonseca, L. P.; Freitas, P. P. Challenges and trends in the development of a magnetoresistive biochip portable platform. *J. Magn. Magn. Mater.* **2010**, *322*, 1655–1663.
- (62) Lukasczyk, T.; Schirmer, M.; Steinrück, H.-P.; Marbach, H. Electron-beam-induced deposition in ultrahigh vacuum: lithographic fabrication of clean iron nanostructures. *Small* **2008**, *4*, 841–846.
- (63) Marbach, H. Electron beam induced surface activation: a method for the lithographic fabrication of nanostructures via catalytic processes. *Appl. Phys. A* **2014**, *117*, 987–995.
- (64) Lukasczyk, T.; Schirmer, M.; Steinrück, H.-P.; Marbach, H. 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.
- (65) Tu, F.; Drost, M.; Vollnhals, F.; Späth, A.; Carrasco, E.; Fink, R. H.; Marbach, H. On the magnetic properties of iron nanostructures fabricated via focused electron beam induced deposition and autocatalytic growth processes. *Nanotechnology* **2016**, *27*, 355302.
- (66) Drost, M.; Tu, F.; Vollnhals, F.; Szenti, I.; Kiss, J.; Marbach, H. On the Principles of Tweaking Nanostructure Fabrication via Focused Electron Beam Induced Processing Combined with Catalytic Growth Processes. *Small Methods* **2017**, *1*, 1700095.
- (67) Zaera, F. Mechanism for the decomposition of iron pentacarbonyl on Pt(111): evidence for iron tetracarbonyl and iron tricarbonyl intermediates. *Surf. Sci.* **1991**, *255*, 280–288.
- (68) Hochleitner, G.; Wanzenboeck, H. D.; Bertagnolli, E. Electron beam induced deposition of iron nanostructures. *J. Vac. Sci. Technol. B* **2008**, *26*, 939–944.

- (69) Vollnhals, F.; Wintrich, P.; Walz, M.-M.; Steinrück, H.-P.; Marbach, H. Electron beam induced surface activation of ultrathin porphyrin layers on Ag(111). *Langmuir* **2013**, *29*, 12290–12297.
- (70) Martinović, P.; Barnewitz, L.; Rohdenburg, M.; Swiderek, P. 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. Technol. A*. **2023**, *41*, 33207.
- (71) Takeguchi, M.; Shimojo, M.; Mitsuishi, K.; Tanaka, M.; Che, R.; Furuya, K. Fabrication of nanostructures with different iron concentration by electron beam induced deposition with a mixture gas of iron carbonyl and ferrocene, and their magnetic properties. *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 4532–4536.
- (72) Rodríguez, L. A.; Deen, L.; Córdoba, R.; Magén, C.; Snoeck, E.; Koopmans, B.; Teresa, J. M. de. Influence of the shape and surface oxidation in the magnetization reversal of thin iron nanowires grown by focused electron beam induced deposition. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2015**, *6*, 1319–1331.
- (73) Bruk, M. A.; Zhikharev, E. N.; Grigor'ev, E. I.; Spirin, A. V.; Kal'nov, V. A.; Kardash, I. E. Focused electron beam-induced deposition of iron- and carbon-containing nanostructures from triiron dodecacarbonyl vapor. *High Energy Chem.* **2005**, *39*, 65–68.
- (74) Janiak, C.; Meyer, H.-J.; Gudat, D.; Schulzke, C.; Riedel, E. *Riedel Moderne Anorganische Chemie*; De Gruyter, 2023.
- (75) Thorman, R. M.; Kumar T P, R.; Fairbrother, D. H.; Ingólfsson, O. 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.
- (76) Seiler, H. Secondary electron emission in the scanning electron microscope. *J. Appl. Phys.* **1983**, *54*, R1-R18.
- (77) Utke, I.; Moshkalev, S.; Russell, P., Eds. *Nanofabrication using focused ion and electron beams: Principles and applications*; Oxford series on nanomanufacturing; Oxford Univ. Press: Oxford, 2012.
- (78) Arumainayagam, C. R.; Lee, H.-L.; Nelson, R. B.; Haines, D. R.; Gunawardane, R. P. Low-energy electron-induced reactions in condensed matter. *Surf. Sci. Rep.* **2010**, *65*, 1–44.
- (79) Illenberger, E. Electron-attachment reactions in molecular clusters. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1589–1609.

