



# **Anorganische Precursor zur Abscheidung und Strukturierung von Gold**

Der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der  
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg  
zur Erlangung des Grades und Titels eines  
**Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)**  
angenommene

## **Dissertation**

von

Frauke Gerlach

geboren am 30. Dezember 1981 in Leer

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 2006 bis Juni 2009 am Institut für Reine und Angewandte Chemie der *Carl von Ossietzky Universität Oldenburg* unter Anleitung von *Herrn Prof. Dr. Mathias S. Wickleder* angefertigt.

Erstgutachter: Prof. Dr. M. S. Wickleder

Zweitgutachter: Prof. Dr. K. Al-Shamery

Tag der Disputation: 26.06.2009

Meiner geliebten Familie

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden Synthesen und Charakterisierungen neuer komplexer Nitratre der Edelmetalle Gold und Palladium vorgestellt. Dabei wird ein besonderer Schwerpunkt auf die Eigenschaften der Verbindungen und ihrem möglichen Precursorpotential gelegt. Durch einen speziell entwickelten Prozess werden die Precursor in einem elektronenstrahlgestützten Depositionsverfahren zersetzt und auf Silicium-Wafern strukturiert abgeschieden.

Durch Umsetzung von Goldhydroxid mit Ammoniumcarbonat in rauchender Salpetersäure wird  $(\text{NH}_4)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  erhalten, das aus  $[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]^-$ -Anionen und  $\text{NH}_4^+$ -Kationen aufgebaut ist. Thermoanalytische Untersuchungen zeigen niedrige Zersetzungstemperaturen und elementares Gold als Zersetzungsrückstand. Versuche, diese Verbindung zur Abscheidung und Strukturierung von Gold einzusetzen wurden durchgeführt, scheiterten aber an der geringen Löslichkeit des Precursors.

Die Oxidation von elementarem Gold mit  $\text{N}_2\text{O}_5$  führt zu Verbindungen der Zusammensetzung  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  und  $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ . In den Kristallstrukturen liegen  $[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]^-$ -Einheiten als Anionen vor und als Kationen fungieren lineare, hantelförmige  $\text{NO}^{2+}$ - und  $\text{NO}^+$ -Ionen. Interessanter Weise zeigen beide Verbindungen ein stark unterschiedliches thermisches Verhalten. Die thermische Analyse der Nitrosyliumverbindung zeigt, dass sie sich in einem Schritt zu elementarem Gold zersetzt, während der Abbau der Nitryliumverbindung in zwei Schritten erfolgt. Lösungen von  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  in  $\text{N}_2\text{O}_5$  können in Form dünner Filme auf Silicium-Wafern aufgebracht werden. Die Beschichtung erfolgt dabei durch ein spin coating-Verfahren. Mittels eines Elektronenstrahls können dann Strukturen aus elementarem Gold geschrieben werden. Der Vorteil der Nitratverbindung, verglichen mit herkömmlich verwendeten Vorläuferverbindungen ist, dass die abgeschiedenen Goldstrukturen chlorid- und kohlenstofffrei sind und keine Kontaminationen enthalten.

Versuche zur Generalisierbarkeit des Einsatzes komplexer Nitrylium- und Nitrosyliumverbindungen zur Strukturierung von Edelmetallen führte zu der Palladiumverbindung  $(\text{NO})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$ . Es bildet sich bei der Reaktion von Palladium mit  $\text{N}_2\text{O}_5$ . In der Verbindung wird das lineare  $\text{NO}^+$ -Ion und die anionische  $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ -Einheit beobachtet. Thermoanalytische Untersuchungen zeigen einen komplexen Abbau der Verbindung zu elementarem Palladium.

## Summary

This thesis deals with the synthesis and characterisation of new complex nitrates of the precious metals gold and palladium. The work focuses mainly on the properties of the compounds and their potential as precursor materials. The nitrates are good candidates to function as precursors for the deposition and structuring of elemental gold by electron beam assisted decomposition.

The reaction of gold hydroxide with ammonium carbonate in fuming nitric acid leads to  $(\text{NH}_4)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ . The crystal structure contains  $[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]^-$  anions and  $\text{NH}_4^+$  ions as cations. Thermal investigations show a low decomposition temperature and elemental gold as the decomposition product. Attempts to use the compound for the structuring of gold failed due to the low solubility and the redox sensitivity of the nitrate.

The reaction of  $\text{N}_2\text{O}_5$  and elemental gold yields the compounds  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  and  $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ . These compounds also exhibit  $[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]^-$  anions and dumbbell shaped  $\text{NO}^{2+}$  and  $\text{NO}^+$  cations. Interestingly, both compounds show a different thermal behaviour. Whereas the thermal decomposition of  $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  follows a one step mechanism, the degradation of  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  occurs in two steps. With respect to the observed mass loss both compounds lead to elemental gold. By means of spin coating techniques, thin precursor films of solutions of  $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  and  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  in  $\text{N}_2\text{O}_5$  are placed on silicon wafers. With the focused electron beam of a scanning electron microscope it is possible to write structures made up of elemental gold. The unique advantage of these nitrates compared to typical precursor compounds is that the gold structures obtained are completely free of highly undesired contaminations like carbon or chlorine.

Attempts to generalise the usage of complex nitrylium and nitrosylium nitrates for the structuring of precious metals led to the palladium compound  $(\text{NO})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$  by the oxidation of elemental palladium with  $\text{N}_2\text{O}_5$ . The crystal structure contains  $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$  anions and linear dumbbell shaped  $\text{NO}^+$  cations. The compound shows a complex thermal degradation and leads to elemental palladium.

<b>I</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>II</b>	<b>Allgemeiner Teil</b> .....	<b>6</b>
	<b>1 Arbeitstechniken</b> .....	<b>6</b>
	1.1 Schutzgas-Handschuhbox .....	6
	1.2 Schlenktechnik.....	7
	<b>2 Röntgendiffraktometrie</b> .....	<b>8</b>
	2.1 Einkristalldiffraktometrie .....	8
	2.2 Pulverdiffraktometrie .....	9
	<b>3 Thermische Analyse</b> .....	<b>10</b>
	3.1 Thermogravimetrische Analyse .....	10
	3.2 Dynamische Differentialkalorimetrie .....	11
	<b>4 Rasterelektronenmikroskopie</b> .....	<b>11</b>
	<b>5 Spektroskopische Methoden</b> .....	<b>12</b>
	5.1 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie.....	12
	5.2 Thermische Desorptionsspektroskopie .....	13
	<b>6 Verwendete Computerprogramme</b> .....	<b>13</b>
	<b>7 Verwendete Geräte und Chemikalien</b> .....	<b>15</b>
	<b>8 Synthese verwendeter Edukte</b> .....	<b>17</b>
	8.1 Goldpulver und Goldrecycling .....	17
	8.2 Rauchende Salpetersäure .....	18
	8.3 Distickstoffpentoxid, $N_2O_5$ .....	19
<b>III</b>	<b>Spezieller Teil</b> .....	<b>20</b>
	<b>1 Distickstoffpentoxid, <math>N_2O_5</math>: Das Anhydrid der Salpetersäure</b> .....	<b>20</b>
	1.1 Allgemeines.....	20
	1.2 Eigenschaften und Kristallstruktur .....	21
	1.3 Zerfallskinetik von $N_2O_5$ .....	23
	1.3.1 Exkurs: Distickstofftetraoxid, $N_2O_4$ .....	24
	1.4 Probleme bei der Synthese von $N_2O_5$ .....	25

<b>2 Tetranitratoaurate als Gold-Precursor .....</b>	<b>27</b>
<b>2.1 Nitratoaurate mit Alkalimetallen, Silber und Ammonium:</b>	
<b>M[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (M = K-Cs, Ag, NH<sub>4</sub>) .....</b>	<b>28</b>
<b>2.1.1 Ammoniumtetranitratoaurat, (NH<sub>4</sub>)[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>].....</b>	<b>29</b>
2.1.1.1 Kristallstruktur und thermischer Abbau von (NH <sub>4</sub> )[Au(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] .....	29
2.1.1.2 Daten aus Einkristalluntersuchungen von (NH <sub>4</sub> )[Au(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] .....	31
<b>2.2 Nittratoaurate mit Nitrosylium- und Nitryliumionen:</b>	
<b>(NO)[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] und (NO<sub>2</sub>)[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] .....</b>	<b>33</b>
<b>2.2.1 Synthese .....</b>	<b>33</b>
<b>2.2.2 Nitrosyliumtetranitratoaurat, (NO)[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>].....</b>	<b>34</b>
2.2.2.1 Kristallstruktur von Nitrosyliumtetranitratoaurat, (NO)[Au(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] .....	34
2.2.2.2 Pulverröntgenographische Untersuchungen an (NO)[Au(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] .....	39
2.2.2.3 Thermischer Abbau von (NO)[Au(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] .....	41
2.2.2.4 Daten aus Einkristalluntersuchungen von (NO)[Au(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] .....	43
<b>2.2.3 Nitryliumtetranitratoaurat, (NO<sub>2</sub>)[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>].....</b>	<b>46</b>
2.2.3.1 Kristallstruktur von Nitryliumtetranitratoaurat, (NO <sub>2</sub> )[Au(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] .....	46
2.2.3.2 Pulverröntgenographische Untersuchungen an (NO <sub>2</sub> )[Au(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] .....	47
2.2.3.3 Thermischer Abbau von (NO <sub>2</sub> )[Au(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] .....	50
2.2.3.4 Elektronenmikroskopische Untersuchungen des Zersetzungsrückstandes von (NO <sub>2</sub> )[Au(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] .....	53
2.2.3.5 Daten aus Einkristalluntersuchungen von (NO <sub>2</sub> )[Au(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] .....	54
<b>2.2.4 Anmerkungen zur Synthese von (NO)[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]         und (NO<sub>2</sub>)[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] .....</b>	<b>56</b>
<b>2.3 Zersetzungsverhalten der Gold-Precursor an         definierten Oberflächen.....</b>	<b>58</b>
<b>2.3.1 Versuche mit (NH<sub>4</sub>)[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>].....</b>	<b>58</b>
<b>2.3.2 Versuche mit (NO)[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] und (NO<sub>2</sub>)[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>].....</b>	<b>59</b>

<b>3</b>	<b>(NO<sub>2</sub>)[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] als Designer-Precursor zum „Schreiben“ von Goldstrukturen .....</b>	<b>63</b>
3.1	Abscheidungsverfahren .....	63
3.1.1	PVD-Verfahren .....	64
3.1.2	CVD-Verfahren .....	64
3.1.3	Belichtungsverfahren – Lithographie .....	66
3.1.3.1	Direkte Lithographie .....	66
3.2	Gold-Nanostrukturierung durch elektronenstrahlinduzierte Abscheidung .....	68
3.2.1	Versuche mit (NH <sub>4</sub> )[Au(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ].....	68
3.2.2	Versuche mit (NO <sub>2</sub> )[Au(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] .....	69
3.2.2.1	Prozessablauf .....	70
<b>4</b>	<b>Versuche zur Übertragung des Konzeptes auf Platinmetalle.....</b>	<b>82</b>
4.1	Dinitrosyliumtetranitratopalladat, (NO) <sub>2</sub> [Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] .....	82
4.1.1	Kristallstruktur von Dinitrosyliumtetranitratopalladat, (NO) <sub>2</sub> [Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ].....	82
4.1.2	Pulverröntgenographische Untersuchungen an (NO) <sub>2</sub> [Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ].....	85
4.1.3	Thermischer Abbau von (NO) <sub>2</sub> [Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ].....	87
4.1.4	Daten aus Einkristalluntersuchungen von (NO) <sub>2</sub> [Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ].....	89
<b>IV</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>92</b>
<b>V</b>	<b>Ausblick .....</b>	<b>96</b>
<b>VI</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>99</b>
<b>VII</b>	<b>Danksagung.....</b>	<b>105</b>

## I Einleitung

Die Entwicklung neuer Materialien ist ein vielschichtiger Prozess, der nur fächerübergreifend realisierbar ist. Die Materialwissenschaft ist eine interdisziplinäre Wissenschaft, die sich auf Fachbereiche wie Chemie, Physik und Ingenieurwesen erstreckt und sich mit dem Entwurf, der Darstellung, Charakterisierung und Verarbeitung von Materialien beschäftigt [1]. Die Synthese und Eigenschaftsbestimmungen neuer chemischer Verbindungen bilden dafür die Basis, daher hat die Wissenschaft Chemie eine zentrale Rolle in dem Entwicklungsprozess. Diese Bedeutung wird beispielsweise in dem Bereich der Goldchemie deutlich.

Gold zählt zusammen mit Silber und Kupfer zu der Gruppe der Münzmetalle und bildet die Gruppe 11 des Periodensystems der Elemente. Die Unterschiede der Metalle in ihrer Reaktivität und Strukturchemie sind innerhalb der Gruppe sehr stark. Während Kupfer als sehr reaktiv gilt, gehen Gold und Silber aufgrund ihrer hohen chemischen Beständigkeit selten Verbindungen mit anderen Elementen ein. Daher gehören die beiden Metalle neben den Platinmetallen (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) zur Gruppe der so genannten Edelmetalle [2]. Aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften und ihrer Beständigkeit gegenüber äußeren Einflüssen finden die Elemente häufig Verwendung, zum Beispiel in der Medizin, Elektronik und Schmuckindustrie. Viele katalytisch bedeutende Prozesse laufen an Oberflächen von Platinmetallen ab, wie etwa die komplexen Redoxreaktionen in einem Autokatalysator. Bis Mitte der 1980er Jahre wurde dagegen der Goldkatalyse kaum Beachtung geschenkt. Erst der Nachweis, dass Gold ausgeprägte katalytische Aktivität zeigt, zum Beispiel bei der Kohlenstoffmonoxid-Oxidation, führte zu einem enormen Aufschwung in der Goldchemie [3-11]. Für eine katalytische Aktivität müssen die benötigten Edelmetalle in eine möglichst oberflächenreiche Form gebracht werden, vorzugsweise durch die Erzeugung von Metallnanopartikeln. Sie entstehen durch die thermische Zersetzung geeigneter Vorläuferverbindungen, so genannten Precursor. Letztere werden auch häufig zur Abscheidung und definierter Strukturierung von Edelmetallen eingesetzt, wobei die Zersetzung auch durch geeignete Strahlung eingeleitet werden kann. Die Metallstrukturen sollten dabei möglichst in kleinen Dimensionen erzeugt werden, damit die Voraussetzung für eine weitere Miniaturisierung elektronischer Bauteile gegeben ist. Die Precursor müssen so „*designed*“ sein, dass diese Bedingung erfüllt wird und sie zudem prozessierbar sind, das heißt, sie müssen einzelne

Verfahrensschritte unverändert überstehen. Es ist daher notwendig, maßgeschneiderte und anforderungsorientierte Precursor, so genannte Designer-Precursor, für die jeweils benötigten Anwendungsgebiete zu entwickeln.

Designer-Precursor sind Verbindungen unterschiedlichster Zusammensetzung, deren gemeinsames Merkmal ist, dass sie als Vorläufersubstanzen für die Synthese bestimmter Materialien eingesetzt werden. Sie müssen vom Aufbau so beschaffen sein, dass sie die Erzeugung der Zielverbindung in Form definierter Strukturen, Zusammensetzungen und Reinheiten ermöglicht.

Zunächst werden anforderungsorientiert potentielle Precursor synthetisiert, anschließend strukturell charakterisiert und auf ihre physikalischen Eigenschaften untersucht. Besonders interessant dabei ist das Zersetzungsverhalten bei thermischer Behandlung und bei Einwirkung von Strahlung. Nachfolgende Untersuchungen sollen darauf abzielen, ob sich der Precursor für die Erzeugung definierter Metallstrukturen eignet. Dabei gibt die Beschaffenheit der erhaltenen Strukturen Auskunft über den Abbauprozess der Verbindung und liefert wichtige Hinweise hinsichtlich der Optimierung ihrer chemischen Zusammensetzung. Unter Berücksichtigung aller Ergebnisse sollte am Ende ein auf die geplante Anwendung maßgeschneiderter Precursor vorliegen. In Abbildung 1 ist ein Schema für die Entwicklung von Designer-Precursor zu sehen.

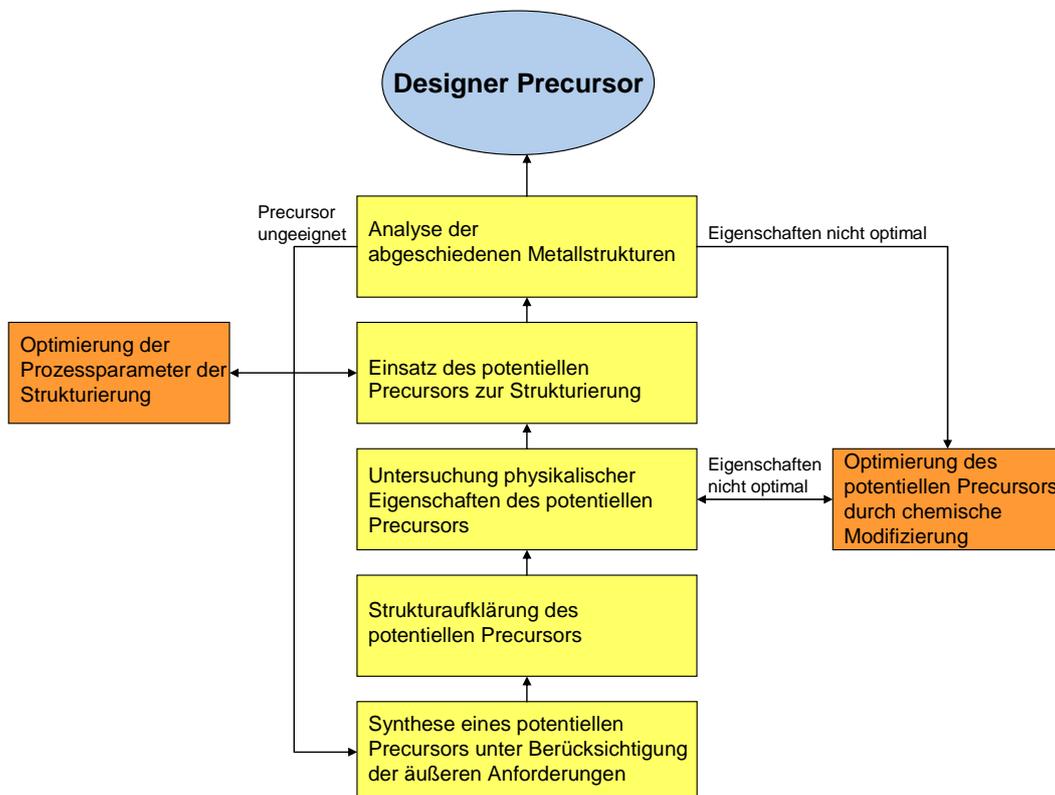


Abb. 1: Schritte zur Entwicklung von Designer-Precursor zur Abscheidung von Metallen

Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung von Designer-Precursor, die eine Abscheidung von elementarem Gold auf eine Oberfläche ermöglichen.

Nicht jede Goldverbindung kann dabei als geeigneter Precursor fungieren, so dass bereits vorab folgende Anforderungen an die Verbindung gestellt werden müssen:

- Da zur Herstellung mikroskopisch kleiner Goldleiterbahnen chemische Ausgangsstoffe verwendet werden, die entweder Kohlenstoff oder Chlor enthalten, sollte der Designer-Precursor diese Elemente nicht enthalten. Während Verunreinigungen durch Kohlenstoff die Leitfähigkeit von Gold reduzieren, kann freigesetztes Chlor Halbleitermaterialien ätzen und somit unter anderem die mechanische Festigkeit beeinflussen.
- Die dargestellten Verbindungen sollten thermisch labil sein und möglichst niedrige Zersetzungstemperaturen haben, damit kein hoher energetischer Aufwand benötigt wird. Eine Zersetzung durch Einsatz eines Elektronenstrahls bietet eine weitere Möglichkeit für einen Abscheidungsprozess.
- Der Precursor sollte sich möglichst ohne Bildung unerwünschter Nebenprodukte zum Metall zersetzen. Optimale Abbauprodukte sind daher leicht flüchtige Abgangsgruppen oder Verbindungen, die sich einfach entfernen lassen.
- Eine weitere wichtige Anforderung an die Prozessierbarkeit ist, dass der Precursor in einem geeigneten Lösungsmittel löslich ist, damit er auf die zu strukturierende Oberfläche aufgetragen werden kann. [12,13]

Zur Abscheidung von Gold werden unterschiedliche Verfahren angewendet, in denen verschiedenste Goldverbindungen eingesetzt werden. Überwiegend kommen dabei metallorganische Verbindungen des ein- und dreiwertigen Goldes, wie zum Beispiel  $\text{Au}(\text{CH}_3)_3\text{PF}_3$ ,  $\text{Au}(\text{CH}_3)_2(\text{acac})$ ,  $\text{CH}_3\text{Au}(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)$  oder ähnliche Derivate zum Einsatz [14]. Besonders auffällig ist, dass kohlenstofffreie Verbindungen bisher kaum Beachtung fanden. Lediglich die Tetrachlorogoldsäure, „ $\text{HAuCl}_4$ “ und einige ihrer Salze und  $\text{AuClPF}_3$  werden eingesetzt sowie  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$  und gelegentlich  $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]$  zur elektrochemischen Abscheidung [15-17].

Geeignete Verbindungen zur Abscheidung kohlenstofffreier Goldpartikel und -schichten stellen Goldverbindungen mit komplexen Oxo-Anionen dar, da sie hinreichend tiefe Zersetzungspunkte und oft flüchtige Zersetzungsprodukte mit sich bringen. Trotz dieser Eigenschaften ist die Substanzklasse bisher nur unzureichend untersucht worden. Die ersten Goldverbindungen mit komplexen Oxo-Anionen konnten von *Mitscherlich* und *Lenher* synthetisiert werden. Sie gewannen „Goldseleate“ durch Reaktion von Gold mit konzentrierter Selensäure [18,19]. *Coldwell* und *Eddy* setzten Untersuchungen an den Produkten dieser Reaktion fort und zeigten, dass sich die Substanz zur Färbung von Gläsern eignet [20]. Die röntgenographischen Strukturuntersuchungen von *Jones et al.* belegten, dass es sich bei den synthetisierten Produkten nicht um Selenate, sondern um Selenite des Goldes handelte [21-23]. Die ersten „wahren“ Selenate des Goldes mit der Zusammensetzung  $\text{MAu}(\text{SeO}_4)$  wurden erst 1994 durch Umsetzung von Goldhydroxid mit Selensäure und Alkalimetallselenaten erhalten [24].

Sulfate und Nitrate des Goldes wurden dagegen schon 1883 erstmals beschrieben [25]. *Donova* und *Šiftar* synthetisierten die Verbindungen  $\text{M}[\text{Au}(\text{SO}_4)_2]$  ( $\text{M} = \text{K-Cs}$ ) und untersuchten den thermischen Abbau [26]. Im Rahmen von Arbeiten der AG Wickleder konnte das erste binäre Gold(II)-sulfat mit dem hantelförmigen  $\text{Au}_2^{4+}$ -Ion identifiziert und strukturell charakterisiert werden [27]. Auch die Kristallstrukturen der ternären Goldsulfate  $\text{M}[\text{Au}(\text{SO}_4)_2]$  ( $\text{M} = \text{Na-Cs}$ ) wurden ermittelt [28,29].

*Addison et al.* führten spektroskopische Untersuchungen an den Tetranitratoauraten  $\text{M}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  ( $\text{M} = \text{Na, Cs, NO, NO}_2$ ) durch [30]. Strukturell charakterisiert wurde jedoch nur  $\text{K}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  [31]. Umfassende Strukturuntersuchungen an den Verbindungen des Typs  $\text{M}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  stammen aus dem Jahr 2003 aus der AG Wickleder [32,33]. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Zahl an vollständig charakterisierten Goldverbindungen bisher gering ist und die thermoanalytische Charakterisierung noch weitestgehend aussteht.

Im Hinblick auf die Hauptanforderungen an geeignete Gold-Precursor, niedrige Zersetzungstemperaturen und gasförmige Abbauprodukte, wurde in dieser Arbeit ein besonderes Augenmerk auf die Nitrate des Goldes gelegt. Hierbei wurden verschiedene Tetranitratoaurate synthetisiert und charakterisiert. Als besonders interessanter Weg Goldnitrate darzustellen, erwies sich die Umsetzung von elementarem Gold mit Distickstoffpentoxid [13,34]. Vorteil dieser Methode ist, dass mit elementarem Gold und leicht zugänglichem  $\text{N}_2\text{O}_5$  zwei sehr reine Edukte zur

Verfügung stehen, die zu sehr sauberen Nitraten führen. Eine detaillierte Analyse des thermischen Abbaus der Verbindungen lässt auf einen möglichen Einsatz der neuen Precursor in Verfahren zur Strukturierung von Oberflächen schließen. Dieser Ansatz wurde im Rahmen dieser Arbeit innerhalb eines interdisziplinären Forschungsprojektes zwischen Anorganischer und Physikalischer Chemie und der Technischen Informatik – Mikrorobotik und Regelungstechnik an der Universität Oldenburg weiter verfolgt. Dabei gelang es, einen Designer-Precursor zu entwickeln, der eine Abscheidung von elementarem Gold auf unterschiedlichen Oberflächen ermöglicht.

Die vorliegende Arbeit ist in drei Teile gegliedert. Der erste Bereich gibt einen kurzen Überblick über verwendete Analyse- und Arbeitsmethoden. Im zweiten Teil, dem Hauptteil, werden die Synthese und Charakterisierung sowie die thermischen Eigenschaften der Verbindungen beschrieben. Anschließend erfolgen die Anwendung des elektronenstrahlgestützten Schreibens mittels der synthetisierten Designer-Precursor und die Untersuchung des Verhaltens der Verbindungen an der Oberfläche. Des Weiteren wird ein neuer möglicher Designer-Precursor, eine Palladiumverbindung, vorgestellt. Im dritten Teil werden die Ergebnisse zusammengefasst und ein Ausblick gegeben.

## II Allgemeiner Teil

### 1 Arbeitstechniken

#### 1.1 Schutzgas-Handschuhbox

Die Handschuhbox ermöglicht das Arbeiten mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen unter Schutzgas.

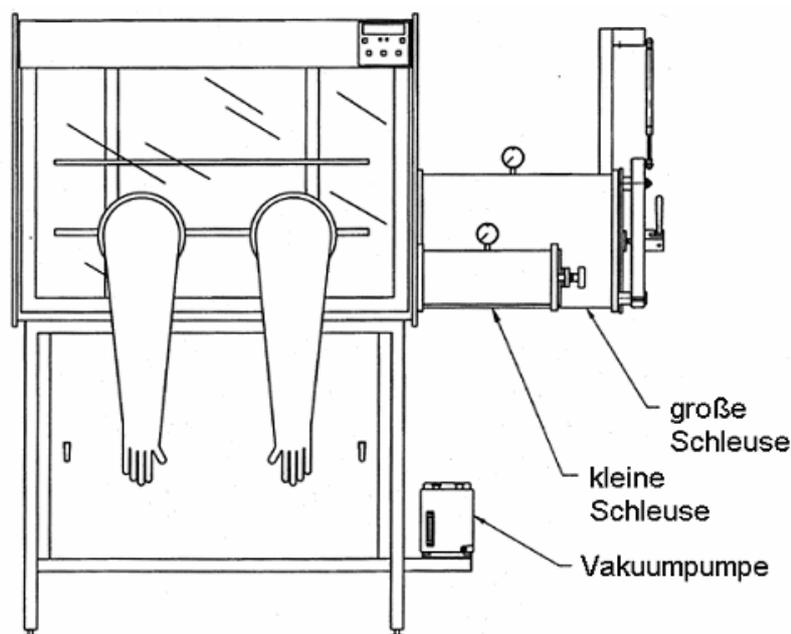


Abb. 2: Schematischer Aufbau einer Schutzgas-Handschuhbox [35]

Bei der Handschuhbox handelt es sich um ein gasdichtes Metallgehäuse mit einer Frontscheibe aus Plexiglas. In dieser Frontscheibe befinden sich zwei armlange Gummihandschuhe, mit denen innerhalb der Box gearbeitet werden kann. Die Box ist mit einer Analysenwaage und einem Polarisationsmikroskop ausgestattet. Reagenzien und Werkzeuge werden durch ein seitlich angeschlossenes Schleusensystem in die Box eingebracht. Die Atmosphäre in der Box besteht aus Stickstoff, welcher laufend durch eine Umwälz- und Reinigungsanlage von Sauerstoff und Wasser befreit wird. Die Abbildung 2 zeigt den schematischen Aufbau der Handschuhbox, die im Rahmen dieser Arbeit Anwendung fand.

## 1.2. Schlenktechnik

Eine Alternative zum Arbeiten mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen bietet die so genannte Schlenktechnik. Im Gegensatz zu den herkömmlichen Glasgeräten besitzen die Schlenkgeräte mindestens einen zusätzlichen Glashahn. Dadurch kann das Gerät zum einen mit Hilfe einer Vakuumpumpe evakuiert werden und zum anderen mit Schutzgas gefüllt oder gespült werden. Die Schlenkgeräte können problemlos mit normalen Glasgeräten kombiniert werden.

In dieser Arbeit wurden für die Synthesen zudem eigens konstruierte Glasampullen mit Hahn und Schliff verwendet, die das Arbeiten unter Schutzgas möglich machen. Während die üblich verwendeten Glasampullen immer in ein Quickfit eingespannt werden müssen, um an der Vakuumpumpe evakuiert zu werden, können die hier angefertigten Ampullen direkt an der Pumpe evakuiert werden (Abb. 3). Ein weiterer großer Vorteil dieser Konstruktion ist, dass die Gefahr einer Kontamination der Probe mit Kunststoffteilen von Dichtungen vermieden werden kann.



Abb. 3: Glasampulle mit Quickfit (links), Glasampulle mit Hahn und Schliff (Mitte), Glasampulle an der Abschmelzapparatur

Die mit einem Erdgas-Sauerstoff-Brenner abgeschmolzenen Ampullen werden dann in einen programmierbaren Röhrenofen oder Blockthermostaten gebracht, in dem sie ein reguliertes Temperaturprogramm durchlaufen (Abb. 4).



Abb. 4: Röhrenofen (links) und Blockthermostat (rechts)

## 2 Röntgendiffraktometrie

### 2.1 Einkristalldiffraktometrie [36,37]

Mit Hilfe des „*Imaging Plate Diffraction System (IPDS)*“ können röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen durchgeführt werden. Zunächst wird unter polarisiertem Licht ein Einkristall ausgesucht und in perfluoriertes Inertöl überführt. Der präparierte Kristall wird mit einem Tropfen dieses Öls an der Spitze eines Glasfadens fixiert und damit auf einem Goniometerkopf befestigt. Der Öltropfen kühlt in einem kalten  $N_2$ -Strom auf dem Diffraktometer ab, wodurch das Öl aushärtet und den Kristall fixiert. Die am Einkristall gebeugte Strahlung wird mit Hilfe eines so genannten Flächendetektors registriert, wobei jeweils ganze Schichten des reziproken Gitters gleichzeitig abgebildet werden. Der Detektor besteht aus einer Bildplatte, deren Oberfläche mit einer  $Eu^{2+}$ -dotierten Schicht aus BaBrF belegt ist. Wenn ein Kristall durch fokussierte  $Mo-K_{\alpha}$ -Strahlung belichtet wird, werden die Informationen über die gebeugten Röntgenquanten durch so genannte Elektron-Loch-Paare (Excitonen) gespeichert. Die Excitonen entstehen durch die strahlungsinduzierte Oxidation von  $Eu^{2+}$  zu  $Eu^{3+}$ . Die Informationen auf der Bildplatte werden durch Laser-Bestrahlung ausgelesen, wobei durch die Rekombination der Paare Photonen im blaugrünen Wellenlängenbereich emittiert werden. Mit einer Photozelle wird die Intensität der Strahlung gemessen, die Reflexintensität wird angezeigt und von einem Computer gespeichert. Nach Belichtung mit starkem weißen Licht ist die Bildplatte gelöscht, der Kristall wird um einen bestimmten Winkel gedreht und die Messung erfolgt erneut.



Abb. 5: Imaging Plate Diffraction System (Fa. STOE & Cie)

## 2.2 Pulverdiffraktometrie [37]

Bei der Pulverdiffraktometrie werden fein kristalline Pulver mittels monochromatischer Röntgenstrahlung untersucht. Der Röntgenstrahl wird dabei an allen Netzebenen gebeugt, die die Braggsche Gleichung erfüllen. Durch die große Anzahl der Kristallite im Pulver sind viele Netzebenen unterschiedlicher Orientierung vorhanden, so dass statistisch gesehen für jede Netzebene die Reflexionsbedingung erfüllt ist.

Für eine Pulveraufnahme muss die Probe vorher gründlich verrieben werden. Sie kann dann entweder auf einen Flächenträger aufgebracht oder, bei luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen, in einer dünnen Glaskapillare eingeschmolzen werden. Die Reflexe werden mithilfe eines Zählrohres detektiert, wobei sich die Probe im Zentrum des Messkreises befindet. Durch Rotation der Probe um die eigene Achse nimmt sie verschiedene Winkel zum einfallenden Röntgenstrahl ein. Während der Messung bewegt sich das Zählrohr mit doppelter Winkelgeschwindigkeit um die rotierende Probe und registriert die Reflexintensitäten. In einem Pulverdiffraktogramm sind daher die Reflexintensitäten gegen den Beugungswinkel  $2\theta$  aufgetragen.

Die Methode der Pulverdiffraktometrie wird verwendet, um Aussagen über die Zusammensetzung eines Gemenges und damit eine mögliche Phasenreinheit zu treffen. Außerdem ist es möglich, eine Strukturbestimmung aus Pulverdaten für einfache, hochsymmetrische Kristalle durchzuführen. Allerdings steigt mit abnehmender Symmetrie die Reflexanzahl, wodurch eine Indizierung erschwert wird. Jedes kristalline Pulver zeigt ein charakteristisches Diffraktogramm und kann mit simulierten Pulverdiffraktogrammen aus Datenbanken verglichen werden. In Abbildung 6 ist ein solches Pulverdiffraktometer zu sehen.

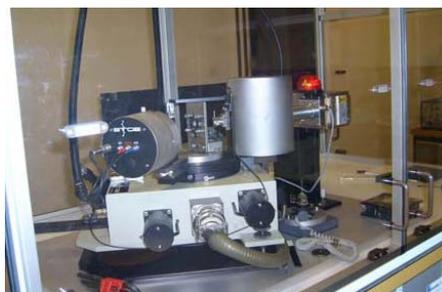


Abb. 6: Pulverdiffraktometer

### 3 Thermische Analyse

#### 3.1 Thermogravimetrische Analyse [38]

Die Thermische Analyse umfasst eine Vielzahl von Messmethoden, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz, eines Substanzgemisches und/oder von Reaktionsgemischen als Funktion der Temperatur oder Zeit gemessen werden, wobei die Probe einem geregelten Temperaturprogramm unterworfen wird.

Die Methoden der Thermischen Analyse lassen sich in zwei Bereiche einteilen: Bei der Differenzthermoanalyse (DTA) erfolgt die kontinuierliche Messung einer lokalen Temperaturdifferenz zwischen der zu untersuchenden Probe und einer inerten Referenzsubstanz. Die Thermogravimetrie (TG) charakterisiert die Masseänderung einer Probe, die einer bestimmten Aufheiz- oder Abkühlrate unterworfen wird.

Die Simultane Thermische Analyse (STA) ist eine Kombination aus Differenzthermoanalyse und Thermischer Analyse. Sie erlaubt die gleichzeitige Messung von Temperatureffekten und Masseänderungen und gibt Hinweise auf die Art der in der Probe auftretenden Reaktion. Neben der standardmäßigen DTA gibt es Messgeräte, die ohne Referenztiegel auskommen. Hier wird als DTA-Signal die Temperaturdifferenz zwischen der Proben temperatur (Ist-Temperatur) und der Ofentemperatur (Soll-Temperatur) gemessen. Dies wird auch als SDTA bezeichnet (Abb. 7). Bei der Messung werden 5-25 mg einer Probe in einen Korundtiegel gefüllt und auf den Wägearm der Apparatur gesetzt. Eine luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanz kann unter einem Schutzgasstrom gemessen werden.



Abb. 7: SDTA/TG-Apparatur

### 3.2 Dynamische Differentialkalorimetrie [39]

Bei der Wärmestrom-Differentialkalorimetrie wird die Enthalpieänderung einer Probe im Vergleich zu einer Referenzsubstanz gemessen.

Es werden 5-25 mg einer Probe in einen Korundtiegel eingewogen. Dieser Tiegel wird neben einen leeren Referenztiegel auf eine wärmeleitende Scheibe in den Ofen gestellt. Wird der Ofen erhitzt, fließt die Wärme durch die Probe und die Referenzprobe in die Scheibe und wird mithilfe eines Temperaturfühlers gemessen. Eine Veränderung der Probe während der Messung erzeugt eine Differenz im Wärmestrom, was auf eine Phasenumwandlung schließen lässt.



Abb. 8: DSC-Apparatur

## 4 Rasterelektronenmikroskopie [38,40]

Die Rasterelektronenmikroskopie deckt den hohen Vergrößerungsbereich ab und ergänzt somit die optische Mikroskopie in den Bereichen Topographie-, Textur- und Oberflächenuntersuchungen an Massivmaterial und Pulver. Beim Rasterelektronenmikroskop (REM) wird eine Oberfläche mit einem scharf fokussierten Elektronenstrahl zeilenförmig abgerastert. Mit einem „Auffänger“ werden die Elektronen aufgesammelt, die bei diesem Vorgang aus dem Objekt ausgelöst werden. Der Elektronenstrom dieser Sekundärelektronen steuert die Intensität des Elektronenstrahls eines Fernsehmonitors, so dass auf dem Monitor ein vergrößertes Abbild der Oberfläche entsteht. REM-Bilder zeichnen sich durch besondere Tiefenschärfe und Plastizität der Bereiche zwischen 10 nm und 100  $\mu\text{m}$  aus. Durch den Elektronenstrahl des Gerätes werden nicht nur Elektronen aus der Oberfläche ausgelöst, sondern auch Röntgenstrahlung. Diese wird bei der energiedispersiven Röntgenspektroskopie benötigt, so dass meist eine Kombination von REM- und EDX-Messungen betrieben wird. Bei letzterer wird der Elektronenstrahl der REM-Messung

dazu benutzt, die Probe zur Emission von charakteristischen Röntgenstrahlen anzuregen. Diese werden von einem seitlich angebrachten Detektor erfasst, der die Energie jedes eintreffenden Röntgenphotons misst. Der Vorteil der Kombination dieser Methoden ist, dass sie Auskunft über die in der Probe vorhandenen Elemente und die örtliche Verteilung der Elementarzusammensetzung gibt.



Abb. 9: Rasterelektronenmikroskop und EDX-Gerät

## 5 Spektroskopische Methoden

### 5.1 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie [41,42]

Die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) ist eine häufig eingesetzte Methode, um die elektronischen Eigenschaften und chemische Zusammensetzung einer Oberfläche zu analysieren.

Die zu untersuchenden Substanzen sollten vorher auf Verträglichkeit mit Ultrahochvakuum (UHV)-Bedingungen und auf Stabilität gegenüber der anregenden Röntgenstrahlung geprüft werden. Das Prinzip dieser Spektroskopiemethode beruht auf dem Photoeffekt. Ein Molekül wird einer definierten Energie hochfrequenter Strahlung ausgesetzt, so dass ein Elektron aus seinem Orbital herausgelöst wird. Während Elektronen aus Orbitalen mit hoher Ionisierungsenergie mit geringer kinetischer Energie entweichen, entfernt sich ein Elektron aus einem Orbital mit niedriger Ionisierungsenergie mit großer Geschwindigkeit. Die kinetischen Energien der emittierten Photoelektronen können gemessen werden. Anhand der Stärke des elektrischen Feldes kann die Geschwindigkeit der Photoelektronen bestimmt werden, da dieses die Elektronen so weit ablenkt, dass sie auf den Detektor treffen.

Nach einer Analyse von Proben mit XPS-Messungen können Aussagen über die Elementzusammensetzung der Oberfläche und über den chemischen Bindungszustand getroffen werden.



Abb. 10: UHV-Apparatur mit XPS

## 5.2 Thermische Desorptionsspektroskopie [42,43]

Mit der Thermischen Desorptionsspektroskopie (TDS) können Bindungsenergien von Adsorbaten auf der Oberfläche untersucht werden. Dabei wird eine bestimmte Gasdosis in die Vakuumkammer eingelassen, so dass es zu einer Adsorption kommen kann.

Die Oberfläche wird bei voller Pumpenleistung mit einer konstanten Heizrate erhitzt. Ein Quadrupol-Massenspektrometer nimmt den Druck in der Vakuumapparatur über die steigende Temperatur auf. Bei einer bestimmten Temperatur steigt der Partialdruck deutlich an und fällt anschließend wieder ab. Diese thermische Energie reicht aus, die Teilchen vollständig von der Oberfläche zu desorbieren. Aus den erhaltenen Spektren lassen sich Informationen über die Bindung des entsprechenden Adsorbats mit dem Substrat gewinnen, außerdem können Aussagen über die Reinheit der Oberfläche getroffen werden.

## 6 Verwendete Computerprogramme

STOE X-RED [44]

Programm zur Datenreduktion einschließlich Absorptionskorrektur.

SHELXS-86/-97 [45]

Programm zur Berechnung eines Strukturvorschlages aus Einkristalldiffraktometerdaten unter Verwendung von Direkten Methoden oder Pattersonmethoden.

## SHELXL-93/-97 [46]

Programm zur Strukturverfeinerung durch Differenz-Fourier-Synthesen, „*least-squares*“-Berechnungen und Wichtungsfunktion mit Darstellung von Bindungslängen und –winkeln.

## STOE X-SHAPE [47]

Programm zur Optimierung der Gestalt von Einkristallen zur anschließenden numerischen Absorptionskorrektur.

## DIAMOND 3.1 [48]

Visualisierungsprogramm für Kristallstrukturen.

## PLATON [49]

Kristallographie-Tool zur Untersuchung von Symmetrie in Kristallstrukturen und zur Darstellung von Differenzfourierkarten.

## STOE WIN X-POW [50]

Programm zur graphischen Darstellung und Auswertung von Pulverdiffraktogrammen.

METTLER TOLEDO STAR<sup>e</sup> Software 8.1 [51]

Programmpaket zur Steuerung von DTA/TGA-Geräten und zur Auswertung und graphischen Darstellung von Daten aus der thermischen Analyse.

## ORIGIN 4.0 [52]

Graphisches Auswertungsprogramm zur Bearbeitung von Pulverdiffraktogrammen und Daten aus der thermischen Analyse.

## C-DESIGN 3.0f [53]

Chemisches Zeichenprogramm; Darstellung von Reaktionsapparaturen.

## CHEMDRAW ULTRA 10.0 [54]

Graphisches Programm zur Darstellung chemischer Formeln.

## NETZSCH INSTRUMENTAL SOFTWARE 3.5 [55]

Programmpaket zur Steuerung von DSC-Geräten und zur Auswertung und graphischen Darstellung von Daten aus der Differentialkalorimetrie.

## SPECTRA 8.0-A-1 [56]

Programm zur graphischen Darstellung und Auswertung von XPS-Spektren.

## 7 Verwendete Geräte und Chemikalien

Tab. 1: Verwendete Geräte

Bezeichnung	Typ	Herkunft
Image-Plate-Diffraction System	IPDS I	Stoe & Cie, Darmstadt, Deutschland
Pulverdiffraktometer	STADI P	Stoe & Cie, Darmstadt, Deutschland
Polarisationsmikroskop	KL 1500	Schott, Mainz, Deutschland
Stickstoff-Handschuhbox	Unilab	Braun, Garching, Deutschland
SDTA / DTA / TG	TGA/SDTA 851 <sup>e</sup>	Mettler-Toledo GmbH, Schwerzenbach, Schweiz
Rasterelektronenmikroskop	FEI Quanta 600	FEI Company, Oregon, USA
REM mit EDX-Spektrometer	XL 40	Philips, Eindhoven, Niederlande
Blockthermostat	Gefran 800 P	Liebisch, Bielefeld, Deutschland
Röhrenofen		Eigenkonstruktion
Röntgen-Photoelektronen-Spektroskop, Analyzer, Detektor	SPECS XR-50 Leybold-Heraeus- EA 10	SPECS GmbH, Berlin, Deutschland
Massenspektrometer	QMS/QMA-200	Pfeiffer Vacuum GmbH, Asslar, Deutschland
DSC	DSC 204 Phoenix™	Netzsch, Nottuln, Deutschland
Ozonisator	OZ 502	Fischer Labortechnik, Frankfurt am Main, Deutschland
Glasampullen	Duran®Glas	Lenz Laborglas GmbH & Co KG, Wertheim, Deutschland

Tab. 2: Verwendete Chemikalien

Bezeichnung	Reinheit	Herkunft
Goldmetall	99,99%	W. C. Heraeus GmbH, Hanau, Deutschland
Palladiummetall	99,99%	W. C. Heraeus GmbH, Hanau, Deutschland
Goldhydroxid		eigene Darstellung
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	p.a.	Merck, Darmstadt, Deutschland
NaOH	$\geq 98\%$	Sigma-Aldrich Chemie, Steinheim, Deutschland
$\text{H}_2\text{SO}_4$	97% p.a.	J. T. Baker, Deventer, Niederlande
HCl	37% p.a.	Carl Roth, Karlsruhe, Deutschland
$\text{HNO}_3$	65% p.a.	J. T. Baker, Deventer, Niederlande
$\text{HNO}_3$ (rauchend)	99,5 %	J. T. Baker, Deventer, Niederlande
Ethanol	p.a.	Carl Roth, Karlsruhe, Deutschland
Diethylether	p.a.	Carl Roth, Karlsruhe, Deutschland
Schwefeldioxid		Air Liquide, Krefeld, Deutschland
Diphosphorpentoxid	98,5%	Merck, Darmstadt, Deutschland

## 8. Synthese verwendeter Edukte

### 8.1 Goldpulver und Goldrecycling

Die experimentelle Arbeit mit Gold wird erleichtert, wenn es in Pulverform eingesetzt wird. Falls kein Goldpulver vorhanden ist, kann dieses aus gesammelten Rückständen von Gold und Goldverbindungen hergestellt werden.

Zunächst werden 200 ml Lösung der Rückstände der Goldverbindungen in 350 ml Königswasser gelöst und bei 200-300 °C aufgeköcht. Die Lösung wird auf ein kleineres Volumen (80 ml) konzentriert. Es werden dann 60 ml konzentrierte Salzsäure zugegeben und erneut eingeeengt. Dieser Vorgang wird zwei- bis dreimal wiederholt, danach soll die Lösung abkühlen. Die kalte Lösung wird mit destilliertem Wasser (1:2) verdünnt, in einen Scheidetrichter überführt und kräftig geschüttelt. Zu dieser wird  $\frac{1}{3}$  Diethylether vom Gesamtvolumen gegeben, auch dieser Vorgang muss mehrmals wiederholt werden. Es sollten nun zwei Phasen vorliegen, eine wässrige Phase, die nach den Vorgängen farblos ist und die Etherphase, die orange ist. Die Etherphasen der Extraktionen werden miteinander vereinigt und das halbe Volumen an Wasser wird hinzugegeben. Am Rotationsverdampfer wird der Ether abdestilliert, so dass am Ende nur noch eine Phase vorhanden ist. In den Rundkolben mit der Lösung wird ein Schlauch mit einer Pasteur-Pipette gehängt. Unter stetem Rühren wird langsam  $\text{SO}_2$  in die Lösung eingeleitet. Anschließend wird die Lösung eine weitere Stunde gerührt. Das Schwefeldioxid reduziert das Gold und nach einiger Zeit wird die Flüssigkeit bräunlich und es fällt ein brauner Niederschlag aus. Diese wird nun stehen gelassen, so dass sich das Pulver absetzen kann. Die Flüssigkeit sollte nach ca. 10 min farblos sein. Danach wird erneut zu der Lösung Schwefeldioxid eingeleitet, um auch letztes Gold zu reduzieren. Das Goldpulver wird mit einem Büchnertrichter abgesaugt, dann in konzentrierter Schwefelsäure erhitzt und bei 200 °C aufgeköcht. Die Schwefelsäure wird abfiltriert, das Goldpulver mit Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 100 °C getrocknet. Das so gewonnene Goldpulver kann für weitere Versuche verwendet werden.