- (80) van Dorp, W. F. Theory: Electron-induced chemistry. *Materials and Processes for Next Generation Lithography 2016*; pp 115–133.
- (81) Böhler, E.; Warneke, J.; Swiderek, P. Control of chemical reactions and synthesis by low-energy electrons. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 9219–9231.
- (82) Linstrom, P., Mallard, W.G. *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database 69* No. 20899; Gaithersburg MD, 2023.
- (83) Yu, K. Y.; McMEnamin, J. C.; Spicer, W. E. UPS measurements of molecular energy level of condensed gases. *Surf. Sci.* **1975**, *50*, 149–156.
- (84) Ingólfsson, O.; Weik, F.; Illenberger, E. The reactivity of slow electrons with molecules at different degrees of aggregation: gas phase, clusters and condensed phase. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1996**, *155*, 1–68.
- (85) Bass, A. D.; Sanche, L. Reactions induced by low energy electrons in cryogenic films (Review). *Low Temperature Physics* **2003**, *29*, 202–214.
- (86) Bald, I.; Langer, J.; Tegeder, P.; Ingólfsson, O. From isolated molecules through clusters and condensates to the building blocks of life. *Int. J. Mass Spectrom.* **2008**, *277*, 4–25.
- (87) Shulenberger, K. E.; Zhu, J. L.; Tran, K.; Abdullahi, S.; Belvin, C.; Lukens, J.; Peeler, Z.; Mullikin, E.; Cumberbatch, H. M.; Huang, J.; *et al.* Electron-Induced Radiolysis of Astrochemically Relevant Ammonia Ices. *ACS Earth Space Chem.* **2019**, *3*, 800–810.
- (88) Schmidt, F.; Swiderek, P.; Bredehöft, J. H. Electron-Induced Processing of Methanol Ice. *ACS Earth Space Chem.* **2021**, *5*, 391–408.
- (89) Weeks, L. D.; Zhu, L. L.; Pellon, M.; Haines, D. R.; Arumainayagam, C. R. Low-Energy Electron-Induced Oligomerization of Condensed Carbon Tetrachloride. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 4815–4822.
- (90) Ipolyi, I.; Burean, E.; Hamann, T.; Cingel, M.; Matejčík, S.; Swiderek, P. Low-energy electron-induced chemistry of condensed-phase hexamethyldisiloxane: Initiating dissociative process and subsequent reactions. *Int. J. Mass Spectrom.* **2009**, *282*, 133–140.
- (91) Matyushov, D. V.; Newton, M. D. Electron-Induced Proton Transfer. *J. Phys. Chem. B* **2021**, *125*, 12264–12273.

- (92) Schmidt, F.; Swiderek, P.; Bredehöft, J. H. Formation of Formic Acid, Formaldehyde, and Carbon Dioxide by Electron-Induced Chemistry in Ices of Water and Carbon Monoxide. *ACS Earth Space Chem.* **2019**, *3*, 1974–1986.
- (93) Warneke, J.; Wang, Z.; Swiderek, P.; Bredehöft, J. H. Electron-induced hydration of an alkene: alternative reaction pathways. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4397–4400.
- (94) Chalabala, J.; Slavíček, P. Nonadiabatic dynamics of floppy hydrogen bonded complexes: the case of the ionized ammonia dimer. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 20422–20432.
- (95) Bass, A. D.; Bredehöft, J. H.; Böhler, E.; Sanche, L.; Swiderek, P. Reactions and anion desorption induced by low-energy electron exposure of condensed acetonitrile. *Eur. Phys. J. D* **2012**, *66*.
- (96) Madey, T. E. Electron- and photon-stimulated desorption: probes of structure and bonding at surfaces. *Science (New York, N.Y.)* **1986**, *234*, 316–322.
- (97) Williams, E. M.; Segovia, J. L. de. Electron stimulated desorption of ions from surfaces: techniques, methodology and some recent findings with water at metals and semiconductors. *Vacuum* **1989**, *39*, 633–642.
- (98) Shivaveni, B.; Ajitha, A.; Uma Maheswara Rao, V. Thermal Desorption Spectroscopy. *WJPPS* **2015**, *4*, 458–475.
- (99) Ipolyi, I.; Michaelis, W.; Swiderek, P. Electron-induced reactions in condensed films of acetonitrile and ethane. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 180–191.
- (100) Burean, E.; Ipolyi, I.; Hamann, T.; Swiderek, P. Thermal desorption spectrometry for identification of products formed by electron-induced reactions. *Int. J. Mass Spectrom.* **2008**, *277*, 215–219.
- (101) Swiderek, P.; Jäggle, C.; Bankmann, D.; Burean, E. Fate of Reactive Intermediates Formed in Acetaldehyde under Exposure to Low-Energy Electrons. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 303–311.
- (102) Matthew, J. Surface analysis by Auger and x-ray photoelectron spectroscopy. D. Briggs and J. T. Grant (eds). IMPublications, Chichester, UK and SurfaceSpectra, Manchester, UK, 2003. 900 pp., ISBN 1-901019-04-7, 900 pp. *Surf. Interface Anal.* **2004**, *36*, 1647.
- (103) Coster, D.; L. Kronig, R. de. New type of auger effect and its influence on the x-ray spectrum. *Physica* **1935**, *2*, 13–24.