Abb. 11: Gold in Form von „Nuggets“  
und Pulver

## 8.2 Rauchende Salpetersäure [57]

Die Darstellung von rauchender Salpetersäure erfolgt über die Reaktion von konzentrierter Schwefelsäure mit konzentrierter Salpetersäure. Es wird eine Destillationsapparatur gemäß Abbildung 12 aufgebaut. Der Rundkolben, in dem sich jeweils das gleiche Volumen von beiden Säuren befindetet, wird auf 120 °C erhitzt. Die Lösung verfärbt sich nach mehreren Stunden leicht gelblich und es steigt ein rot-oranges Gas auf. An der Destillationsbrücke, die mit kaltem Wasser umspült wird, setzt sich eine rot-orange Flüssigkeit ab, die in dem kleineren Reaktionskolben gesammelt wird. Das Volumen des Destillats beträgt am Ende der Reaktion etwas weniger als die Hälfte der eingesetzten Salpetersäure.

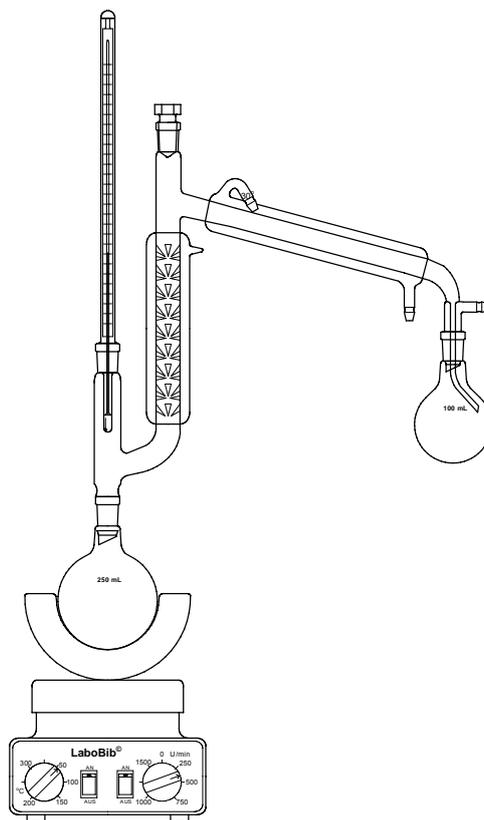


Abb. 12: Schematischer Aufbau der Apparatur zur Synthese von rauchender Salpetersäure

### 8.3 Distickstoffpentoxid, $N_2O_5$ [58,59]

Ein 500 ml-Dreihalskolben wird gemäß Abbildung 13 mit einer Destillierbrücke, einem Tropftrichter mit Druckausgleich und einem Schlauch verbunden. Als Schliff Fett wird PTFE-Paste verwendet, welches ein sehr reaktionsträges Polymer ist.

Mit Hilfe eines Ozonisators wird für die Reaktion Ozon hergestellt, dem ca. 3% Sauerstoff zugesetzt sind. Das Ozon/Sauerstoff-Gemisch wird zunächst mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet und anschließend durch die gesamte Versuchsanordnung geleitet. Die Destillierbrücke wird mit einem 250 ml-Zweihalskolben verbunden, welcher mit einer Ethanol/Stickstoff-Kältemischung ( $-80\text{ }^\circ\text{C}$ ) gekühlt wird.

In den Dreihalskolben werden 60 g Phosphorpentoxid gegeben. Die Apparatur wird zunächst evakuiert und anschließend mit Schutzgas gespült. Der Tropftrichter wird mit 40 ml rauchender Salpetersäure im Schutzgasgegenstrom gefüllt. Die Salpetersäure wird nun langsam ( $2\text{ ml/min}$ ) auf das  $P_4O_{10}$  getropft, wobei eine starke Gasentwicklung zu beobachten ist. Nach Zugabe der Säure wird das Reaktionsgemisch im Ölbad auf  $60\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt, damit es zu einer nahezu vollständigen Reaktion des Phosphorpentoxids mit  $HNO_3$  kommt. Durch die Kühlung der Kältemischung kondensiert das durch  $N_2O_4$  verunreinigte  $N_2O_5$  in den Zweihalskolben. Das synthetisierte Distickstoffpentoxid kann direkt in einer weiteren Reaktion umgesetzt oder bei  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  im Kühlschrank aufbewahrt werden.

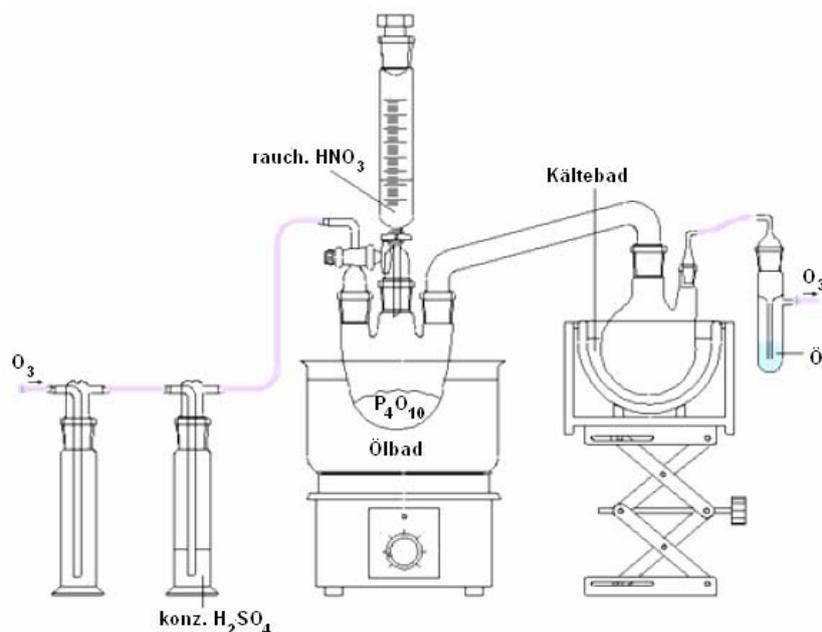


Abb. 13: Schematischer Aufbau der Apparatur zur Synthese von  $N_2O_5$

## III Spezieller Teil

### 1 Distickstoffpentoxid, $N_2O_5$ : Das Anhydrid der Salpetersäure

#### 1.1 Allgemeines

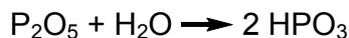
Bereits Mitte des 19. Jahrhunderts befassten sich französische Chemiker mit der Darstellung des Salpetersäureanhydrids. *Deville* [60], *Odet* und *Vignon* [61] konnten durch die Reaktion von Chlor mit trockenem Silbernitrat und der Reaktion von Chlorsalpetersäure mit salpetersauren Metallsalzen das Anhydrid der Salpetersäure synthetisieren. 1872 gelang *Weber* [62] erstmals die Darstellung von Distickstoffpentoxid aus dem Salpetersäurehydrat mittels wasserentziehender Reagenzien. Er erhielt aus einer orangen Mutterlauge gelblich gefärbte Kristalle, welche in der Kälte nahezu farblos waren. Zudem konnte er Aussagen über einige charakteristische physikalische und chemische Eigenschaften, wie zum Beispiel die Handhabung, Volatilität, Schmelzpunkt, Reaktivität und Zersetzung treffen. *Helbig* konnte beobachten, dass sich  $NO_2$  durch Zugabe von Ozon spontan entfärbt und zu  $N_2O_5$  oxidiert wird [63]. Daraufhin setzte sich die Methode der Gewinnung von Distickstoffpentoxid über die Entwässerung von konzentrierter Salpetersäure mit Diphosphorpentoxid [59,64-67] oder der Oxidation von  $N_2O_4$  mit Ozon [63,68] durch. *Berl* und *Saenger* untersuchten das System  $N_2O_5$ – $HNO_3$  und analysierten dessen chemische Zusammensetzung, die physikalischen Eigenschaften und das Korrosionsverhalten gegenüber Metallen [64]. Erste Ergebnisse über die Sublimationsdruckkurve von  $N_2O_5$  brachten Experimente von *Russ* und *Pokorny* [59]. Weitere Untersuchungen an der Verbindung im Hinblick auf den Dampfdruck führten *Daniels* und *Bright* [65] fort. Eine vollständige Strukturaufklärung von  $N_2O_5$  anhand von Einkristalldaten gelang erst 1950 durch *Grison et al.* [69].

## 1.2 Eigenschaften und Kristallstruktur

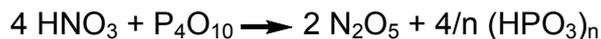
Distickstoffpentoxid wird durch Entwässerung von Salpetersäure mit  $P_4O_{10}$ , siehe Methode 8.3 Allgemeiner Teil, synthetisiert.



Als Nebenprodukt entsteht Polyphosphorsäure,  $(\text{HPO}_3)_n$ :



Die Gesamtreaktion lässt sich wie folgt formulieren:



Distickstoffpentoxid bildet farblose, an der Luft zerfließende Kristalle, die bei  $32,4^\circ\text{C}$  sublimieren und unter Druck bei  $41^\circ\text{C}$  schmelzen.  $\text{N}_2\text{O}_5$  ist ein sehr starkes Oxidationsmittel. Die Verbindung ist äußerst unbeständig und kann bei schnellem Erhitzen oder bereits bei Zimmertemperatur ohne erkennbaren äußeren Anlass explosionsartig zerfallen:



Das Anhydrid der Salpetersäure kann ionogen oder als Molekül vorliegen. Im gasförmigen Zustand und in  $\text{CCl}_4$ -Lösungen lässt sich eine kovalente (gewinkelte) Struktur vorfinden, wie in Abbildung 14 (a) zu sehen ist. Der Stickstoff-Sauerstoff-Abstand in den  $\text{NO}_2$ -Gruppen beträgt  $119 \text{ pm}$  und im mittleren Teil  $150 \text{ pm}$ ; die Winkelsummen der Bindungen betragen  $\angle \text{NON} = 114^\circ$  und  $\angle \text{ONO} = 133^\circ$ .

Festes  $\text{N}_2\text{O}_5$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  in starken wasserfreien Säuren hat die ionogene Struktur  $[\text{NO}_2^+][\text{NO}_3^-]$  und liegt als Nitryliumnitrat vor (b) in Abb. 14. Die N–O-Bindungslänge im linearen  $\text{NO}_2^+$ -Kation beträgt  $115,4 \text{ pm}$  und entspricht damit der einer Doppelbindung.

Das planar-symmetrische  $\text{NO}_3^-$ -Anion hat einen N–O-Abstand von 124,3 pm, welches einem Zwischenzustand einer einfachen und einer doppelten Bindung entspricht [2].

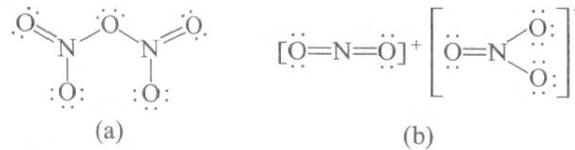


Abb. 14: Strukturen von  $\text{N}_2\text{O}_5$

Nach röntgenographischen Untersuchungen an Einkristallen von *Grison et al.* [69] konnte Distickstoffpentoxid näher charakterisiert werden.  $\text{N}_2\text{O}_5$  kristallisiert hexagonal in der Raumgruppe  $P6_3/mmc$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Nitratgruppen sind hexagonal primitiv angeordnet, so dass pro  $\text{NO}_3^-$ -Gruppe sechs trigonal-planare Lücken entstehen. Jede zweite davon ist mit Nitryliumionen besetzt (Abb. 15).

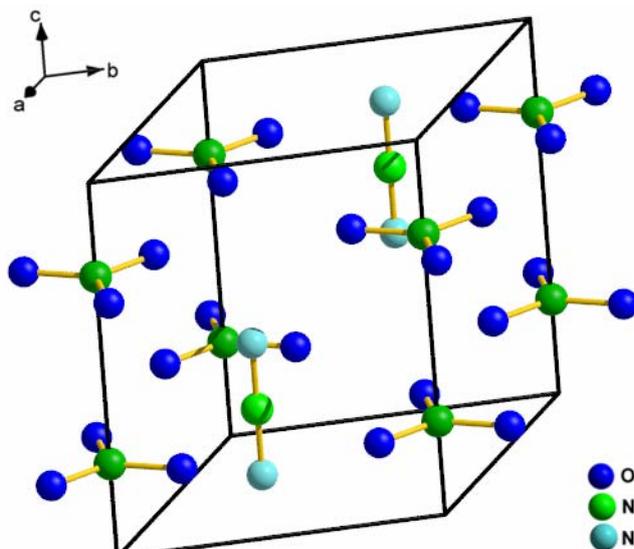


Abb. 15: Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von  $\text{N}_2\text{O}_5$

Tab. 3: Kristallographische Daten von  $\text{N}_2\text{O}_5$  bei 213 K

Molmasse	108,01 g/mol
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P6_3/mmc$ (Nr. 194)
Zahl der Formeleinheiten	2
Gitterkonstanten	$a = 541(2)$ pm $c = 657(2)$ pm $V = 166,53 \text{ \AA}^3$

Bindungsabstände in  $\text{N}_2\text{O}_5$  (pm)

N–O ( $\text{NO}_2^+$ )	124,3
N–O ( $\text{NO}_3^-$ )	115,4

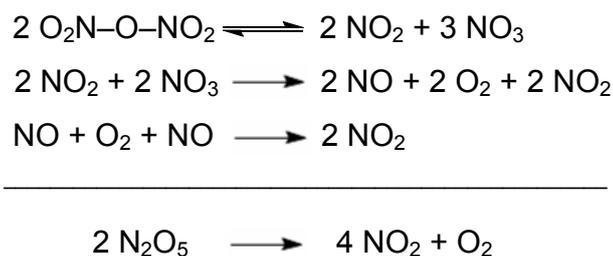
*Simon et al.* konnten zunächst die hexagonale Struktur anhand von Röntgenbeugungsdaten bestätigen und auf einen Wert von  $R = 0,028$  verfeinern. Das Pulverdiffraktogramm der Verbindung, welches mit modifizierter Guinier-Technik aufgenommen wurde, zeigt eine sehr geringe Linienaufspaltung. Aufgrund dieses Aufspaltungsmusters erfordert die Strukturlösung einen Abstieg in das orthorhombische System.

Die Elementarzelle ergibt dann bei 94 K die Gitterkonstanten  $a = 541,07(6)$ ,  $b = 934,20(8)$  und  $c = 653,22(8)$  pm. Eine strukturelle Konsequenz konnte allerdings noch nicht geklärt werden [70].

Spektroskopische Untersuchungen an festem  $N_2O_5$  von *Wilson* und *Christe* widersprachen der Behauptung, dass in der Struktur ein komplett lineares  $NO_2^+$ -Ion vorliegt. Einige Banden im Raman-Spektrum lassen auf eine Oszillation des Nitryliumions oder eine gewinkelte Struktur schließen. Eine vollständige Zuordnung der Banden des Spektrums ist noch nicht möglich [71]. Aufgrund dieser Erkenntnisse berechneten *Truter et al.* mit einer einbezogenen Rotationskorrektur die N–O-Bindungslängen, 115,3(8) pm für das  $NO_2^+$ -Ion und 125,5(5) pm für das  $NO_3^-$ -Ion [72]. Diese weichen nur leicht von den von *Grisson* angegebenen Werten ab.

### 1.3 Zerfallskinetik von $N_2O_5$

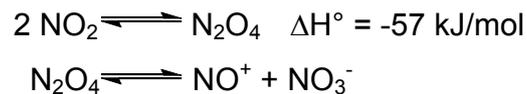
Die thermische Zersetzung von  $N_2O_5$  in der Gasphase ist eine kinetische Reaktion. Die Zersetzung von Distickstoffpentoxid zu Stickstoffdioxid und Sauerstoff ist eine Reaktion 1. Ordnung. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist direkt proportional zur  $N_2O_5$ -Konzentration. Folgender Reaktionsmechanismus gilt für den Zerfall von  $N_2O_5$  [41]:



Es bildet sich dabei immer  $N_2O_4$ , das Dimer von  $NO_2$ .

### 1.3.1 Exkurs: Distickstofftetraoxid, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Stickstoffdioxid ist das gemischte Anhydrid der Salpetersäure und der salpetrigen Säure. NO<sub>2</sub> ist ein braunrotes, stark giftiges, paramagnetisches Gas, das zu farblosem diamagnetischen Distickstofftetraoxid dimerisiert.



Das äußerst korrosive Gas lässt sich leicht verflüssigen. Bei -11,20 °C erstarrt das N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> zu farblosen Kristallen, unterhalb des Siedepunktes (21,15 °C) ist die Flüssigkeit tief rotbraun. Dabei liegt NO<sub>2</sub> zu 99,9% in dimerer Form vor. Bei Temperaturen zwischen -15 °C und 140 °C liegt immer ein Gemisch aus dem monomeren und dimeren Oxid vor. Oberhalb 650 °C ist NO<sub>2</sub> vollständig in NO und ½ O<sub>2</sub> zerfallen. Für das NO<sub>2</sub>-Dimer N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> lassen sich zwei kovalente (a, b) und eine ionische (c) Struktur beschreiben (Abb. 16):

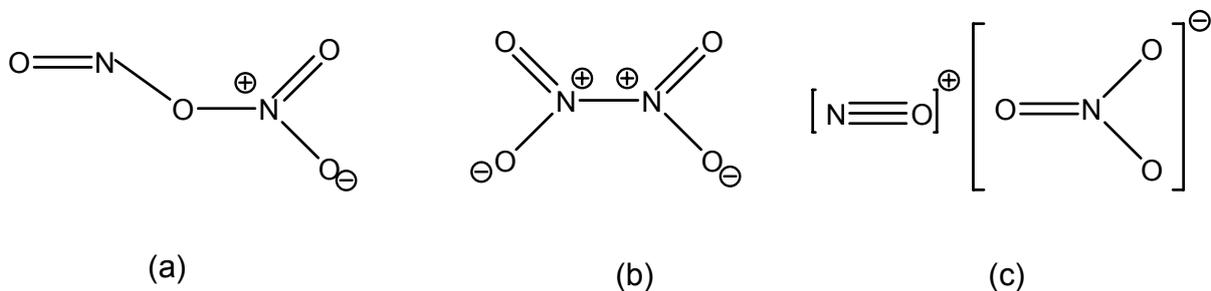


Abb. 16: Strukturen von N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Im festen Zustand und in der Gasphase findet sich überwiegend die planare Molekülart (b) mit schwacher N–N-Bindung, welche sich im Gleichgewicht mit der unbeständigeren Form (a) befindet. Diese liegt im flüssigen und gelösten Zustand vor. Zudem ist dann das Molekül auch partiell in der polaren Form (c), dem Nitrosyliumnitrat, vorhanden.

In Abbildung 17 und Tabelle 4 sind die Kristallstruktur und die kristallographischen Daten von N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> zu sehen.

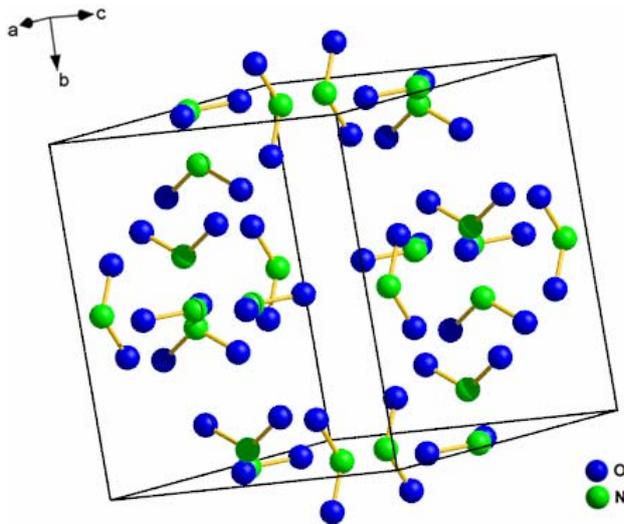


Abb. 17: Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von  $N_2O_4$

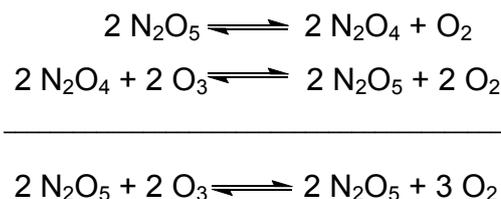
Tab. 4: Kristallographische Daten von  $N_2O_4$  bei 100 K [73]

Molmasse	92,011 g/mol
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$Im\bar{3}$ (Nr. 204)
Zahl der Formeleinheiten	6
Gitterkonstante	775,46(6) pm $V = 466,31 \text{ \AA}^3$
Bindungsabstand in $N_2O_4$	
N–O	118,5 pm

Distickstofftetraoxid ist ein weniger starkes Oxidationsmittel als  $N_2O_5$ . Stickstoffdioxid kann leicht zum Nitrylion  $NO_2^+$  oxidiert und zum Nitrition  $NO_2^-$  reduziert werden. [2]

#### 1.4 Probleme bei der Synthese von $N_2O_5$

Die ersten Darstellungen von  $N_2O_5$  erfolgten unter einem einfach getrockneten Sauerstoffstrom. Dabei entstanden als Produkt stark gelbliche Kristalle von  $N_2O_5$ , was auf eine starke Verunreinigung mit  $N_2O_4$  zurückzuführen war. Da Distickstofftetraoxid ein schwächeres Oxidationsmittel als Distickstoffpentoxid ist und somit die Reaktivität herabsetzt, wurde für weitere Experimente mittels eines Siemens-Ozonisators Ozon erzeugt. Es wurde unter ständiger Zugabe von  $O_3$  gearbeitet, da so nahezu reines  $N_2O_5$  erhalten werden konnte. Das Ozon dient dazu, das entstandene Nebenprodukt Distickstofftetraoxid zu Distickstoffpentoxid zu oxidieren:



Es ist ein deutlicher Unterschied beider Synthesemethoden von  $\text{N}_2\text{O}_5$  zu erkennen (Abb. 18).



Abb. 18: Verunreinigtes  $\text{N}_2\text{O}_5$  (Synthese mit  $\text{O}_2$  (links)) und reines  $\text{N}_2\text{O}_5$  (Synthese mit  $\text{O}_3$  (rechts))

Aufgrund der hohen Volatilität der Verbindung ist es äußerst schwierig, exakte Angaben über die eingesetzte Menge des verwendeten Distickstoffpentoxids zu machen. Wird bei Raumtemperatur gearbeitet, fängt die Verbindung bereits im Kolben an, sich zu zersetzen, was eine Einwaage oder ein Wägen nach der Sublimation erschwert.

Versuche zum Aufstellen von Konzentrationsreihen mit  $\text{N}_2\text{O}_5$  und  $\text{N}_2\text{O}_4$  gelangen aufgrund fehlender Arbeitsmittel und -bedingungen nicht. Es konnte allerdings eine Zwei-Phasen-Bildung während des Mischprozesses beobachtet werden. Die Phasen wurden abgetrennt und differenzthermoanalytisch untersucht. Da jedoch beide Lösungen während der Messung vollständig verdampft sind, konnten keine haltbaren und eindeutigen Ergebnisse erzielt werden. Alle weiteren Messmethoden sind aus diesem Grund gescheitert.

Es ist außerdem schwierig, eine genaue Aussage über die Zusammensetzung des dargestellten  $\text{N}_2\text{O}_5$  zu treffen, da eine Analyse mit den vorhandenen Mess- und Analysemethoden nicht möglich war.

## 2 Tetranitratoaurate als Gold-Precursor

Goldverbindungen mit komplexen Oxo-Anionen sind seit dem 19. Jahrhundert in der Literatur bekannt. *Schottländer* stellte 1883 erstmals ein Nitrat des Goldes dar, dem er die Zusammensetzung „ $\text{HNO}_3 \cdot \text{Au}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2(\text{KNO}_3)$ “ zuschrieb und es durch Elementaranalysen charakterisierte [25]. Die ersten Untersuchungen an Tetranitratoauraten  $\text{M}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{Cs}, \text{NO}, \text{NO}_2$ ) wurden 1972 mit Hilfe von schwingungsspektroskopischen Methoden von *Addison et al.* durchgeführt [30]. Weitere Untersuchungen von *Garner* und *Wallwork* führten zu der bislang einzigen Kristallstruktur eines Alkalimetalltetranitratoaurates mit der Summenformel  $\text{K}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  [31]. *Weishaupt* und *Strähle* gelang die strukturelle Charakterisierung eines weiteren Goldnitrates mit der Zusammensetzung  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3$  [74].

Die Oxide des Stickstoffs,  $\text{N}_2\text{O}_5$  und  $\text{N}_2\text{O}_4$  fanden schnell Einsatz bei der Synthese wasserfreier Nitrate. *Guntz* und *Martin* [75,76] führten erste Experimente *Webers* [62] zur Reaktion von  $\text{N}_2\text{O}_5$  mit Metallen weiter und konnten 1909 erste wasserfreie Nitrate von Kobalt(II), Kupfer(II), Mangan(II) und Nickel darstellen. *Misciattelli* gelang es, ein erstes wasserfreies Thoriumnitrat zu synthetisieren [77], während *Field* und *Hardy* [78] spektroskopische Untersuchungen zu weiteren „Nitratokomplexen“ anstellten. *Addison et al.* konnten flüchtige wasserfreie Nitrate aus der Reaktion von Distickstofftetraoxid mit Metallen oder deren wasserfreien Chloriden gewinnen [79]. *Schmeisser et al.* stellten erste flüchtige Nitrate aus Reaktionen von  $\text{N}_2\text{O}_5$  mit Metalloxiden und -salzen dar [80]. Das Interesse an den Nitrosyliumnitratometallaten hat in den letzten Jahren stark zugenommen, so dass viele röntgenographische und spektroskopische Untersuchungen an einer Vielzahl von Verbindungen der Zusammensetzung  $(\text{NO})_n[\text{M}^{m+}(\text{NO}_3)]_{m+n}$  durchgeführt wurden. Die Darstellung erfolgte mit den Hauptgruppenelementen  $\text{M} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ga}, \text{Al}, \text{In}, \text{Tl}, \text{Bi}, \text{Po}$  und den Nebengruppenelementen  $\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Au}, \text{Zn}, \text{Zr}, \text{Hf}$  [81-87]. Im Falle des Goldes wurden in den oben aufgeführten Arbeiten von *Addison et al.* die Verbindungen  $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  und  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  erwähnt, ohne dass die Struktur oder Eigenschaften untersucht wurden [30].

## 2.1 Nitratourate mit Alkalimetallen, Silber und Ammonium: $M[Au(NO_3)_4]$ ( $M = K, Cs, Ag, NH_4$ )

Im Rahmen der Arbeiten der Arbeitsgruppe Wickleder wurden umfassende Strukturuntersuchungen an Tetranitratouraten der Zusammensetzung  $M[Au(NO_3)_4]$  ( $M = K, Ag, NO_2, Rb, Cs, NH_4$ ) durchgeführt [32,33]. Diese Verbindungen lassen sich durch Umsetzung von Goldhydroxid und  $M_2CO_3$  in rauchender Salpetersäure synthetisieren. Die Verbindungen konnten strukturell charakterisiert und thermoanalytisch untersucht werden (Tab. 5, Abb. 19).

Tab. 5: Kristallographische Daten ternärer Goldnitrate

	$K[Au(NO_3)_4]$	$Ag[Au(NO_3)_4]$	$Cs[Au(NO_3)_4]$	$Rb[Au(NO_3)_4]$	$(NH_4)[Au(NO_3)_4]$
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$C2/c$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	$a = 836,5(7)$ pm $b = 704,8(7)$ pm $c = 916,6(1)$ pm $\beta = 111,24^\circ(1)$ $V = 505,5(1)$ Å <sup>3</sup>	$a = 831,1(2)$ pm $b = 663,3(2)$ pm $c = 909,0(2)$ pm $\beta = 109,94^\circ(2)$ $V = 471,0(2)$ Å <sup>3</sup>	$a = 5894,2(2)$ pm $b = 1560,10(4)$ pm $c = 924,15(3)$ pm $\beta = 98,466^\circ(4)$ $V = 8405,5(4)$ Å <sup>3</sup>	$a = 1053,5(2)$ pm $b = 1207,4(2)$ pm $c = 1383,8(2)$ pm $\alpha = 96,44^\circ(1)$ $\beta = 107,09^\circ(1)$ $\gamma = 108,42^\circ(1)$ $V = 1522,1(4)$ Å <sup>3</sup>	$a = 1052,1(1)$ pm $b = 1205,9(2)$ pm $c = 1381,4(3)$ pm $\alpha = 96,44^\circ(1)$ $\beta = 107,24^\circ(1)$ $\gamma = 108,09^\circ(1)$ $V = 1508,5(4)$ Å <sup>3</sup>
Zahl der Formel- einheiten, Z	2	2	32	6	6

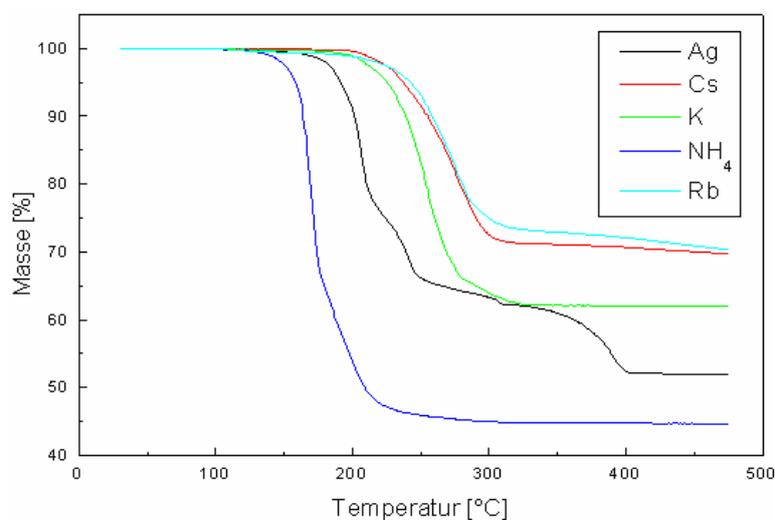


Abb. 19 : TG-Diagramme der Nitrate  $M[Au(NO_3)_4]$  ( $M = Ag, NH_4, K, Cs, Rb$ )

Der thermische Abbau der ternären Goldnitratre zeigt niedrige Zersetzungstemperaturen. Für weitere Untersuchungen im Hinblick auf das Precursorpotential wurde zunächst die Verbindung  $(\text{NH}_4)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  gewählt, da diese die niedrigste Zersetzungstemperatur zeigt und neben nanoskaligen Goldpartikeln nur gasförmige Abbauprodukte liefert.

## 2.1.1 Ammoniumtetranitratoaurat, $(\text{NH}_4)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$

### 2.1.1.1 Kristallstruktur und thermischer Abbau von $(\text{NH}_4)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$

$(\text{NH}_4)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit sechs Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Struktur setzt sich aus komplexen  $[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]^-$ -Anionen und  $\text{NH}_4^+$ -Kationen zusammen (Abb. 20).

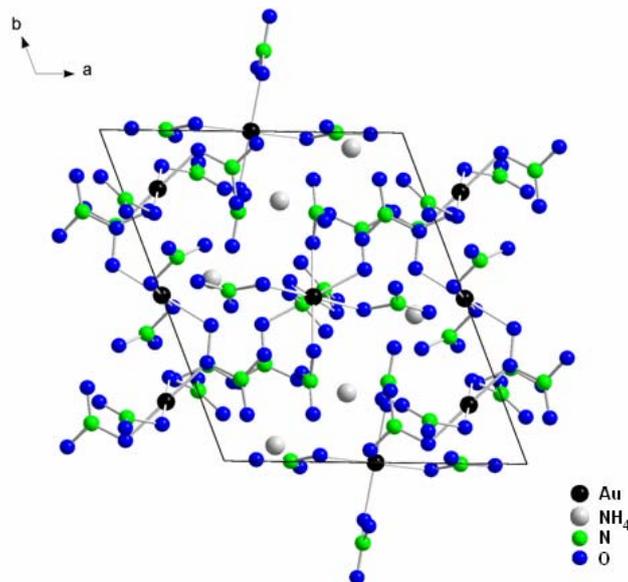


Abb. 20: Projektion der Kristallstruktur von  $(\text{NH}_4)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  auf (001)

Besonders interessant an dieser Verbindung ist, dass bei einer Temperaturänderung eine dramatische Änderung der Koordination eines  $\text{Au}^{3+}$ -Ions in  $(\text{NH}_4)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  beobachtet werden kann. Bei tiefer Temperatur hat das Goldion durch Sauerstoffatome von vier Nitratgruppen eine quadratisch planare Umgebung. Dieses ist auch bei allen anderen Tetranitratoauraten der Fall. Bei Raumtemperatur ist jedoch die Koordination des  $\text{Au}^{3+}$ -Ions verzerrt oktaedrisch, bedingt durch zwei einzähnig angreifende und zwei chelatisierende Nitratgruppen (Abb. 21).

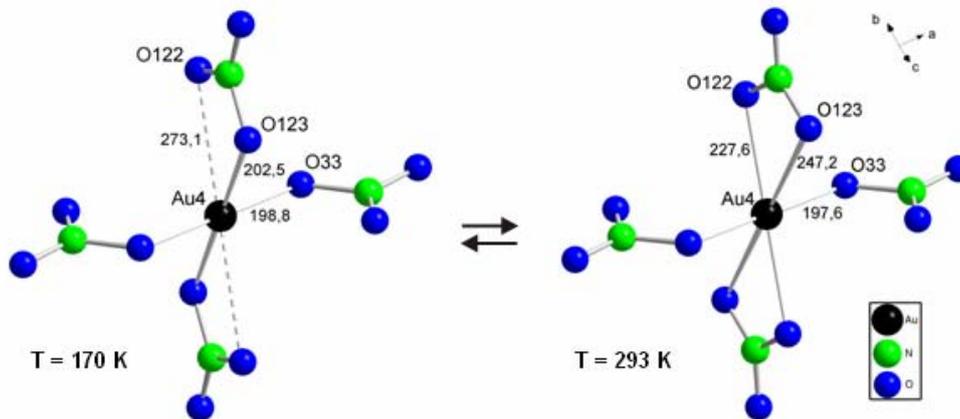


Abb. 21: Struktur einer  $[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ -Einheit in  $(\text{NH}_4)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  bei 170 K und 293 K

Dieses strukturelle Phänomen konnte bislang nur noch bei dem Tetranitrataurat  $\text{Rb}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  beobachtet werden und anhand von Einkristalldaten belegt werden [32].

Die thermische Analyse von  $(\text{NH}_4)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  zeigt, dass sich die Verbindung in einem endothermen Schritt direkt zu elementarem Gold zersetzt. Die Zersetzung beginnt bei 160 °C und ist bei 192 °C beendet, wobei sich das Maximum bei 173 °C befindet (Abb. 22). Der Gesamtmassenverlust sowie die Untersuchung des Zersetzungsrückstandes bestätigen die Bildung von elementarem Gold.

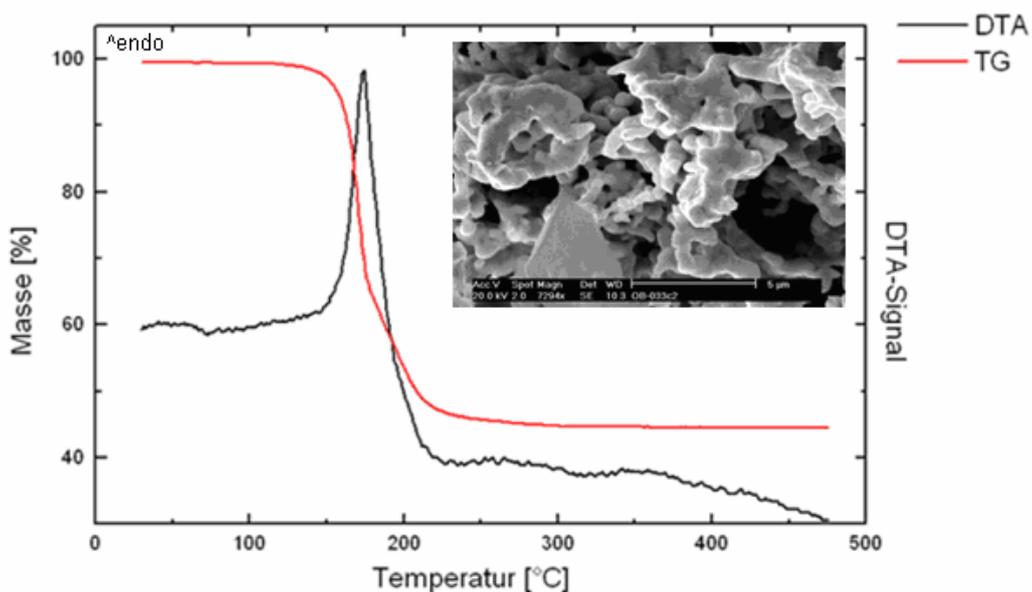


Abb. 22: Thermischer Abbau von  $(\text{NH}_4)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  und elektronenmikroskopische Aufnahme vom Rückstand des thermischen Abbaus bei 7000-facher Vergrößerung

Bei der Betrachtung des thermischen Zersetzungsrückstandes von  $(\text{NH}_4)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  liegt das elementare Gold in einem sehr feinen und porösen Schwamm vor, während die Partikel eine Größe von weniger als 500 nm aufweisen. Dieser Precursor ist daher auch für weitere Anwendungen von Vorteil, da nach der thermischen Zersetzung bei niedriger Temperatur möglicherweise katalytisch aktive Goldpartikel vorliegen (Abb. 22).

Tab. 5: Daten zum thermischen Abbau von  $(\text{NH}_4)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ 

Mögliche Reaktion	$T_{\text{Beginn}}$ [°C]	$T_{\text{Ende}}$ [°C]	$T_{\text{max}}$ [°C]	Massenverlust beobachtet [%]	Massenverlust berechnet [%]
$(\text{NH}_4)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4] \rightarrow \text{Au} + \text{N}_2\text{O} + 3/2 \text{N}_2\text{O}_4 + 3/2 \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	160,1	192,6	173,9	55,0	57,5

### 2.1.1.2 Daten aus Einkristalluntersuchungen von $(\text{NH}_4)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$

Tab. 6: Kristallographische Daten bei 170 K und 293 K und ihre Bestimmung

Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Gitterkonstanten	$a = 1052,1(2) \text{ pm}$	$a = 1041,7(1) \text{ pm}$
	$b = 1205,9(2) \text{ pm}$	$b = 1191,2(2) \text{ pm}$
	$c = 1381,4(3) \text{ pm}$	$c = 1369,3(2) \text{ pm}$
	$\alpha = 96,44(2)^\circ$	$\alpha = 96,24(1)^\circ$
	$\beta = 107,24(1)^\circ$	$\beta = 107,29(1)^\circ$
	$\gamma = 108,09(1)^\circ$	$\gamma = 107,66(1)^\circ$
	$V = 1550,4(5) \text{ \AA}^3$	$V = 1508,5(4) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten, Z	6	
Messgerät	Stoe IPDS II	
Strahlung	Mo- $K_\alpha$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,07 \text{ pm}$ )	
Messtemperatur	293 K	170 K
Messbereich	$3^\circ < 2\theta < 65^\circ$	

Index-Bereich	$-14 \leq h \leq 15$	$-15 \leq h \leq 14$
	$-18 \leq k \leq 18$	$-17 \leq k \leq 17$
	$-20 \leq l \leq 18$	$-20 \leq l \leq 20$
Drehwinkel; Inkrement	$0^\circ < \omega < 180^\circ$ ; $2^\circ$ (2 runs bei $\varphi = 0^\circ$ und $90^\circ$ )	
Anzahl der Bilder	90 (bei $\varphi = 0^\circ$ )	90 (bei $\varphi = 0^\circ$ )
	20 (bei $\varphi = 90^\circ$ )	23 (bei $\varphi = 90^\circ$ )
Belichtungszeit	7 min	6 min
Detektorabstand	80 mm	
Datenkorrekturen	Polarisations- und Lorentzfaktoren	
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung [44,47]	
$\mu$	$143,15 \text{ cm}^{-1}$	$147,13 \text{ cm}^{-1}$
gemessene Reflexe	16073	15423
symmetrieunabhängige Reflexe	7282	7111
davon mit $I_o > 2\sigma(I_o)$	3547	4257
$R_{\text{int}}$ ; $R_\sigma$	0,0815; 0,1586	0,0732; 0,1361
Strukturbestimmung	SHELXS-86 und SHELXL-93 [45,46]	
Streufaktoren	nach International Tables, Vol. C [88]	
Extinktionskoeffizient	0,00040(2)	0,00047(2)
Goodness of fit ( $I_o > 2\sigma(I_o)$ )	0,809	0,787
Goodness of fit (alle Daten)	0,660	0,6746
$R_1$ ; $wR_2$ ( $I_o > 2\sigma(I_o)$ )	0,0355; 0,0473	0,0337; 0,0479
$R_1$ ; $wR_2$ (alle Daten)	0,1005; 0,0574	0,0767; 0,0544
Max./Min. Restelektronendichte/ $\text{\AA}^{-3}$	1,114/-1,337	1,481/-1,753

## 2.2 Nitratoaurate mit Nitrosylium- und Nitryliumionen: $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ und $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$

Aus chemischer Sicht bieten sich als potentielle Precursor auch die Verbindungen  $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  und  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  an, da auch sie einen thermischen Abbau unter Bildung gasförmiger Stickoxide zu elementarem Gold erwarten lassen.

### 2.2.1 Synthese

Die Nitrosyliumnitratometallate von Gold können durch Umsetzung von Gold mit Distickstoffpentoxid erhalten werden [30]. Dazu wird das  $\text{N}_2\text{O}_5$  mit Hilfe eines Umfüllbogens bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  direkt auf ca. 25-50 mg des Edelmetalls in einem Schlenkkolben oder einer Ampulle kondensiert. Die Kondensation in einen Schlenkkolben nimmt weniger Zeit in Anspruch, jedoch kann das Distickstoffpentoxid später durch den vorhandenen Hahn und Schliff leichter entweichen. Außerdem reagiert es aufgrund seiner Aggressivität und Reaktivität mit dem Schliff fett oder den Teflon-Einsätzen des Schlenkkolbens, was zu Verunreinigungen des Produktes führen kann. Das Arbeiten mit einer Glasampulle ist bei dieser Reaktion daher von Vorteil. Das Aufsublimieren von  $\text{N}_2\text{O}_5$  in das untere Drittel der Ampulle nimmt etwas mehr Zeit in Anspruch, allerdings kann die Reaktion in einem geschlossenen System stattfinden (Abb. 23). Die Ampulle wird nach der Kondensation an der Abschmelzapparatur unter Kühlen mit flüssigem Stickstoff evakuiert und abgeschmolzen. Anschließend wird sie in ein  $60\text{ }^\circ\text{C}$  warmes Wasserbad gestellt, um die Dichtigkeit und die Stabilität zu kontrollieren. Die Ampulle wird einem kontrollierten Temperaturprogramm im Röhrenofen unterzogen. Bei der Synthese mit Gold bilden sich hier bereits nach drei Tagen am Rand kleine gelbe Kristalle über der restlichen Reaktionslösung. Der Schlenkkolben kann zur Reaktion in den Abzug gehängt werden. Hier löst sich das Gold nach 1–2 Wochen bei Raumtemperatur langsam auf und die tieforange Reaktionsmischung färbt sich gelb. Zusätzlich ist eine leichte Gasentwicklung festzustellen.



Abb. 23: Synthese im Schlenkkolben (links) und in einer Glasampulle (rechts)

Alle Nitrosyliumtetranitratometallate sind sehr stark hygroskopisch und färben sich nach wenigen Sekunden an der Luft braun. Es wird eine Bildung von Goldhydroxid durch Reaktion mit der Luftfeuchtigkeit vermutet. In der Schutzgas-Handschuhbox können Einkristalle aller Verbindungen in perfluoriertem Inertöl oder Markröhrchen präpariert und röntgenographisch untersucht werden.

## 2.2.2 Nitrosyliumtetranitrataurat, $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$

### 2.2.2.1 Kristallstruktur von Nitrosyliumtetranitrataurat, $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$

Die Reaktion von elementarem Gold mit  $\text{N}_2\text{O}_5$  führt zu gelben Einkristallen von Nitrosyliumtetranitrataurat (Abb. 24).  $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das  $\text{Au}^{3+}$ -Ion liegt auf der speziellen Wyckoff-Lage 2a und ist quadratisch planar von vier Sauerstoffatomen umgeben, welche von vier einzähnig angreifenden Nitratgruppen stammen.



Abb. 24: Kristalle von  $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  unter dem Lichtmikroskop

Die Abstände  $\text{Au}-\text{O}$  betragen  $200,3(7)$  pm und  $200,1(7)$  pm, die Bindungswinkel  $\text{O}-\text{Au}-\text{O}$  der  $[\text{AuO}_4]$ -Einheit liegen sehr nahe an den idealen  $90^\circ$ . Abstände und Winkel entsprechen damit den Befunden für andere Nitrataurate [30-33]. Die vier Sauerstoffatome der  $[\text{AuO}_4]$ -Gruppe gehören zu zwei kristallographisch unterschiedlichen  $\text{NO}_3^-$ -Ionen,  $\text{N}(1)\text{O}_3^-$  und  $\text{N}(2)\text{O}_3^-$ . Die gegenüberliegenden an das  $\text{Au}^{3+}$ -Ion koordinierenden Nitratgruppen weisen im Raum eine *trans*-Konformation zueinander auf (Abb. 25). Der sterische Einfluss der Nitratgruppen auf die Struktur der  $[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]^-$ -Einheit zeigt sich dadurch, dass die Ebene, in denen sich die gegenüberliegenden Nitratgruppen befinden, nicht senkrecht auf der Ebene der  $\text{AuO}_4^-$ -Einheit steht [33].

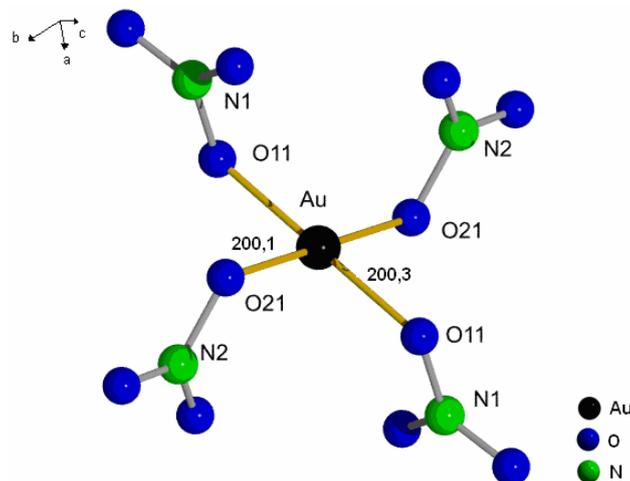


Abb. 25: Koordination der Nitratgruppen um das  $\text{Au}^{3+}$ -Ion (Angaben in pm)

Die Nitratgruppe  $\text{N}(1)\text{O}_3^-$  ist über das Sauerstoffatom  $\text{O}11$  an das  $\text{Au}^{3+}$ -Ion gebunden. Bei der Nitratgruppe bleiben die beiden Sauerstoffatome  $\text{O}12$  und  $\text{O}13$  unkoordiniert; sie weisen einen Abstand von  $124(1)$  pm und  $122(1)$  pm zu dem Stickstoffatom auf, was

einem Abstand zwischen einer Einfachbindung, 136 pm und dem einer Doppelbindung, 116 pm entspricht [2]. Das Sauerstoffatom, welches an das  $\text{Au}^{3+}$ -Ion koordiniert, hat einen deutlich größeren Abstand von 136(1) pm und weist auf einen Einfachbindungscharakter hin. Auch die zweite Nitratgruppe weist zwei kurze N–O-Abstände zu den nicht-koordinierenden Sauerstoffatomen und einen langen N–O-Abstand zu dem Sauerstoffatom auf, das an das Gold koordiniert. Diese Elongation deutet auf eine starke Wechselwirkung zwischen dem Sauerstoffatom und dem Zentralatom Gold hin. Dieselben Beobachtungen konnten schon bei den bekannten Tetranitratoauraten gemacht werden [30-33]. In beiden Nitratgruppen haben die Bindungswinkel O–N–O nicht den idealen Wert von  $120^\circ$ , sondern liegen zwischen  $113,2^\circ(9)$  und  $128^\circ(1)$ , die Nitratgruppen sind daher stark verzerrt. Die Winkelsumme beträgt allerdings innerhalb der Fehlergrenzen  $360^\circ$  (Abb. 26).