- (104) Göpel, W.; Ziegler, C. *Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie*; Vieweg+Teubner Verlag: Wiesbaden, 1994.
- (105) Cumpson, P. J.; Seah, M. P. 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.
- (106) Haas, T. W.; Grant, J. T. Chemical shifts in Auger electron spectroscopy from the initial oxidation of Ta(110). *Phys. Lett. A* **1969**, *30*, 272.
- (107) Haas, T. W.; Grant, J. T. Chemical Effects on the KLL Auger Electron Spectrum from Surface Carbon. *Appl. Phys. Lett.* **1970**, *16*, 172–173.
- (108) Grant, J. T.; Haas, T. W. Identification of the form of carbon at a Si(100) surface using auger electron spectroscopy. *Phys. Lett. A* **1970**, *33*, 386–387.
- (109) Soto, G.; La Cruz, W. de; Fariás, M. XPS, AES, and EELS characterization of nitrogen-containing thin films. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **2004**, *135*, 27–39.
- (110) Noh, J. H.; Stanford, M. G.; Lewis, B. B.; Fowlkes, J. D.; Plank, H.; Rack, P. D. Nanoscale electron beam-induced deposition and purification of ruthenium for extreme ultraviolet lithography mask repair. *Appl. Phys. A* **2014**, *117*, 1705–1713.
- (111) Clemens, A.; Hellberg, L.; Grönbeck, H.; Chakarov, D. Water desorption from nanostructured graphite surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 20456–20462.
- (112) Schmidt, F.; Borrmann, T.; Mues, M. P.; Benter, S.; Swiderek, P.; Bredehöft, J. H. Mechanisms of Electron-Induced Chemistry in Molecular Ices. *Atoms* **2022**, *10*, 25.
- (113) Wallace, W. E. Mass Spectra. In *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database 69*, Eds.; Linstrom, P., Mallard, W.G., Ed.; National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg MD, 2023.
- (114) Hwang, W.; Kim, Y.-K.; Rudd, M. E. New model for electron-impact ionization cross sections of molecules. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 2956–2966.
- (115) Kim, Y. K.; Rudd, M. E. Binary-encounter-dipole model for electron-impact ionization. *Phys. Rev. A* **1994**, *50*, 3954–3967.
- (116) Turchanin, A.; Götzhäuser, A. Carbon nanomembranes from self-assembled monolayers: Functional surfaces without bulk. *Prog. Surf. Sci.* **2012**, *87*, 108–162.
- (117) Tronc, M.; Azria, R.; Arfa, M. B. Differential cross section for H^- and NH_2^- ions in NH_3 . *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **1988**, *21*, 2497–2506.

- (118) Arfa, M. B.; Tronc, M. Lowest energy triplet states of group Vb hydrides: NH_3 (ND_3) and PH_3 . *Chem. Phys.* **1991**, *155*, 143–148.
- (119) Leach, S.; Jochims, H.-W.; Baumgärtel, H. VUV photodissociation of ammonia: a dispersed fluorescence excitation spectral study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 900–911.
- (120) Lias, S. G.; Liebman, J. F. Ion energetics data. In *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database 69*, Eds.; Linstrom, P., Mallard, W.G., Ed.; National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg MD, 2023; p 20899.
- (121) Buttersack, T.; Mason, P. E.; McMullen, R. S.; Martinek, T.; Brezina, K.; Hein, D.; Ali, H.; Kolbeck, C.; Schewe, C.; Malerz, S.; *et al.* Valence and Core-Level X-ray Photoelectron Spectroscopy of a Liquid Ammonia Microjet. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1838–1841.
- (122) Zaera, F. Mechanisms of surface reactions in thin solid film chemical deposition processes. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 3177–3191.
- (123) González-Blanco, O.; Branchadell, V. Density functional study of the Fe–CO bond dissociation energies of $\text{Fe}(\text{CO})_5$. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 778–783.
- (124) Muhammad, S.; Moncho, S.; Li, B.; Kyran, S. J.; Brothers, E. N.; Darensbourg, D. J.; Bengali, A. A. Light-enhanced displacement of methyl acrylate from iron carbonyl: investigation of the reactive intermediate via rapid-scan Fourier transform infrared and computational studies. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 12655–12660.
- (125) Rohdenburg, M.; Martinović, P.; Ahlenhoff, K.; Koch, S.; Emmrich, D.; Götzhäuser, A.; Swiderek, P. Cisplatin as a Potential Platinum Focused Electron Beam Induced Deposition Precursor: NH_3 Ligands Enhance the Electron-Induced Removal of Chlorine. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 21774–21787.
- (126) Öberg, K. I. Photochemistry and Astrochemistry: Photochemical Pathways to Interstellar Complex Organic Molecules. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9631–9663.

9. Anhänge: Publikationen

- Anhang 1:** Surface science studies on electron-induced reactions of NH_3 and their perspectives for enhancing nanofabrication processes
(**Publikation I**)
- Anhang 2:** Towards Improved Humidity Sensing Nanomaterials via Combined Electron and NH_3 Treatment of Carbon-Rich FEBID Deposits
(**Publikation II**)
- Anhang 3:** Electron-induced hydroamination of ethane as compared to ethene: implications for the reaction mechanism
(**Publikation III**)
- Anhang 4:** Electron-induced deposition using $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{MA}$ and $\text{Fe}(\text{CO})_5$ – effect of MA ligand and process conditions
(**Publikation IV**)

Aus Urheberrechtsgründen wird auf ein Abdrucken der enthaltenen Publikationen I-IV verzichtet.
Die Onlineversionen der Artikel sind über die Links auf Seite v zugänglich.