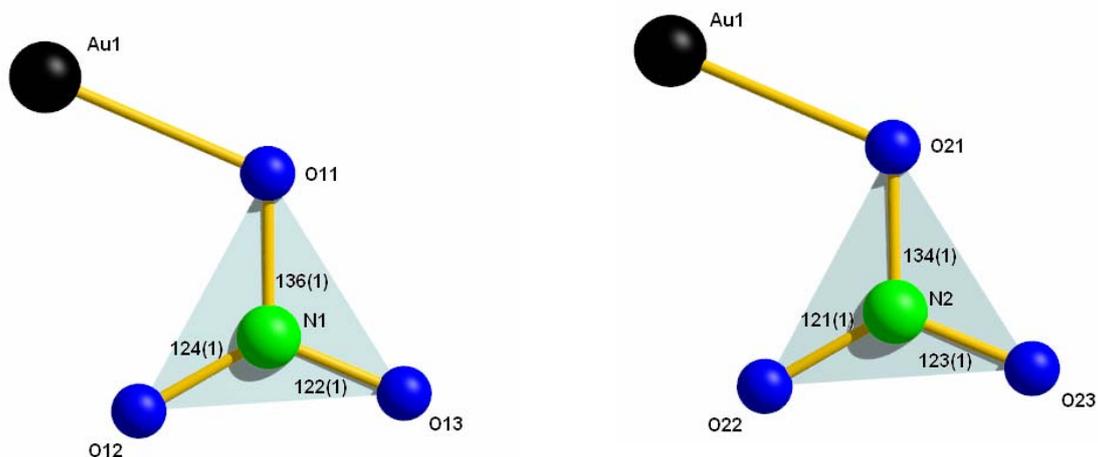


Abb. 26: Koordination der Nitratgruppen und ihre Abstände (Angaben in pm)

In  $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  liegt als Gegenion zur  $[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]^-$ -Einheit das lineare, hantelförmige Nitrosyliumion vor. Durch die Beschreibung der Struktur in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  werden die beiden Atome der  $\text{NO}^+$ -Hantel durch ein Symmetriezentrum ineinander überführt und sind damit nicht unterscheidbar. Bei der Strukturverfeinerung wird dem Rechnung getragen, indem die entsprechende Lage jeweils zur Hälfte mit einem Sauerstoff- und einem Stickstoffatom besetzt wird. Eine freie Verfeinerung der Besetzungsfaktoren ist nicht möglich, weil sich die Streufaktoren der beteiligten Atome

kaum unterscheiden. Trotz dieser Vorgehensweise zeigen die Atome recht große Schwingungsellipsoide, was offenbar durch eine merkliche Oszillation der Hantel an ihre Schwerpunktlage verursacht wird. Der Abstand N–O beträgt 113,0(3) pm und liegt damit im erwarteten Bereich für eine Dreifachbindung zwischen den Atomen [2].

Bei Betrachtung des Nitrosyliumions als sphärisches Teilchen kann die Verbindung als isotyp zu der Kaliumverbindung  $K[Au(NO_3)_4]$  angesehen werden [32]. Beide Verbindungen kristallisieren mit recht ähnlichen Gitterkonstanten in derselben monoklinen Raumgruppe. Es sind jedoch deutliche Unterschiede, bedingt durch die unterschiedliche Geometrie und Koordination der Kationen, festzustellen. Das  $K^+$ -Ion in Kaliumtetranitratoaurat ist von zehn Sauerstoffatomen mit K–O-Abständen zwischen 273 pm und 332 pm umgeben, wobei ein sphärisches Kation vorliegt. Die Abstände des Nitrosyliumions zu den benachbarten nicht direkt koordinierenden Sauerstoffatomen der  $NO_3^-$ -Gruppen liegen im Bereich von 248 pm und 349 pm. Damit ergibt sich ein unregelmäßiges Koordinationspolyeder für das  $NO^+$ -Ion, was mit der linearen und nicht kugelförmigen Geometrie des Kations zu erklären ist (Abb. 27).

Tab. 7:  $M[Au(NO_3)_4]$  ( $M = NO^+, K^+$ ): Kristallographische Daten

	$M = NO^+$	$M = K^+$ [32]
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)	
Gitterkonstanten:	$a = 827,0(1)$ pm	$a = 836,5(7)$ pm
	$b = 726,3(2)$ pm	$b = 704,8(7)$ pm
	$c = 909,2(2)$ pm	$c = 916,6(1)$ pm
	$\beta = 111,91^\circ(3)$	$\beta = 111,24(1)^\circ$
	$V = 506,7(3)$ Å <sup>3</sup>	$V = 505,5(1)$ Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten	2	
$R_1 (I_o > 2\sigma(I_o))$	0,0407	0,0558
$wR_2 (I_o > 2\sigma(I_o))$	0,0938	0,0229

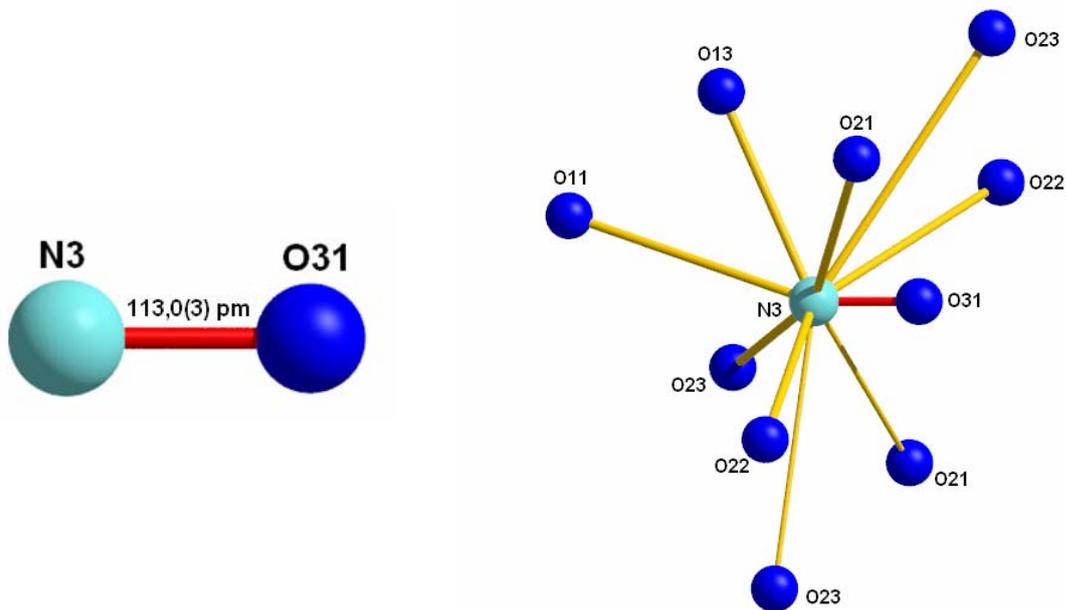


Abb. 27: Nitrosylium-Kation (links) und seine Umgebung in der Kristallstruktur von  $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  (rechts)

Die Gesamtstruktur von  $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  setzt sich aus komplexen  $[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]^-$ -Anionen und  $\text{NO}^+$ -Kationen zusammen. Die Struktur wird nur durch elektrostatische Wechselwirkungen zusammengehalten. In der Abbildung 28 ist eine perspektivische Darstellung der Gesamtstruktur zu sehen.

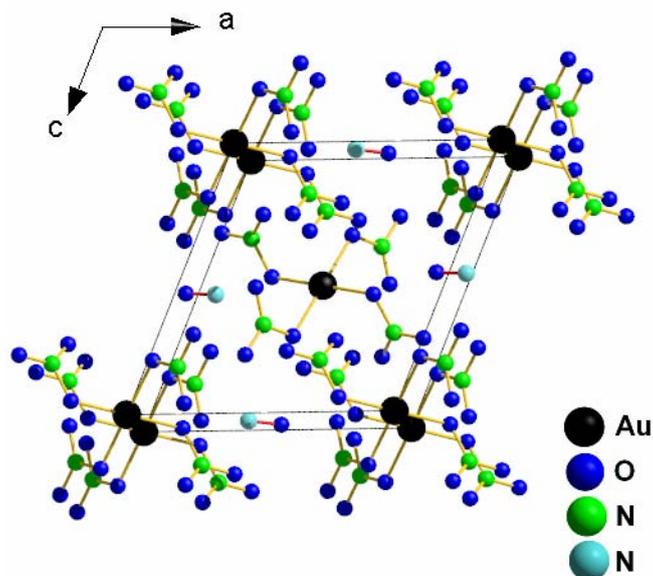


Abb. 28: Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von  $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  in Richtung [010]

### 2.2.2.2 Pulverröntgenographische Untersuchungen an $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$

In der Schutzgasbox wurde eine Pulverprobe von  $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  in ein Markröhrchen präpariert und mit einem Pulverdiffraktometer gemessen. Das beobachtete und das simulierte Pulverdiffraktogramm stimmen sehr gut überein (Abb. 29). Die Lage der Reflexe und auch die Intensitäten sind nahezu gleich, leichte Abweichungen resultieren aus Textureffekten, welche häufig bei nicht sphärischen Kristallhabitus auftreten: Die Verbindung kristallisiert in kleinen dünnen Plättchen; somit ordnen sich die Kristallite in einer Vorzugsrichtung in dem Markröhrchen an. Einige Reflexe sind dadurch intensiver oder schwächer, als sie für eine statistisch verteilte Ausrichtung der Plättchen der Probe zu erwarten wären.

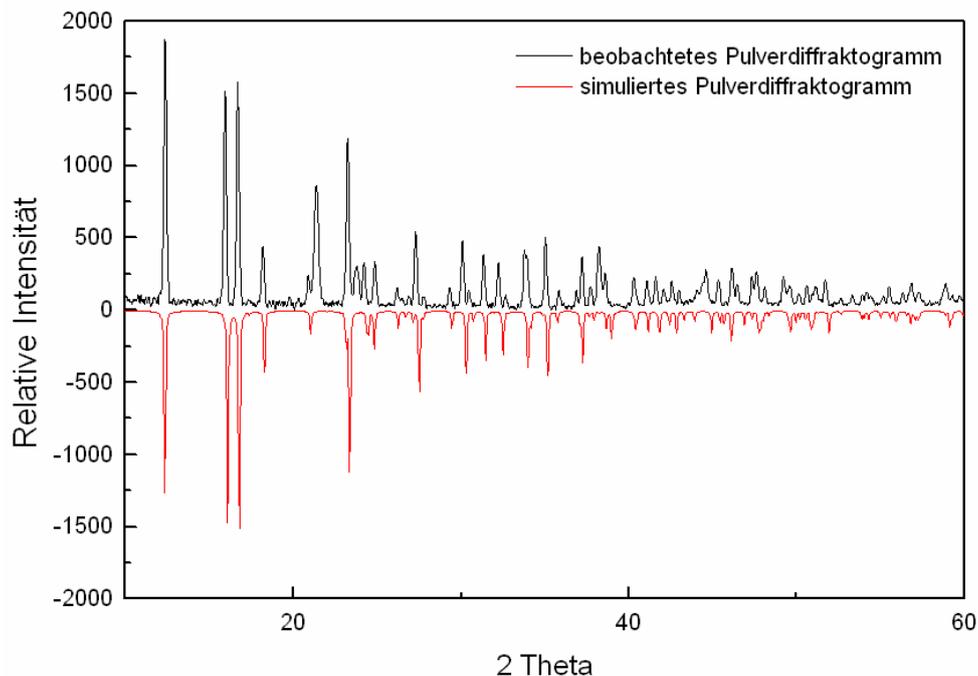


Abb. 29: Pulverdiffraktogramm von  $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  bei Raumtemperatur (schwarz: beobachtet, rot: simuliert)

In Tabelle 8 sind die Ergebnisse der Indizierung des Pulverdiffraktogramms auf Basis der Einkristalldaten aufgeführt. Mit Hilfe einer least-square Verfeinerung mit 30 Reflexen wurden folgende Gitterkonstanten und Winkel erhalten:  $a = 826,9(3)$  pm,  $b = 726,6(2)$  pm,  $c = 909,3(2)$  pm,  $\beta = 111,91^\circ(2)$ . Als Qualitätsmerkmal für die Phasenreinheit ist dabei die Anzahl der indizierten gegenüber den nicht indizierten Reflexen. Es blieben keine unindizierten Reflexe zurück.

Tab. 8: Daten aus der Indizierung des Pulverdiffraktogramms von  $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ 

Anzahl d. Reflexe	2 $\theta$ ber.	h k l	2 $\theta$ beob	beob.- ber.	Intensität rel. [%]	d[beob.] [Å]	d[ber.] [Å]
1	12,354	-1 0 1	12,353	0,001	83,8	7,159	7,1595
2	16,089	0 1 1	16,086	0,0028	97,7	5,5045	5,5054
3	16,794	1 1 0	16,792	0,0024	100	5,2748	5,2756
4	18,289	1 0 1	18,292	-0,003	28,4	4,847	4,8462
5	21,046	0 0 2	21,046	-0,0002	10,8	4,2178	4,2178
6	23,363	-1 1 2	23,36	0,0032	74	3,8044	3,8049
7	24,444	0 2 0	24,481	-0,0374	10,8	3,6386	3,6332
8	24,836	-2 1 1	24,828	0,0081	17,3	3,582	3,5832
		-2 0 2	24,852	-0,016			3,5798
9	26,246	2 1 0	26,25	-0,0041	7,7	3,3927	3,3922
10	27,517	-1 2 1	27,508	0,0085	37	3,2389	3,2399
11	29,446	-1 0 3	29,447	-0,0007	7,7	3,0309	3,0308
12	30,314	1 1 2	30,314	0,0006	28,5	2,9461	2,9461
13	31,479	2 1 1	31,481	-0,002	22,8	2,8397	2,8395
14	32,514	0 2 2	32,5	0,0138	19,4	2,7516	2,7527
		-3 0 1	32,55	-0,0363			2,7486
15	33,981	2 2 0	33,959	0,0221	27,5	2,6361	2,6378
		-2 1 3	34,013	-0,0323			2,6337
16	35,173	-2 2 2	35,166	0,0076	30,4	2,5494	2,5499
17	37,241	3 1 0	37,245	-0,0039	23,6	2,4125	2,4122
		1 2 2	37,265	-0,0233			2,411
18	38,66	0 3 1	38,644	0,0158	8,9	2,3271	2,328
		-1 2 3	38,656	0,0037			2,3273
19	38,975	1 3 0	38,963	0,0123	13,2	2,309	2,3097
20	40,394	-2 0 4	40,357	0,0372	8,7	2,2311	2,2331
		-2 2 3	40,405	-0,0109			2,2306
21	41,149	-3 2 1	41,148	0,0011	9,5	2,1919	2,192
22	41,821	-1 1 4	41,816	0,005	10,3	2,1582	2,1585
23	42,846	0 0 4	42,847	-0,0016	10	2,109	2,1089
24	44,929	2 2 2	44,929	-0,0003	10	2,0159	2,0159
25	46,113	-3 1 4	46,093	0,0196	13,6	1,9669	1,9677
		-4 1 1	46,133	-0,0202			1,9661
26	47,756	-2 2 4	47,769	-0,0129	10,1	1,903	1,9025
27	49,646	0 3 3	49,637	0,0087	9,6	1,8348	1,8351
		3 1 2	49,668	-0,0222			1,8341
28	50,852	-3 3 2	50,827	0,0252	8,6	1,7941	1,795
		-1 0 5	50,849	0,0023			1,7942
29	51,932	-2 1 5	51,914	0,0176	10	1,7593	1,7599
		3 3 0	51,958	-0,0255			1,7585
30	59,122	-3 3 4	59,091	0,0316	7,3	1,5614	1,5621
		-4 3 1	59,124	-0,0019			1,5613

### 2.2.2.3 Thermischer Abbau von $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$

Für die thermische Analyse werden in der Handschuhbox ca. 10 mg  $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  in einen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel eingewogen. Dieser wird in die SDTA/TG-Apparatur eingesetzt und differenzthermoanalytisch im Temperaturbereich von 25 °C bis 300 °C mit einer Aufheizrate von 5 °C/min untersucht.

Nitrosyliumtetranitrataurat zersetzt sich der differenzthermoanalytischen Untersuchung zufolge in einem einstufigen Abbauprozess, was besonders deutlich anhand der DTG-Kurve, der 1. Ableitung der TG-Kurve, zu sehen ist. Die thermogravimetrische Kurve zeigt bis zum ersten deutlichen Zersetzungsschritt einen geringen, aber kontinuierlichen Massenverlust, was auf eine leichte Ausgasung der Probe hindeuten könnte. In der DTA-Kurve ist ein ausgeprägtes Maximum bei 169 °C zu erkennen. Das Signal weist auf eine stark endotherme Reaktion hin, wobei sich das  $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  in einem Schritt zu elementarem Gold zersetzt. Der Gesamtmassenverlust von 58,2% weicht geringfügig von dem berechneten Massenverlust von 58,5% für die Zersetzung zu elementarem Gold ab (Abb. 30, Tab. 9).

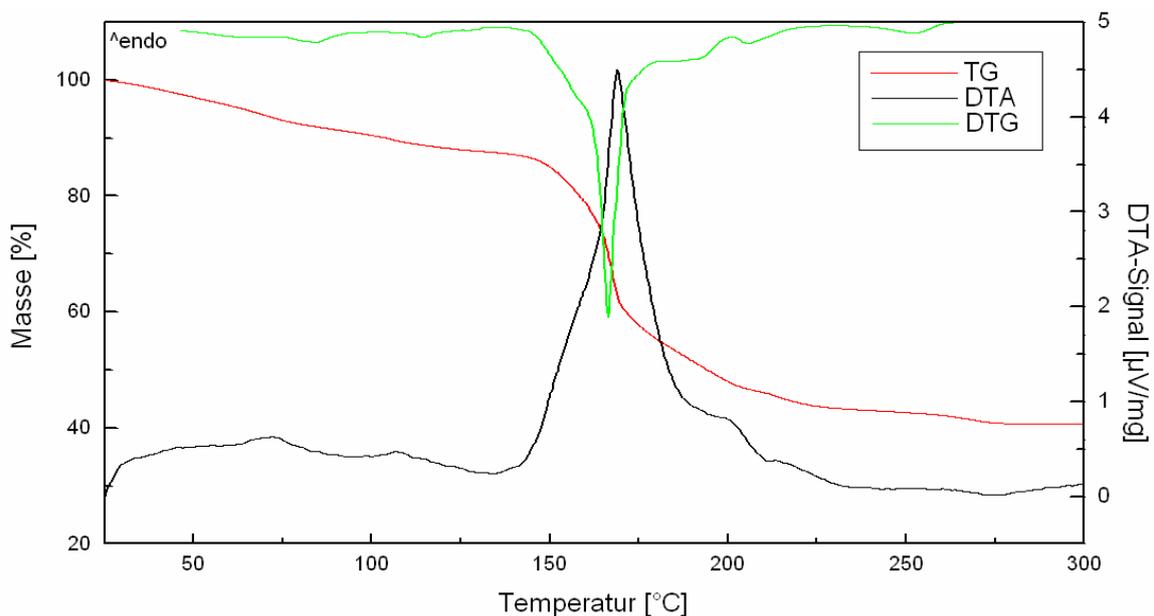
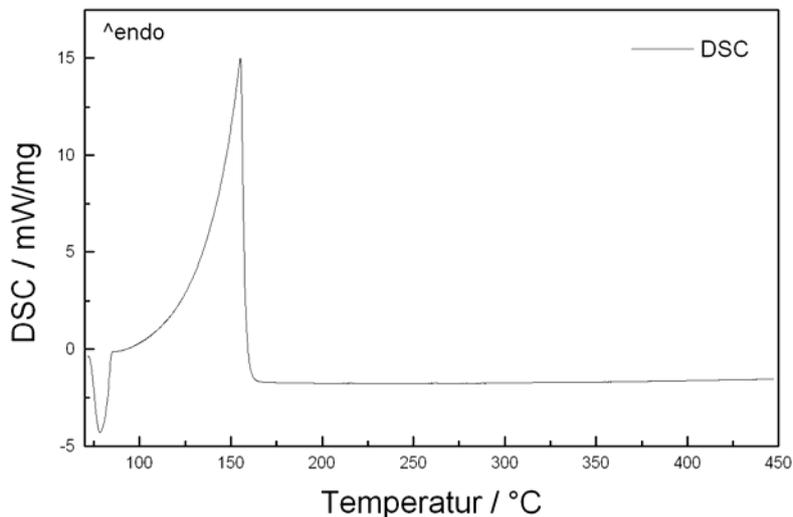


Abb. 30: DTA/TG-Messung von  $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$

Tab. 9: Daten zum thermischen Abbau von  $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ 

$T_{\text{max}}$	Massenverlust (beobachtet)	Produkt	Massenverlust (berechnet)
169 °C	58,2%	Au	58,5%

Eine DSC-Messung konnte den einstufigen Abbaumechanismus von  $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  bestätigen (Abb. 31). Bei einer Temperatur von 165 °C konnte ein starker endothermer Peak und somit eine Änderung der Enthalpie beobachtet werden. Die Differenz der ermittelten Zersetzungstemperaturen erklärt sich durch die verschiedenen Geräteparameter beider Geräte. Der scharfe exotherme Peak am Anfang der Messung erklärt sich durch die vorgenommene Kalibrierung des Gerätes.

Abb. 31: DSC-Messung von  $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ 

Der Zersetzungsrückstand des thermischen Abbaus wurde mittels EDX-Untersuchungen und einer Röntgenpulveraufnahme auf seine Zusammensetzung untersucht. Die Messungen ergaben, dass es sich beim dem Rückstand um reines Gold handelt.

Diese Verbindung ist demnach ein idealer Precursor für weitere Anwendungen, da bei der thermischen Zersetzung außer den elementaren Goldnanopartikeln keine festen Produkte zurückbleiben. Zudem zersetzt sich die Verbindung bei sehr niedrigen Temperaturen bis ca. 175 °C.

2.2.2.4 Daten aus Einkristalluntersuchungen von (NO)[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]

Tab. 10: Kristallographische Daten und ihre Bestimmung

Molmasse	474,99 g/mol
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (Nr. 14 )
Gitterparameter	<i>a</i> = 827,0(1) pm <i>b</i> = 726,3(2) pm <i>c</i> = 909,2(2) pm <i>β</i> = 111,91°(3)
Zellvolumen	506,7(3) Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten	2
Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]	3,113
Diffraktometer	Stoe IPDS I
Strahlung	Mo-K <sub>α</sub> (Graphitmonochromator, λ=71,07 pm)
Temperatur	153 K
Messbereich	3,3° < 2θ < 52,1°
Indexbereich	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -8 ≤ <i>k</i> ≤ 8 -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11
Rotationsbereich, φ-Inkrement	0° < φ < 320°; 2.0°
Anzahl der Bilder	160
Belichtungszeit	3 min
Detektorabstand	70 mm
Datenkorrektur	Polarisations- und Lorentzfaktoren
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung [44,47]
μ	146,1 cm <sup>-1</sup>
gemessene Reflexe	6215
symmetrieunabhängige Reflexe	1004
davon mit <i>I</i> <sub>o</sub> > 2σ( <i>I</i> <sub>o</sub> )	710
R <sub>int</sub> ; R <sub>σ</sub>	0,1016; 0,0485
Strukturbestimmung	SHELXS-97 and SHELXL-97 [45,46]
Streu Faktoren	International Tables, Vol. C [88]
Extinktionskoeffizient	0,0011(7)
Goodness of fit	1,148
R <sub>1</sub> ; wR <sub>2</sub> ( <i>I</i> <sub>o</sub> > 2σ( <i>I</i> <sub>o</sub> ))	0,0303,0913
R <sub>1</sub> ; wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,0407 0,938
Min./Max. Restelektronendichte	-1,125 / 1,456 Å <sup>-3</sup>

Tab. 11: (NO)[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]: Atomlagen und äquivalenter Verschiebungsparameter

Atom	Wyckoff	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub> ·10 <sup>-1</sup> /pm <sup>2</sup>
Au1	2a	0	0	0	32,8(2)
N1	4e	0,6532(1)	0,1088(1)	0,8149(1)	37(2)
N2	4e	0,1427(1)	0,244(1)	0,8425(1)	40(2)
N3*	4e	0,4416(1)	0,5299(2)	0,9908(1)	69(3)
O11	4e	0,783(1)	0,1486(1)	0,956(1)	42(2)
O12	4e	0,327(1)	0,0203(1)	0,265(1)	48(2)
O13	4e	0,975(1)	0,7054(1)	0,714(1)	51(2)
O21	4e	0,027(1)	0,107(1)	0,807(1)	37(2)
O22	4e	0,776(1)	0,717(1)	0,0205(1)	52(2)
O23	4e	0,6602(1)	0,182(1)	0,227(1)	53(2)
O31*	4e	0,4416(1)	0,5299(2)	0,9908(1)	69 (3)

\*Die Lage ist voll besetzt, jedoch je zur Hälfte mit Stickstoff und Sauerstoff. Das hantelförmige Kation ist nicht ausgeordnet.

$$U_{eq} = \frac{1}{3} [U_{22} + 1/\sin^2 \beta (U_{11} + U_{33} + 2U_{13} \cos \beta)]$$

Tab. 12: (NO)[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter

Atom	U <sub>11</sub> 10 <sup>-1</sup> /pm <sup>2</sup>	U <sub>22</sub> 10 <sup>-1</sup> /pm <sup>2</sup>	U <sub>33</sub> 10 <sup>-1</sup> /pm <sup>2</sup>	U <sub>23</sub> 10 <sup>-1</sup> /pm <sup>2</sup>	U <sub>13</sub> 10 <sup>-1</sup> /pm <sup>2</sup>	U <sub>12</sub> 10 <sup>-1</sup> /pm <sup>2</sup>
Au1	31,1(3)	36,1(3)	29,6(3)	-0,1(3)	9,7(2)	-0,8(3)
N1	35(5)	34(5)	39(5)	7(4)	11(4)	1(4)
N2	23(5)	54(6)	44(6)	9(5)	13(4)	10(4)
N3	73(8)	73(9)	55(6)	1(5)	18(8)	-23(7)
O11	28(4)	45(4)	46(5)	-4(4)	7(4)	10(3)
O12	48(5)	54(5)	39(4)	-1(4)	11(4)	7(4)
O13	33(5)	59(5)	56(5)	-7(4)	10(4)	-8(4)

O21	33(4)	45(4)	33(4)	0(3)	12(3)	-6(3)
O22	60(6)	53(5)	42(5)	6(4)	15(5)	-16(4)
O23	52(5)	66(6)	48(5)	-12(4)	27(4)	1(4)
O31	73(8)	73(9)	55(6)	1(5)	18(8)	-23(7)

Tab. 13: Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in (NO)[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]

Au-O11	2x	200,3(7)	O11-Au-O11	180,0(5)
-O21	2x	200,1(7)	O21-Au-O21	180,0(5)
			O11-Au-O21	2x 90,0(3)
			O21-Au-O11	2x 89,9(3)
N1-O11		136(1)		
-O12		124(1)	O11-N1-O12	119,2(9)
-O13		122(1)	O11-N1-O13	113,2(9)
			O12-N1-O13	127,6(1)
N2-O21		134(1)		
-O22		121(1)	O21-N2-O22	119,7(9)
-O23		123(1)	O21-N2-O23	114,9(1)
			O22-N2-O23	125,3(1)
N3-O31	2x	113,0(3)		

## 2.2.3 Nitryliumtetranitratoaurat, $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$

### 2.2.3.1 Kristallstruktur von Nitryliumtetranitratoaurat, $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$

$(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  kristallisiert wie das Nitrosyliumtetranitratoaurat monoklin mit der Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die Struktur setzt sich aus komplexen  $[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]^-$ -Anionen und linearen  $\text{NO}_2^+$ -Kationen zusammen. Das Goldatom der  $[\text{AuO}_4]$ -Gruppe liegt auf einer speziellen Lage der Raumgruppe  $P2_1/n$  (0, 0, 0, Wyckoff-Lage 2a) und ist durch vier einzähnig angreifende Nitratgruppen koordiniert, welche zu zwei kristallographisch unterschiedlichen Spezies,  $\text{N}(1)\text{O}_3^-$  und  $\text{N}(2)\text{O}_3^-$ , gehören. Die Au–O-Abstände betragen 199,0(7) (2x) und 200,7(8) (2x) pm und die Bindungswinkel O–Au–O weichen nur leicht von  $90^\circ$  ab, so dass nahezu eine ideale quadratisch planare Koordination um das  $\text{Au}^{3+}$ -Ion vorliegt (Abb. 32).

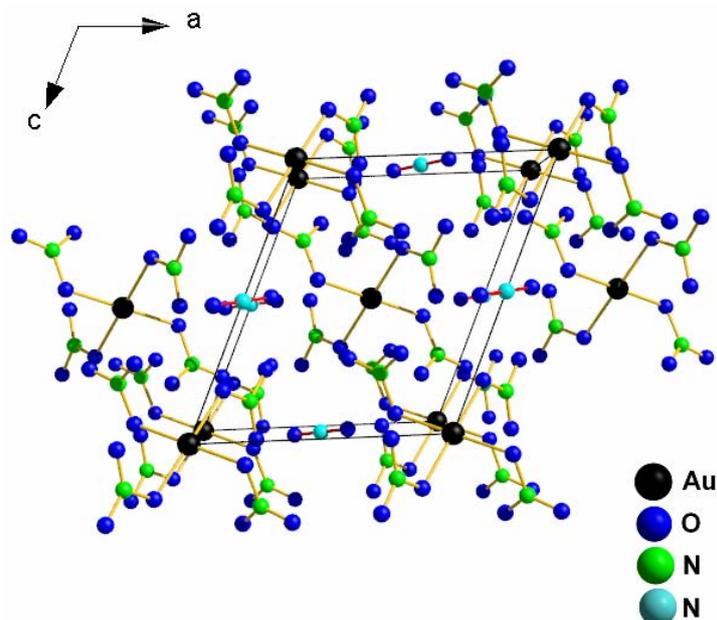


Abb. 32: Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  in Richtung  $[010]$

Der Ladungsausgleich erfolgt durch Nitryliumionen, in denen das Stickstoffatom auf der speziellen Wyckoff-Lage 2b (0, 0,  $\frac{1}{2}$ ) liegt. In den linearen  $\text{NO}_2^+$ -Ionen sind zwei kristallographisch identische Sauerstoffatome an das zentrale Stickstoffatom mit einem Abstand von 111,2(9) pm gebunden. Dieser Wert stimmt sehr gut mit bereits bekannten Nitryliumverbindungen überein [72,82,86,87]. Für das N3-Atom lässt sich eine

Umgebung von acht Sauerstoffatomen mit Abständen zwischen 273 pm und 330 pm finden, weitere Sauerstoffatome befinden sich erst in einem Abstand von mehr als 365 pm (Abb. 33) [13].

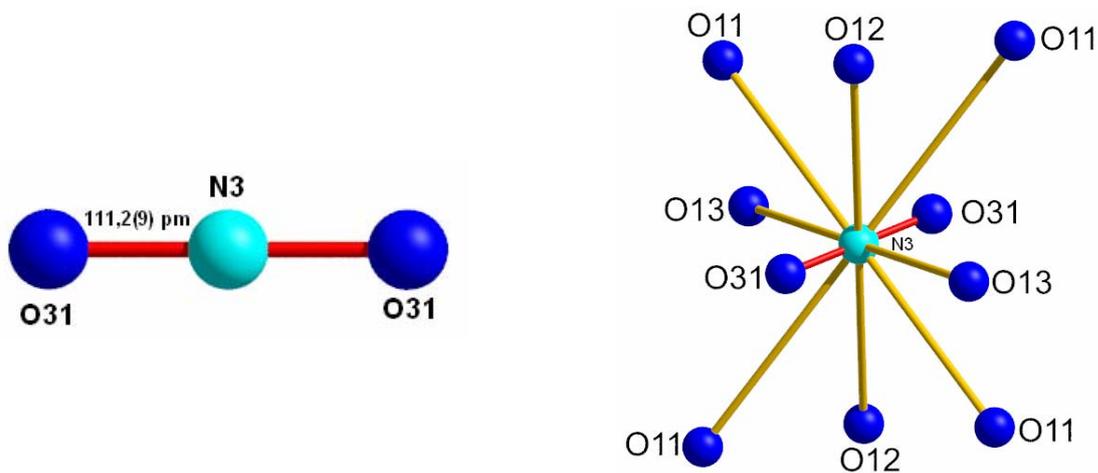


Abb. 33: Nitrylium-Kation (links) und seine Umgebung in der Kristallstruktur von  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  (rechts)

### 2.2.3.2 Pulverröntgenographische Untersuchungen an $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$

In der Schutzgasbox wurde eine Pulverprobe von  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  auf einen Flächenträger präpariert und mit einem Pulverdiffraktometer gemessen. Das beobachtete und das simulierte Pulverdiffraktogramm stimmen sehr gut überein (Abb. 34). Die Lage der Reflexe und auch die Intensitäten sind nahezu gleich, leichte Abweichungen resultieren aus Textureffekten, was auch auf die nicht sphärische Geometrie des Kristalls zurückzuführen ist. Die zahlreichen Reflexe bestätigen auch hier die niedersymmetrische, monokline Verbindung.

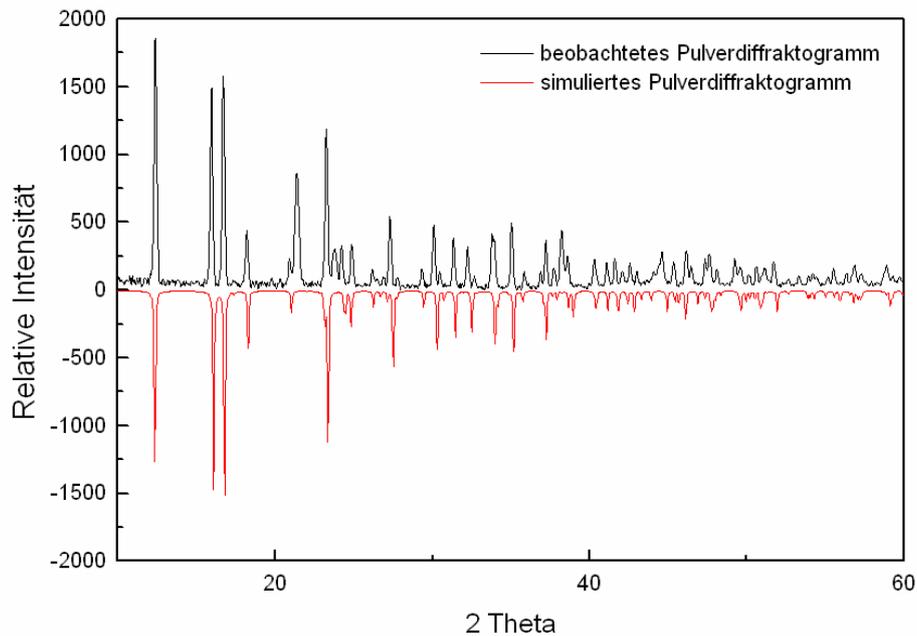


Abb. 34: Pulverdiffraktogramm von  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  bei Raumtemperatur (schwarz: beobachtet, rot: simuliert)

In Abbildung 35 sind die beiden Diffraktogramme von  $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  und  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  gegenübergestellt. Es ist eine leichte Verschiebung der Nitrosyliumverbindung zu 2 Theta Werten zu sehen. Der Vergleich ist wichtig zur röntgenographischen Unterscheidung beider Verbindungen.

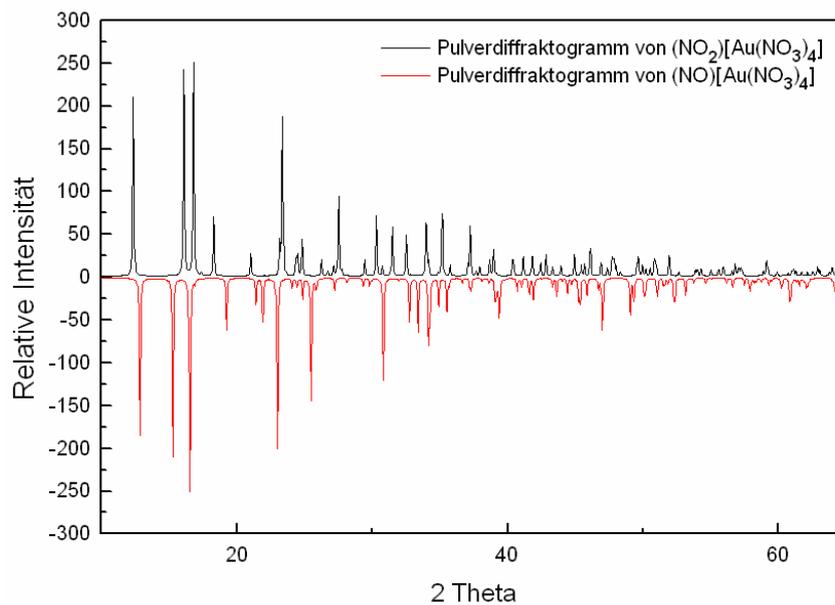


Abb. 35: Pulverdiffraktogramm von  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  (schwarz) und  $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  (rot) bei Raumtemperatur

In Tabelle 14 sind die Ergebnisse der Indizierung des Pulverdiffraktogramms auf Basis der Einkristalldaten aufgeführt. Mit Hilfe einer least-square Verfeinerung mit 31 Reflexen wurden folgende Gitterkonstanten und Winkel erhalten:  $a = 775,0(1)$  pm,  $b = 810,2(7)$  pm,  $c = 898,7(1)$  pm,  $\beta = 112,67^\circ(1)$ .

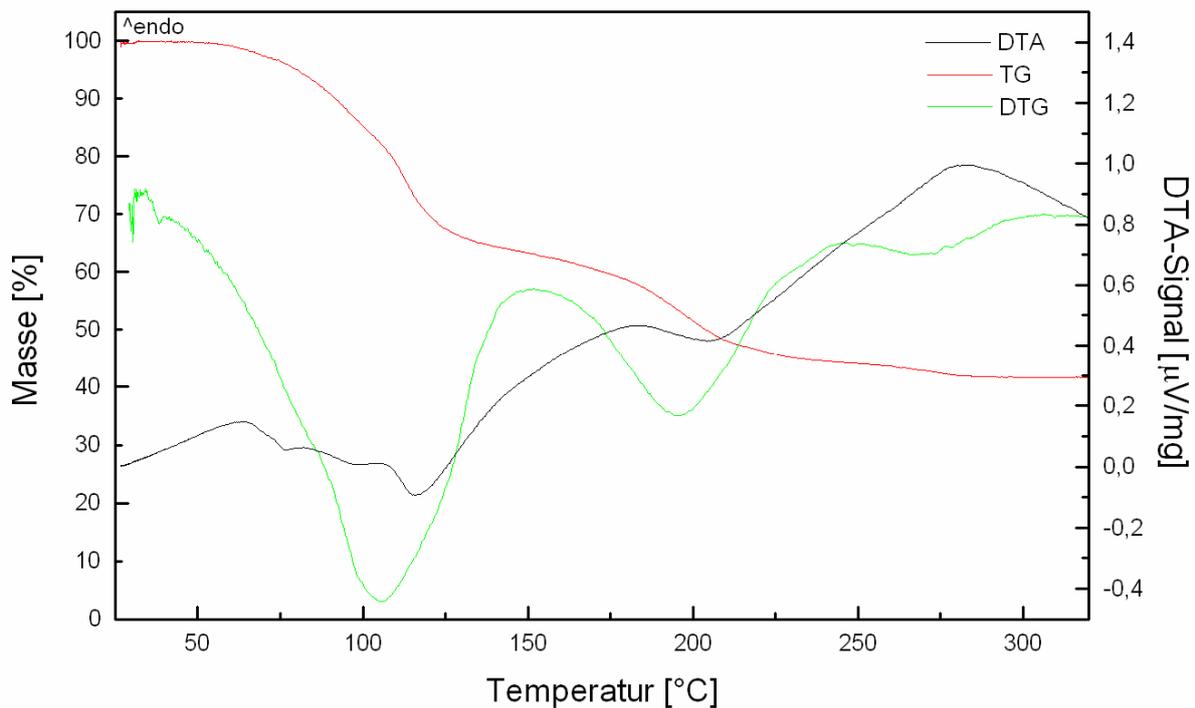
Tab. 14: Daten aus der Indizierung des Pulverdiffraktogramms von  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$

Anzahl d. Reflexe	2 $\theta$ ber.	h	k	l	2 $\theta$ beob.	beob.-ber.	Intensität rel. [%]	d[beob.] [Å]	d[ber.] [Å]
1	12,846	-1	0	1	12,847	-0,0009	74,6	6,8858	6,8853
2	15,277	0	1	1	15,276	0,0013	83,7	5,7950	5,7955
3	16,520	1	1	0	16,520	-0,0007	100,0	5,3619	5,3616
4	19,244	1	0	1	19,247	-0,0032	24,5	4,6085	4,6078
5	21,414	0	0	2	21,413	0,0009	13,2	4,1462	4,1463
6	21,922	0	2	0	21,921	0,0015	20,4	4,0511	4,0514
7	22,995	-1	1	2	22,993	0,0025	80,6	3,8645	3,8649
8	24,879	2	0	0	24,882	-0,0027	10,2	3,5759	3,5755
9	25,488	-2	1	1	25,484	0,0041	58,4	3,4919	3,4924
		-1	2	1	25,489	-0,0008			3,4918
10	30,819	1	1	2	30,815	0,0049	53,5	2,8989	2,8994
		0	2	2	30,832	-0,0126			2,8978
11	32,753	2	1	1	32,756	-0,0034	21,1	2,7321	2,7318
12	33,396	2	2	0	33,397	-0,0008	25,3	2,6809	2,6808
13	34,159	-2	2	2	34,150	0,0091	31,7	2,6228	2,6234
14	34,905	-3	0	1	34,897	0,0074	14,6	2,5684	2,5689
		0	3	1	34,908	-0,0036			2,5682
15	35,502	1	3	0	35,500	0,0019	17,3	2,5266	2,5267
16	37,298	-1	2	3	37,300	-0,0016	6,6	2,4089	2,4088
17	39,099	-1	3	2	39,108	-0,0097	12,2	2,3020	2,3015
18	39,367	3	1	0	39,370	-0,0028	19,0	2,2869	2,2868
19	41,589	-3	2	1	41,593	-0,0041	7,8	2,1698	2,1696
20	41,900	2	3	0	41,884	0,0162	11,3	2,1544	2,1552
		-1	1	4	41,898	0,0019			2,1545
21	43,623	0	0	4	43,623	-0,0005	9,6	2,0732	2,0732
22	44,422	1	3	2	44,420	0,0018	8,0	2,0377	2,0378
23	45,349	1	2	3	45,341	0,0084	12,7	1,9982	1,9986
24	45,862	2	3	1	45,863	-0,0010	9,0	1,9771	1,9770
25	46,997	-2	2	4	46,983	0,0141	24,5	1,9319	1,9324
		-3	1	4	46,990	0,0076			1,9322
		0	3	3	46,999	-0,0016			1,9318
26	49,068	3	2	1	49,058	0,0103	17,8	1,8551	1,8555

		-4	1	1	49,073	-0,0051			1,8549
		1	4	1	49,087	-0,0190			1,8544
27	50,103	2	1	3	50,118	-0,0153	8,9	1,8192	1,8187
28	51,054	4	0	0	51,046	0,0084	9,3	1,7875	1,7878
		3	3	0	51,063	-0,0085			1,7872
29	52,321	3	1	2	52,305	0,0160	11,9	1,7471	1,7476
30	53,158	-1	3	4	53,149	0,0092	8,0	1,7216	1,7219
		-4	0	4	53,167	-0,0086			1,7213
31	60,873	-5	1	2	60,853	0,0197	11,3	1,5206	1,5210
		-1	5	2	60,873	0,0004			1,5206

### 2.2.3.3 Thermischer Abbau von $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$

Die thermische Zersetzung von Nitryliumtetranitratogaurat erfolgt in einem zweistufigen Abbauprozess (Abbildung 36). Während die DTA-Kurve einige nicht gut aufgelöste Peaks aufweist, zeigt die thermogravimetrische Kurve zwei Stufen, welche durch die DTG-Kurve deutlich aufgelöst werden können. Zudem deutet die DTG-Kurve auf noch weitere mögliche Zersetzungsschritte hin, welche allerdings auch durch erneute thermische Analysen mit verschiedenen Heizraten noch nicht näher geklärt werden konnten. Aufgrund des beobachteten Massenverlustes ist das Abbauprodukt elementares Gold. Der erste gut aufgelöste Zersetzungsschritt von  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  beginnt bei einer Temperatur von 57 °C und endet bei 167 °C. Das Maximum des Peaks befindet sich bei 117 °C. Hier zeigt die TG-Kurve einen Massenverlust von ca. 39%, was 192 atomaren Masseneinheiten entspricht. Der Beginn der zweiten Stufe befindet sich bei 176 °C und endet bei 277 °C; das Maximum liegt hier bei 209 °C. Der beobachtete Gesamtmassenverlust beträgt 58,4% und weicht nur leicht von dem berechneten Massenverlust 59,9% für elementares Gold ab.

Abb. 36: Thermischer Abbau von  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ Tab. 15: Daten zum thermischen Abbau von  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ 

$T_{\text{Beginn}}$ [°C]	$T_{\text{Ende}}$ [°C]	$T_{\text{max}}$ [°C]	Massenverlust (beobachtet)	Produkt	Massenverlust (berechnet)
57	167	117	39,0%		
176	277	209	19,4%	Au	
		$\Sigma$	58,4%	Au	59,9%

Es zeigte sich, dass bei thermischen Messungen zwischen verschiedenen Präparaten Differenzen auftraten. Diese lassen sich durch die Messung einer möglichen Mischphase von  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  und  $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  erklären. Die unterschiedlichen Zersetzungstemperaturen und Gesamtmassenverluste verschiedener Präparate könnten sich mit einer anderen Zusammensetzung des eingesetzten Distickstoffpentoxids erklären lassen. Denkbar wäre, dass Mischkristallssysteme gemäß  $(\text{NO})_{1-x}(\text{NO}_2)_x[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  vorliegen. Solche Mischkristallssysteme traten zum Beispiel bei Nitratzirkonaten auf und konnten strukturell charakterisiert werden [87].

Um Aussagen über das entstandene Intermediat treffen zu können, wurde die Messung wiederholt, allerdings nur bis zu einer Temperatur von 130 °C. Zur Aufklärung wurde eine Pulveraufnahme des Rückstandes aufgenommen. Es ist jedoch sehr gut zu sehen, dass sich bei dieser Temperatur bereits elementares Gold gebildet hat und daneben ein mögliches amorphes Intermediat auftreten könnte. Die aus Einkristalldaten simulierten Reflexe für Gold finden sich in Anzahl und Intensität in dem beobachteten Diffraktogramm wieder (Abb. 37).

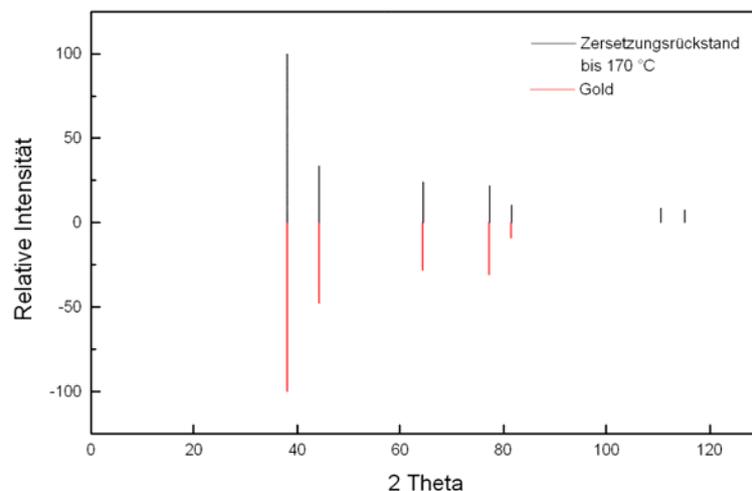


Abb. 37: Pulverdiffraktogramm des Zersetzungsrückstandes von  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  bei 170 °C verglichen mit Daten von elementarem Gold

Außerdem wurde als mögliches Zwischenprodukt  $\text{Au}_2\text{O}_3$ , dessen Diffraktogramm auch mit Hilfe von Einkristalldaten simuliert wurde, ausgeschlossen (Abb. 38). Die Reflexe und die Intensitäten stimmen nicht überein.

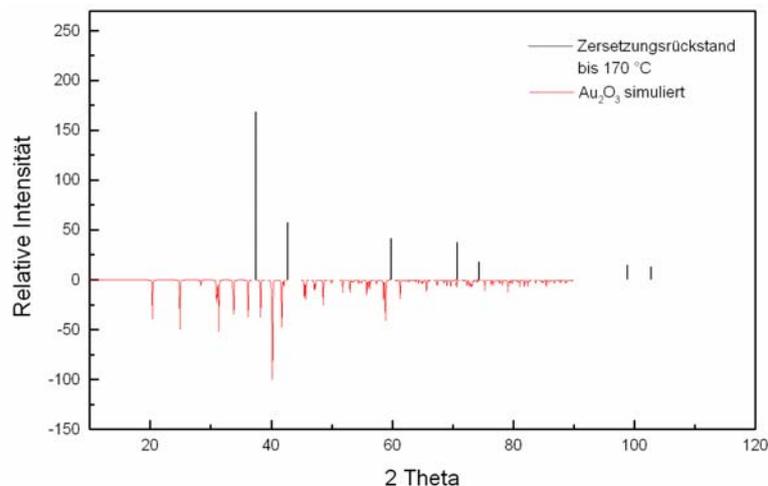


Abb. 38: Pulverdiffraktogramm des Zersetzungsrückstandes von  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  bei 170 °C verglichen mit Daten von  $\text{Au}_2\text{O}_3$

Das beim thermischen Abbau von  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  entstandene Intermediat konnte somit nicht abschließend bestimmt und charakterisiert werden.

#### 2.2.3.4 Elektronenmikroskopische Untersuchungen des Zersetzungsrückstandes von $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$

Der Zersetzungsrückstand wird mit Hilfe von EDX-Messungen auf seine Zusammensetzung untersucht. Das Ergebnis dieser Messung zeigt, dass es sich bei dem Rückstand um reines Gold handelt (Abb. 39). Um Aussagen über die Größe der entstandenen Goldpartikel treffen zu können, wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen des Rückstandes gemacht. Daraus lässt sich eine durchschnittliche Partikelgröße von 500 nm und kleiner abschätzen. Die Aufnahme wurde von einem Zersetzungsrückstand gemacht, welcher bis zu einer Temperatur von 350 °C geheizt wurde. Auf dem Bild ist bereits eine deutliche Aggregation der Goldpartikel zu sehen. Um demnach einzelne, kleine Goldpartikel zu bekommen, darf die Verbindung  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  nicht bis zu so derart hohen Temperaturen geheizt werden.

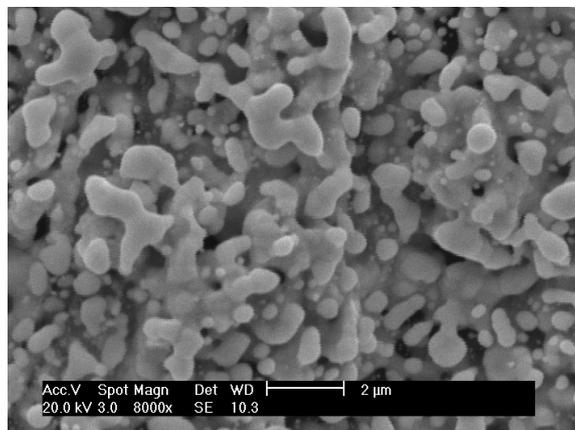


Abb. 39: REM-Aufnahme des Zersetzungsrückstandes von  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$

2.2.3.5 Daten aus Einkristalluntersuchungen von  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ 

Tab. 16: Kristallographische Daten und ihre Bestimmung

Molmasse	490,99 g/mol
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Gitterparameter	$a = 775,1(2)$ pm $b = 810,2(2)$ pm $c = 898,7(2)$ pm $\beta = 112,67^\circ(3)$
Zellvolumen	$520,8(2)$ Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten	2
Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]	3,131
Diffraktometer	Stoe IPDS I
Strahlung	Mo-K $\alpha$ (Graphitmonochromator, $\lambda=71,07$ pm)
Temperatur	293 K
Messbereich	$5^\circ < 2\theta < 54^\circ$
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 9$ $-10 \leq k \leq 10$ $-11 \leq l \leq 11$
Rotationsbereich, $\varphi$ -Inkrement	$0^\circ < \varphi < 200^\circ$ ; $2.0^\circ$
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit	10 min
Detektorabstand	60 mm
Datenkorrektur	Polarisations- und Lorentzfaktoren
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung [44,47]
$\mu$	$142,31$ cm <sup>-1</sup>
gemessene Reflexe	4416
symmetrieunabhängige Reflexe	1137
davon mit $I_o > 2\sigma(I_o)$	617
$R_{\text{int}}$ ; $R_\sigma$	0,1224; 0,1407
Strukturbestimmung	SHELXS-97 and SHELXL-97 [45,46]
Streufaktoren	International Tables, Vol. C [88]
Extinktionskoeffizient	0,0010(4)
Goodness of fit	0,805
$R_1$ ; $wR_2$ ( $I_o > 2\sigma(I_o)$ )	0,0337; 0,0534
$R_1$ ; $wR_2$ (alle Daten)	0,0985; 0,0622
Min./Max. Restelektronendichte	-1,640 / 1,127 Å <sup>-3</sup>

Tab. 17: (NO<sub>2</sub>)[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]: Atomlagen und äquivalenter Verschiebungsparameter

Atom	Wyckoff	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub> ·10 <sup>-1</sup> /pm <sup>2</sup>
Au1	2a	0	0	0	23,2(2)
N1	4e	0,168(1)	0,766 (1)	0,864 (1)	31(2)
N2	4e	0,365(1)	0,073(2)	0,225(1)	36(2)
N3	2b	0	0	1/2	29(3)
O11	4e	0,681 (1)	0,808 (1)	0,252(1)	44(2)
O12	4e	0,049(1)	0,896(1)	0,8177(8)	34(2)
O13	4e	0,248(1)	0,734(1)	0,005(1)	44(2)
O21	4e	0,005(1)	0,343(1)	0,778(1)	55(3)
O22	4e	0,2462(9)	0,114(1)	0,0747(8)	31(2)
O23	4e	0,321(1)	0,957(1)	0,293(1)	36(3)
O31	4e	0,102(1)	0,910(1)	0,488(1)	43(2)

$$U_{eq} = \frac{1}{3} [U_{22} + 1/\sin^2 \beta (U_{11} + U_{33} + 2U_{13} \cos \beta)]$$

Tab. 18: (NO<sub>2</sub>)[Au(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter

Atom	U <sub>11</sub> 10 <sup>-1</sup> /pm <sup>2</sup>	U <sub>22</sub> 10 <sup>-1</sup> /pm <sup>2</sup>	U <sub>33</sub> 10 <sup>-1</sup> /pm <sup>2</sup>	U <sub>23</sub> 10 <sup>-1</sup> /pm <sup>2</sup>	U <sub>13</sub> 10 <sup>-1</sup> /pm <sup>2</sup>	U <sub>12</sub> 10 <sup>-1</sup> /pm <sup>2</sup>
Au1	20,4(3)	22,2(3)	23,1(3)	2,8(10)	3,92(18)	1,7(10)
N1	25(5)	29(6)	44(6)	-4(5)	20(5)	5(4)
N2	19(5)	48(8)	27(6)	-8(5)	-9(4)	-6(5)
N3	28(6)	27(8)	29(6)	10(20)	9(5)	-10(20)
O11	50(5)	41(6)	52(5)	5(4)	32(4)	-3(4)
O12	30(4)	37(5)	30(4)	10(4)	7(3)	15(4)
O13	57(5)	40(6)	30(5)	10(4)	10(4)	31(4)
O21	33(5)	65(7)	52(6)	-3(5)	0(4)	19(5)
O22	16(4)	39(5)	31(4)	4(4)	3(3)	-5(3)
O23	26(4)	43(11)	29(5)	10(4)	0(3)	-2(4)
O31	41(5)	38(6)	54(5)	7(4)	22(5)	3(4)

Tab. 19: Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (°) in  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ 

Au-O12	2x	200,7(8)	O12-Au-O12	180
-O22	2x	199,0(7)	O22-Au-O22	180
			O12-Au-O22	2x 90,7(3)
N1-O11		121(1)	O22-Au-O12	2x 89,3(3)
-O12		135(1)		
-O13		120 (1)	O11-N1-O12	113,3(9)
			O11-N1-O13	126(1)
N2-O21		121(1)	O12-N1-O13	120,8(9)
-O22		135(1)		
-O23		124(1)	O21-N2-O22	115(1)
			O21-N2-O23	127(1)
N3-O31	2x	111,2(9)	O22-N2-O23	118(1)
			O31-N3-O31	180

#### 2.2.4 Anmerkung zur Synthese von $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ und $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$

$(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  und  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  werden über denselben Syntheseweg, durch die Umsetzung von  $\text{N}_2\text{O}_5$  mit elementarem Gold, gewonnen. Da bereits bei der Synthese des reinen Eduktes Probleme auftreten, wie in 1.4 Spezieller Teil beschrieben, ist es nicht trivial die Reaktion mit elementarem Gold gezielt zu steuern. Dadurch, dass vermutlich bei jeder neuen Darstellung des Eduktes unterschiedliche Konzentrationen des  $\text{N}_2\text{O}_4/\text{N}_2\text{O}_5$ -Systems vorliegen, ist es äußerst schwierig, genaue Aussagen über die Reaktion und den Reaktionsmechanismus zu treffen. Wie rein das vorliegende und für die Reaktion verwendete  $\text{N}_2\text{O}_5$  letztlich ist, konnte mit der zugrunde liegenden Ausstattung nicht bestimmt werden. Dieses ist jedoch für die Steuerung der Reaktion von immenser Bedeutung. Es wurde versucht, durch Zugabe von  $\text{N}_2\text{O}_5$  zu Kristallen von  $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  die Nitryliumverbindung zu synthetisieren. Die Kristalle der Nitrosyliumverbindung lösten sich in dem  $\text{N}_2\text{O}_5$  auf, kristallisierten jedoch nach mehreren Tagen wieder zur vorgelegten Verbindung  $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  aus. Eine

Änderung des  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Anteils führte weder zu der Nitryliumverbindung  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  noch zu einer Änderung der Viskosität des Precursors. Ein anderer wichtiger Aspekt ist die Konzentration des Eduktes  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Bei der Darstellung von  $\text{N}_2\text{O}_5$  entsteht als Nebenprodukt immer eine gewisse Menge  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Für das Erstellen von Konzentrationsreihen wäre ein Phasendiagramm von Vorteil. Dieses liegt für  $\text{N}_2\text{O}_5$  jedoch noch nicht vor. Die Ergebnisse der Experimenten lassen auf folgende Hypothesen schließen: Liegt in dem dargestellten  $\text{N}_2\text{O}_5$  ein hoher Anteil  $\text{N}_2\text{O}_4$  vor, ist die Bildung der Nitrosyliumverbindung  $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  begünstigt, während bei einem deutlichen Überschuss von  $\text{N}_2\text{O}_5$  die Nitryliumverbindung  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  entsteht. Erfahrungsgemäß zeigt sich außerdem, dass bei einer hohen Konzentration an eingesetztem Goldpulver die Nitrosyliumverbindung und bei einer geringeren Konzentration an Gold die Nitryliumverbindung entsteht. Im Rahmen dieser Arbeit ist es jedoch nicht gelungen, diese Hypothese durch Messergebnisse zu verifizieren.

## 2.3 Zersetzungsverhalten der Gold-Precursor an definierten Oberflächen

Die Goldverbindungen  $(\text{NH}_4)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ ,  $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  und  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  wurden oberflächenspektroskopischen Analysen unter Ultrahochvakuumbedingungen unterzogen, um das Zersetzungsverhalten der Precursor an Siliciumeinkristall- und Oxidoberflächen genauer zu untersuchen. Kenntnisse über das Adsorptionsverhalten der Precursor können helfen, die Synthese beispielsweise in Bezug auf das Zersetzungsverhalten zu optimieren. Dabei werden mit Hilfe der Thermischen Desorptionsspektroskopie (TDS) Erkenntnisse über die Bindungsenergien und Zerfallprozesse erhalten, die mit den Daten aus thermoanalytischen Untersuchungen korreliert werden können. Mittels Röntgenphotonenspektroskopie (XPS) sollen die Änderungen der Strukturen bei Kontakt mit der Oberfläche ermittelt werden.

Die folgenden Ergebnisse wurden in Kooperation mit der AG Al-Shamery erhalten. [89]

### 2.3.1 Versuche mit $(\text{NH}_4)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$

Es wurden Lösungen von  $(\text{NH}_4)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  in verschiedenen Solventien eingesetzt, um Abscheidungen mit einem Flüssiginjektionsdosierer („*liquid injection dosing*“) durchzuführen. Die Versuche scheiterten aufgrund der Zersetzbarkeit der Lösungen. In einigen organischen Lösungsmitteln, wie Isopropanol und längerkettigen Alkoholen, ist die Verbindung löslich, allerdings sind die Lösungen nur eine begrenzte Zeit beständig. Nach einiger Zeit ist eine Schlierenbildung zu erkennen, die zu einem braunen Niederschlag führt. Die beobachtete Abscheidung elementaren Goldes lässt vermuten, dass  $\text{Au}^{3+}$  in diesen Medien bereits ein hinreichend starkes Oxidationsmittel ist, das heißt, die frisch angesetzte Lösung muss sehr schnell verarbeitet werden. Es konnte beobachtet werden, dass das unter Ultrahochvakuum-Bedingungen verdampfbare Lösungsmittel den Precursor noch im Dosierer zersetzte.

### 2.3.2 Versuche mit $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ und $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$

Die Lösungen der Verbindungen  $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  und  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  in  $\text{N}_2\text{O}_5$  haben eine sehr hohe Viskosität und sind daher für Abscheidungen mit dem Flüssigdosierer ungeeignet. Zudem ist das sehr reaktive  $\text{N}_2\text{O}_5$  äußerst korrosiv gegenüber verschiedenen Stählen, das heißt auch gegenüber dem Material aus dem das *liquid injection dosing*-System besteht. Daher wurden die Proben mit einem Tropfverfahren (drop coating) oder einem Rotationsbeschichtungsverfahren (spin coating) auf den Silicium-Wafer gebracht. Anschließend wurde der Wafer in eine Ultrahochvakuum-Kammer eingeschleust, um weiterführende Experimente bei einem Druck von  $10^{-10}$  mbar durchzuführen. Das Lösungsmittel  $\text{N}_2\text{O}_5$  verdampfte in der Kammer vollständig, so dass der reine Precursor auf der Oberfläche vorlag.

Die vorgenommenen TDS-Messungen weichen von den konventionellen TDS-Verfahren in so weit ab, als dass keine einfache Desorption von einem Gas von einer Oberfläche, sondern die thermisch induzierte Zersetzung und Desorption des Precursors in die Gasphase gemessen wurde.

Beide Verbindungen zersetzen sich durch thermisches Erhitzen vollständig zu elementarem Gold. Die thermischen Desorptionsspektren zeigen, wie bereits die SDTA-Messungen, dass die beiden Precursor unterschiedliche Zersetzungsmechanismen aufweisen. Die Mechanismen sind komplex, wie anhand der Spektren für Spezies der Massen 28 u ( $\text{N}_2$ ), 30 u ( $\text{NO}$ ), 32 u ( $\text{O}_2$ ), 44 u ( $\text{N}_2\text{O}$ ), 46 u ( $\text{NO}_2$ ) zu sehen ist (Abb. 40).

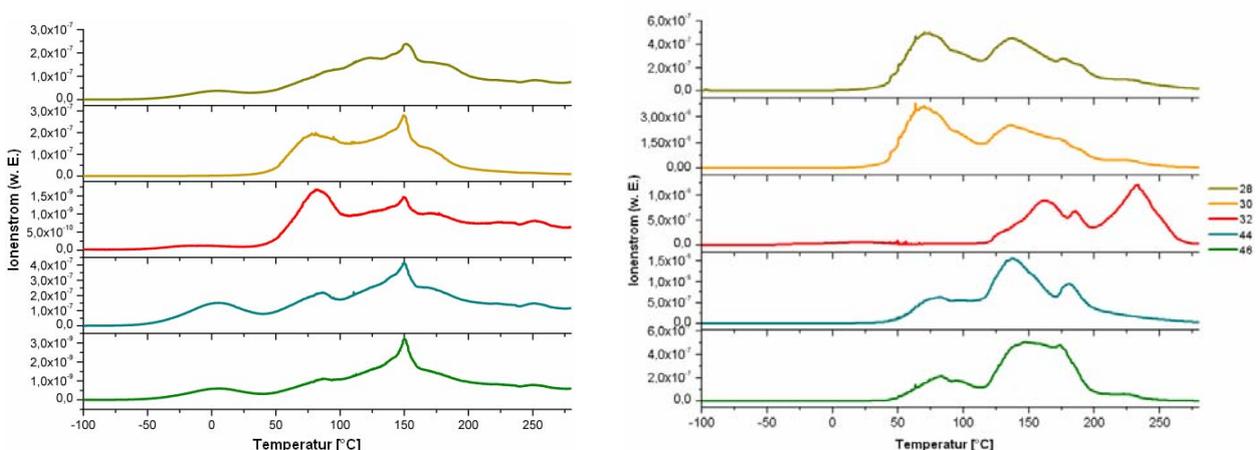


Abb. 40: TDS-Spektren von  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  (links) und  $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  (rechts); von oben nach unten  $m/z = 28, 30, 32, 44, 46$

Das TDS-Spektrum von  $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  zeigt, dass sich bei Temperaturen um  $200\text{ °C}$  eine oxidische Spezies gebildet hat, da bei höheren Temperaturen fast nur noch Desorption von Sauerstoff (Masse 32,  $\text{O}_2$ ) zu beobachten ist.

Bei diesen Temperaturen ist die Verbindung  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  bereits vollständig zersetzt. Allerdings weist sie Stickstoffanteile in der Zersetzung auf, was auf die Bildung eines stickstoffhaltigen Intermediats hindeutet. Die Desorption von Sauerstoff und Stickstoffmonoxid beginnt bei Temperaturen ab  $55\text{ °C}$  mit einem Maximum bei  $75\text{ °C}$ . Eine genaue Angabe zu der Zusammensetzung des gebildeten Zwischenproduktes kann auch hier nicht gemacht werden.

In Abbildung 41 sind die Si-Wafer vor der TDS-Messung und nach dem Heizen bis auf  $350\text{ °C}$  zu sehen. Vor der Messung ist ein brauner, körniger Film des Precursors auf dem Wafer zu erkennen, was auf die hohe Konzentration der eingesetzten Lösung zurückzuführen ist. Nach der Messung hat sich ein deutlich sichtbarer Gold-Film auf der Oberfläche abgeschieden, der aber die Heterogenität und die Grobkörnigkeit der Precursor-Schicht widerspiegelt. Durch das Aufbringen der Precursor-Lösung mit dem drop coating-Verfahren ist der Wafer nicht exakt mittig benetzt worden.

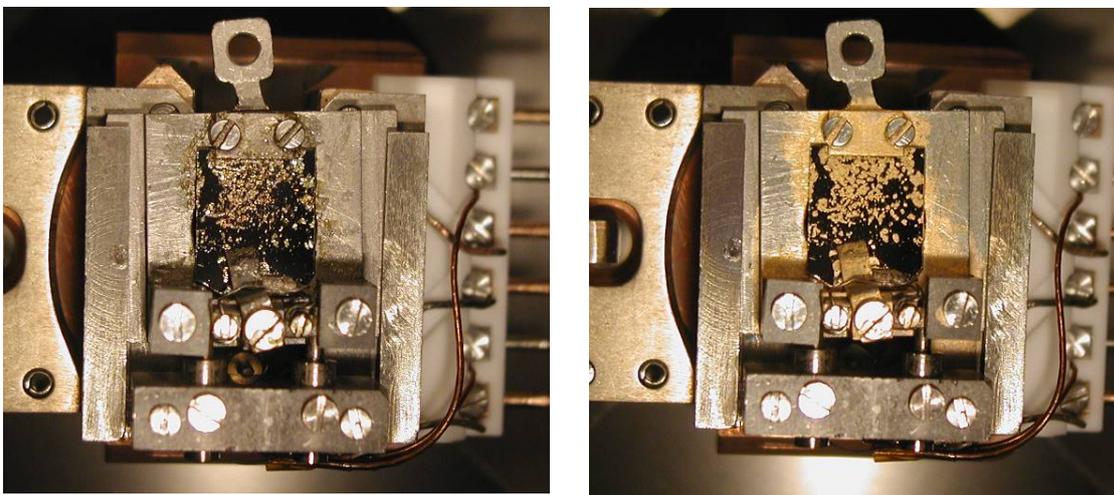


Abb. 41: Si-Wafer vor (links) und nach (rechts) der TDS-Messung von  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$

Detaillierte XPS-Studien des thermischen Abbaus von  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  zeigen, ebenso wie die DTA- und TDS-Studien, dass ein bisher unbekanntes Intermediat auftritt. Die Verbindung  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  wurde auf  $\text{SiO}_2$ -/Si(111)-Oberflächen gemessen. In Abbildung 42 ist das Spektrum im Au 4f-Bereich in Abhängigkeit von der Temperatur zu sehen.

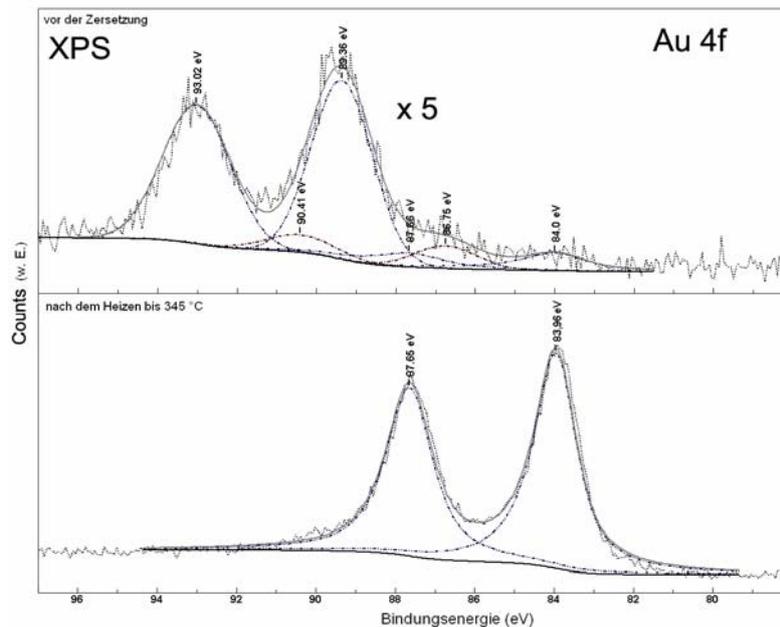


Abb. 42: XPS-Daten im Au 4f-Bereich der Verbindung  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  vor (oben) und nach (unten) der Zersetzung in Abhängigkeit von der Temperatur

Die gestrichelt-gepunktete-gepunktete Linie in beiden Spektren beschreibt das für elementares Gold charakteristische Au 4f Dublett Signal, welches aus Au 4f<sub>5/2</sub> (87,66/87,67 eV) und Au 4f<sub>7/2</sub> (84,0/83,96 eV) besteht. Nach der Zersetzung sind nur noch die Signale für elementares Gold zu sehen.

Das Spektrum vor der Zersetzung ist sehr komplex und es können zwei weitere Au 4f-Spezies bei höheren Bindungsenergien gefunden werden. Die größere Au 4f-Spezies (gestrichelte Linie) mit den Werten 93,02 eV und 89,36 eV weicht deutlich von den Werten für elementares Gold ab und kann daher dem Au<sup>3+</sup> von  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  zugeordnet werden [13]. Derart starke Verschiebungen für Au<sup>3+</sup>-Spezies (91,6 eV und 88,1 eV) lassen sich auch in anderen Goldverbindungen, wie  $[\text{Au}(\text{en})_2]\text{Cl}_3$  finden [90]. Die zweite Au 4f-Spezies (gestrichelt-gepunktete Linie) mit den Werten 90,41 eV und 86,75 eV lassen sich möglicherweise auf  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ , ein bereits gebildetes

Intermediat oder durch eine partielle Hydrolyse des Precursors zurückführen [13]. In der Literatur werden  $\text{Au}^{3+}$ -Verbindungen deutlich andere Bindungsenergien von 90,65 eV und 86,97 eV für  $\text{Au}(\text{OH})_3$  und 88,70 eV und 85,05 eV für  $\text{Au}_2\text{O}_3$  zugeschrieben [91]. Allerdings sind die Literaturwerte kritisch zu betrachten, da Reinheit und Zusammensetzung der gemessenen Verbindungen, nicht zweifelsfrei belegt sind. Die Werte für die Verbindung  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  sind diesbezüglich deutlich verschoben und ungewöhnlich hoch, wobei sich mögliche Aufladungseffekte ausschließen ließen. Demnach lässt die Verschiebung der XPS-Signale auf eine erhebliche Änderung der Bindungsenergie schließen, höchstwahrscheinlich durch Bildung einer niedervalenten Goldverbindung.

Untersuchungen zur photochemischen Zersetzung von  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  erfolgten durch Einsatz von Röntgenstrahlung. Es konnte beobachtet werden, dass bei längeren Messungen Banden bei 89,81 eV und 86,15 eV auftreten (Abb. 43).

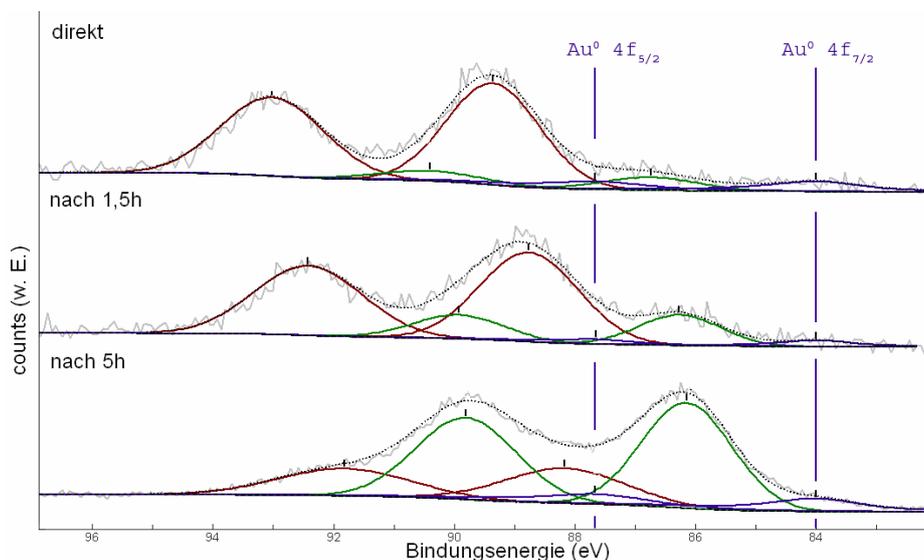


Abb. 43: XPS-Daten im Au 4f-Bereich der Verbindung  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  in Abhängigkeit von der Bestrahlung mit Röntgenstrahlung; zu Beginn der Messung (oben), nach 1,5 Stunden (Mitte) und nach 5 Stunden (unten)

Die Bindungsenergien dieses Zwischenprodukts unterscheiden sich um 1,3 eV und damit deutlich (Verschiebung zu höheren Bindungsenergien) von dem des durch thermisches Heizen erhaltenen Intermediats. Als Ergebnis kann daraus gefolgert werden, dass sich das thermisch induzierte und das photochemische

Zersetzungsverhalten des Precursors  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  gravierend voneinander unterscheiden. Eine mögliche Erklärung für die Bildung verschiedener Zwischenprodukte könnte die Elektronentransfer-Reaktivität für  $\text{NO}^+$  und  $\text{NO}^{2+}$  sein, welche sich demnach deutlich voneinander unterscheiden müssen [89].

### **3 $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ als Designer-Precursor zum „Schreiben“ von Goldstrukturen**

Ausgehend von den Untersuchungen zur thermischen und photochemischen Zersetzung von  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  wurde das Potential der Verbindung als Designer-Precursor zur gezielten Abscheidung von Goldstrukturen untersucht. Dies geschah in Kooperation mit der AG Fatikow. Um die Neuartigkeit des Ansatzes deutlich zu machen, sollen vorab kurz die bisher gängigen Verfahren skizziert werden.

#### **3.1 Abscheideverfahren [92,93]**

Ein besonders wichtiger Werkstoff für Mikrosysteme ist das Silicium, da es den Anwendungen entsprechend gute mechanische Eigenschaften hat, relativ preiswert und in großer Reinheit als Einkristall herstellbar ist. Daher werden in der Mikrosystemtechnik einkristalline Silicium-Scheiben, so genannte Si-Wafer, als Material verwendet, auf denen die Abscheideprozesse ablaufen.

Die bei einer Abscheidung entstehenden Schichten sind aufgrund des Nichtgleichgewichts häufig nicht kristallin (Zustand kleinster Enthalpie bzw. Gleichgewicht), sondern amorph oder polykristallin. Die Schichteneigenschaften wie zum Beispiel Dichte, Oberflächenrauheit und mechanische Spannungen können über die Herstellungsbedingungen beeinflusst werden. Zur Abscheidung werden verschiedene Dünnschichtverfahren angewendet.

### 3.1.1 PVD-Verfahren [93,94]

Beim *PVD-Verfahren* (*physical vapour deposition*) wird das abzuscheidende Material physikalisch in die Gasphase überführt und scheidet sich dann aus der Dampfphase durch Kondensation bzw. Adsorption auf dem Wafer ab. In diesem Verfahren liegt das abzuscheidende Material in fester Form in einer evakuierten Beschichtungskammer vor. Das thermische *Verdampfen* von Metallen, wie Gold, Chrom und Aluminium ist das älteste PVD-Verfahren. Dabei wird zunächst das Ausgangsmaterial aufgeschmolzen, bevor es verdampft wird. Heutzutage wird häufiger die Methode des *Sputterns* (Kathodenzerstäubung) angewendet. Das Ausgangsmaterial wird direkt vom festen in den dampfförmigen Zustand überführt. Dieses erfolgt durch Beschuss mit chemisch inerten ionisierten Teilchen aus einer dicken Platte des abzuscheidenden Materials. Es wird ein Materialdampf erzeugt, der sich dann aus der Gasphase auf dem Wafer niederschlägt. Eine weitere Variante des PVD-Verfahrens ist das *Ionenplattieren*, ein vakuumbasiertes und plasmagestütztes Beschichtungsverfahren.

Die PVD-Verfahren laufen, verglichen mit nachfolgend erläuterten Prozessen, bei relativ niedrigen Temperaturen (<500 °C) ab, somit kann auch eine Beschichtung temperaturempfindlicher Substratwerkstoffe erfolgen. Dabei werden dichte, kompakte, jedoch nicht immer störungsfrei aufwachsende Strukturen des Kondensats auf der Oberfläche erzeugt. Zudem kann es zu einer erheblichen Kontamination des Wafers kommen, da sich an den kalten Kammerwänden ebenfalls kleinste Partikel abscheiden, die später auf die Oberfläche fallen können. Die üblichen Schichtdicken des PVD-Verfahrens betragen zwischen wenigen nm bis zu einigen 10 µm. Die abgeschiedenen Schichten weisen häufig eine geringe Homogenität auf.

### 3.1.2 CVD-Verfahren [93,94]

Ein weiteres Abscheideverfahren ist das *CVD-Verfahren* (*chemical vapour deposition*), bei dem die Gasphase des abzuscheidenden Materials mit Hilfe chemischer Verfahren erzeugt wird. Alle Komponenten, die für die neue Schicht notwendig sind, werden als Gase angeboten, die dann chemisch auf der heißen Waferoberfläche reagieren und die

neue Schicht bilden. Dabei liegen Temperaturen von 500-1200 °C vor und es können relativ hohe Schichtdicken erzeugt werden.

Eine Prozessvariante des CVD-Verfahrens ist das *Normaldruck-CVD (atmospheric pressure cvd, AP-CVD)*, das den geringsten technischen Aufwand erfordert, da neben dem Reaktor nur je eine Baugruppe zur Prozessgasversorgung und Wafer-Heizung benötigt wird. Bei dem Verfahren wird zwar unter Normaldruck gearbeitet, aber die Temperaturen betragen zwischen 900-1200 °C. Bei der *Niederdruck-CVD (low pressure cvd)* wird versucht, die bei der AP-CVD-Methode auftretenden Probleme wie Kantenabdeckung und Chargenhomogenität zu beseitigen. Durch Senkung des Abscheidedruckes wird die freie Weglänge der Reaktanten erhöht, damit diese jeden Ort auf der Oberfläche erreichen. Außerdem wird eine geringere Reaktionstemperatur zwischen 600 – 800 °C benötigt. Eine wichtige Variante ist das *plasmagestützte CVD-Verfahren (plasma enhanced cvd, PE-CVD)*, bei dem durch ein Plasma die Reaktionskinetik so stark erhöht wird, dass selbst bei niedrigen Prozesstemperaturen (<400 °C) eine sehr gute Schichtwachstumsrate erzielt wird. Die *Gasphasenepitaxie* ist eine Sonderform des CVD-Verfahrens, mit der einkristalline Dünnschichten auf ein passendes Substrat abgeschieden werden. Bei diesem Verfahren erfolgt die kristalline Ablagerung von Material, das in der Prozessanlage im Gaszustand zur Verfügung steht. Die *metallorganische Gasphasenabscheidung (metal organic chemical vapour deposition, MO-CVD)* ermöglicht das Wachstum extrem dünner, geordneter Kristallschichten, die nur eine einzige Atomlage dick sein können. Daher ist es ein Schlüsselverfahren in der Halbleiterindustrie. Ein großer Nachteil dieser Technik ist die hohe Kontaminationsgefahr. Durch das Arbeiten mit kohlenstoff- und chloridhaltigen Verbindungen werden relativ große Mengen dieser Fremdatome in den Kristall eingebaut, so dass keine reinen Halbleiterkristalle erzeugt werden können. Durch die Verunreinigungen kann es zu unerwünschten Veränderungen der physikalischen Eigenschaften, der mechanischen Festigkeit und der Leitfähigkeit des Materials, kommen.

### 3.1.3 Belichtungsverfahren – Lithographie [93,94]

Der wesentliche Schritt der Mikrostrukturierung ist die Lithographie. In einer speziellen Schicht werden durch Röntgenstrahlung, Ionen, Elektronen oder Bestrahlung mit Licht elektrochemische Vorgänge angeregt, die sich im anschließenden Prozessschritt zur Erzeugung von Mikrostrukturen nutzen lassen.

Gold ist ein für lithographische Prozesse ausgesprochen interessantes Element. Aufgrund des geringen Gewichtes, der Inertheit und der hohen elektrischen und thermischen Leitfähigkeit kommt es zum Einsatz bei der Kontaktierung jeglicher Art von optischen und elektronischen Bauteilen. Beispielsweise werden elektronische Bauteile über dünne goldbeschichtete Bondpads mittels Draht kontaktiert [94]. Aufgrund der geringen Stabilität von Goldverbindungen ist das lasergestützte Abscheideverfahren erst in den späten 1980er Jahren zum Einsatz gekommen. *Baum et al.* gelang erstmals mit dem Precursor  $\text{Au}(\text{CH}_3)_2(\text{acac})$  eine Erzeugung dünner Goldstrukturen auf einem Silicium-Wafer [95,96]. Im Laufe der Jahre wurden unter anderem Goldphosphine und chloridhaltige Goldverbindungen bei Laserdepositionsverfahren verwendet [15,16,97-99].

Bei allen Verfahren kam es durch die Zusammensetzung der Verbindungen zu Kontaminationen mit Chlor oder Kohlenstoff. Dieses wirkte sich auf die Reinheit und die Beschaffenheit der dünnen Filme aus [100,101]. Die „Fremdelemente“ beeinflussten die Leitfähigkeit der abgeschiedenen Partikel oder Strukturen. Die Zersetzung der Precursor führte außerdem zu festen Rückständen, die sich oftmals schlecht von der Oberfläche entfernen lassen. Die Abscheideprozesse liefen zudem bei hohen Temperaturen ab, was einen hohen energetischen Aufwand erforderte und zuvor eingebrachte Halbleiterelemente zerstörte.

#### 3.1.3.1 Direkte Lithographie [92,93,102]

Bei der direkten (maskenlosen) Lithographie findet ein direkter Übertrag einer Schablone in eine spezielle Schichtstruktur statt. Ein Beispiel für die direkte Lithographie ist das Elektronenstrahlschreiben, bei dem die Belichtung mittels eines Elektronenstrahls erfolgt. Dabei wird dieser über die Oberfläche geführt, die strukturiert werden

soll. Die Auflösung ist abhängig von dem Substrat, dem Schichtwerkstoff und der Geometrie des Strahls. [92]

Mit diesem Verfahren können Strukturen mit wenigen hundert Nanometern Breite durch direktes Schreiben mit dem Elektronenstrahl erzeugt werden. Dieses Verfahren wird auch *Electron Beam induced Deposition (EBiD)* genannt. Die Zersetzung des eingesetzten Precursors kann in einem Rasterelektronenmikroskop (REM) stattfinden. Die gasförmige Ausgangssubstanz wird im Bereich des Abscheideortes in die Vakuumkammer des Mikroskops eingelassen. Der Elektronenstrahl, der in die zu strukturierende Oberfläche eindringt, verursacht zahlreiche Streueffekte. Diese haben zur Folge, dass Sekundärelektronen aus der Oberfläche ausgelöst werden, welche dann mit den adsorbierten Precursor-Molekülen reagieren. Zum einen können diese zu einer lokalen, festen Materialabscheidung führen, zum anderen werden die gasförmigen Reststoffe über das Vakuumsystem des Elektronenmikroskops abgeführt (Abb. 44) [102].

Die größten Vorteile des EBiD-Verfahrens sind der geringe Prozessaufwand, die Möglichkeit einer geringen Strukturabmessung durch den Elektronenstrahl und der maskenlose Lithographieprozess.

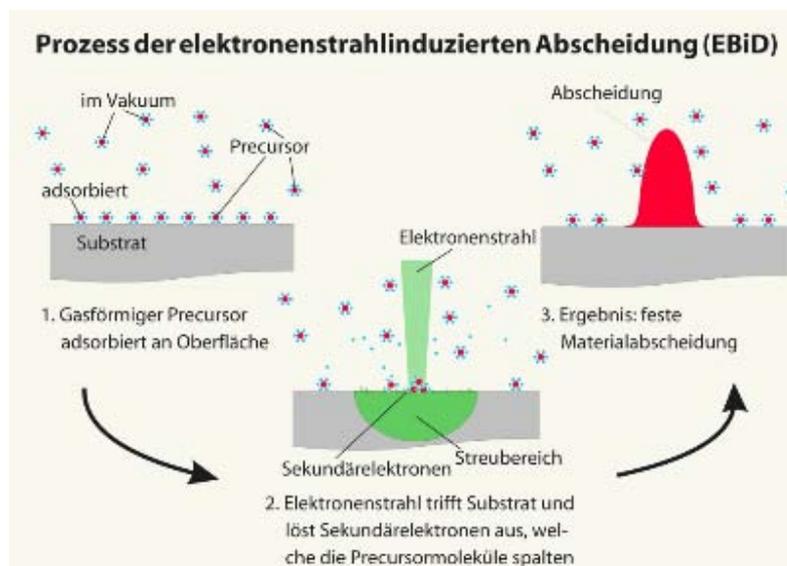


Abb. 44: Schematischer EBiD-Prozessablauf nach [102]

### 3.2 Gold-Nanostrukturierung durch elektronenstrahlinduzierte Abscheidung [103]

#### 3.2.1 Versuche mit $(\text{NH}_4)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$

Im Hinblick auf das Precursorpotential von Goldnitraten wurde zunächst  $(\text{NH}_4)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  für weitere Untersuchungen ausgewählt, da sich die Verbindung bei niedrigen Temperaturen zu elementarem Gold und gasförmigen Abbauprodukten zersetzt. Bei Verdampfungsversuchen von Lösungen von  $(\text{NH}_4)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  in Isopropanol kam ein Nanoroboter (Kantenlänge ca. 2,5 x 3 cm) zum Einsatz, mit dem lokal kleinste Strukturen von bis zu 30 nm Auflösung und homogene Schichten erzeugt werden können (Abb. 45).



Abb. 45: Miniatursteuerroboter mit Verdampfungsanlage zum Einbau in die Vakuumkammer des Rasterelektronenmikroskops

Der Prozessablauf für Lithographie-Versuche mit der Verdampfungsanlage gliedert sich in fünf Schritte:

1. Lösen von  $(\text{NH}_4)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  in Isopropanol
2. Aufbringen der Lösung auf das Substrat
3. Verdampfen des Lösungsmittels
4. Aktivieren des Precursors mit dem Elektronenstrahl im Rasterelektronenmikroskop
5. Lösen des nicht-aktivierten Precursors mit Lösungsmittel

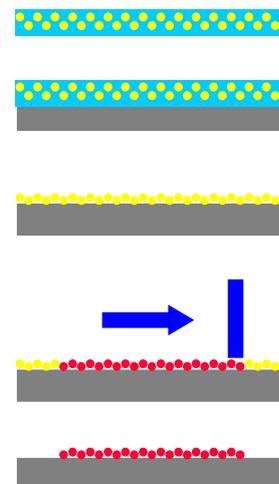


Abb. 46 : Prozessablauf der Gold-Nanostrukturierung mit Miniatursteuerroboter (Schema)

Die Versuche mit dem zu diesem Zweck konstruierten Gasinjektionssystem lieferten nicht die erwarteten Ergebnisse. Der Precursor zersetzte sich bereits in Isopropanol. Auf der Oberfläche konnten lediglich kleinste Goldpartikel beobachtet werden, die durch die Zersetzungsreaktion des Precursors entstanden sind. Außerdem konnte nur ein intervallartiges Verdampfen des Lösungsmittels beobachtet werden (Abb. 47).

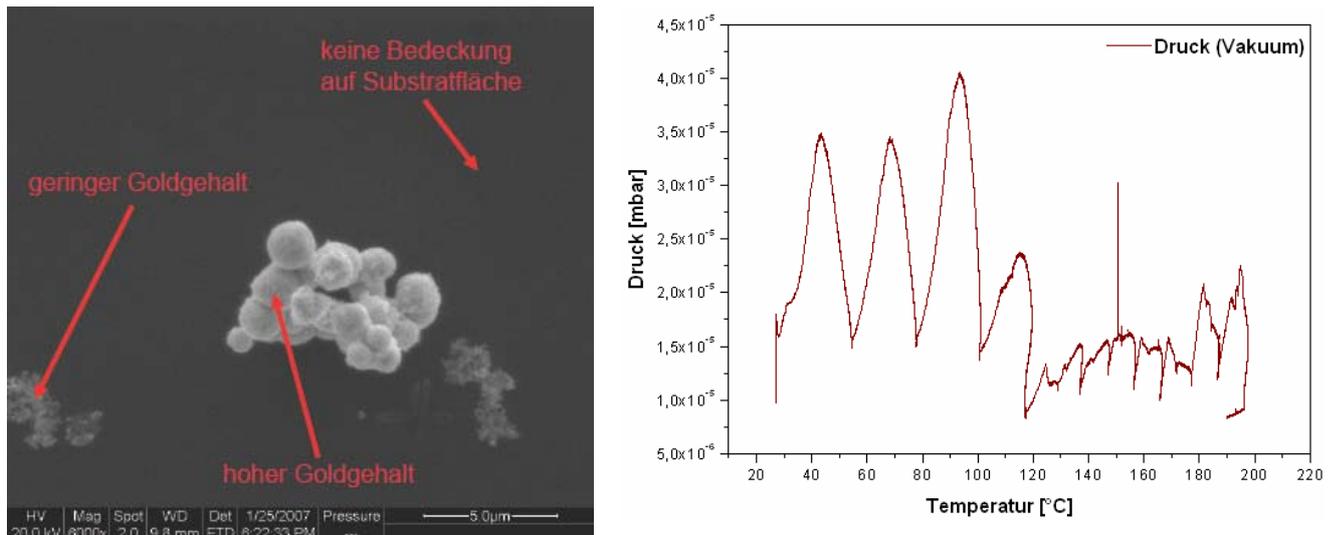


Abb. 47: Verdampfungsversuche im REM an  $(\text{NH}_4)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$

Mit dem Precursor  $(\text{NH}_4)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  gelang es nicht, Abscheidungen auf Oberflächen zu erzielen. Aufgrund des geringen Dampfdruckes des Precursors ist eine herkömmliche elektronenstrahlinduzierte Abscheidung nicht möglich. Daher muss zum einen der Precursor in einer Optimierungsphase chemisch modifiziert werden und zum anderen ein neuer Ansatz zur Prozessführung entwickelt werden.

### 3.2.2 Versuche mit $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$

$(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  ist in  $\text{N}_2\text{O}_5$  löslich, dem Reagenz, welches auch zur Synthese der Verbindung eingesetzt wird. Der große Vorteil der Verbindung ist, dass der Reaktionspartner Distickstoffpentoxid gleichzeitig als Lösungsmittel fungiert und somit kein weiteres Lösungsmittel verwendet werden muss.

### 3.2.2.1 Prozessablauf

Neben der Optimierung des Precursors wurde ein Verfahren zum direkten Schreiben von Goldstrukturen generiert, bei dem der Precursor in flüssiger Form für eine Abscheidung verwendet wird. Dieses ist ein großer Unterschied zu den herkömmlichen EBiD-Verfahren. Der Prozessablauf konnte daher von fünf Schritten auf drei Prozessschritte reduziert werden.

Zunächst wird der Precursor direkt auf das Substrat mittels drop coating- oder spin coating-Verfahren gebracht. Anschließend wird der benetzte Silicium-Wafer in das Rasterelektronenmikroskop gebracht und gezielt mit dem Elektronenstrahl strukturiert. Das überflüssige Material wird durch einen Spülvorgang (*rinsing*) entfernt.

1. Aufbringen des Precursors auf das Substrat
2. Aktivieren des Precursors mit dem Elektronenstrahl im Rasterelektronenmikroskop
3. Lösen des nicht-aktivierten Precursors mit geeignetem Lösemittel

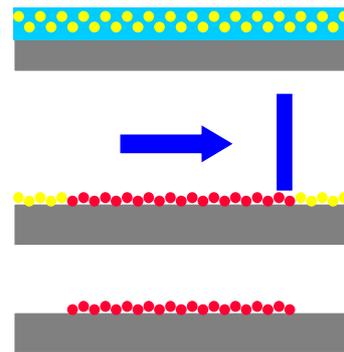


Abb. 48 : Prozessablauf der Gold-Nanostrukturierung (Schema) nach [102]

#### **Prozessschritt 1: Oberflächenbenetzung durch Spin coating**

Um den Precursor großflächig auf eine Probenoberfläche zu bringen, wurden Versuche mit unterschiedlichen Verfahren durchgeführt. Dabei wurde sowohl das *drop coating-Verfahren* angewandt, bei dem ein Tropfen der Precursor-Lösung mit der Pipette auf den Silicium-Wafer getropft wird, als auch ein *stempelndes Verfahren*, bei dem der Tropfen gleichmäßig mit einem Stempel auf der Oberfläche verteilt wurde. Beide Verfahren erbrachten jedoch nicht den gewünschten Erfolg, da keines zu einem dünnen Precursor-Film auf dem Wafer führte.

Daher wurde die Precursor-Lösung mit einem spin coating-Verfahren großflächig auf die Probenoberfläche aufgebracht, wodurch größtenteils reproduzierbare Schichtdicken erzeugt werden konnten. Die Beschichtung durch Rotation erfolgte über einen eigenkonstruierten Spin Coater der AG Fatikow. Da der Precursor stark hygroskopisch ist, muss der Spin Coater in die Handschuhbox geschleust werden, in der die Experimente stattfinden können. Es wurden mehrere Chargen des Precursors verwendet, so dass unterschiedliche Ergebnisse beim spin coating-Verfahren erzielt wurden (Abb. 49).

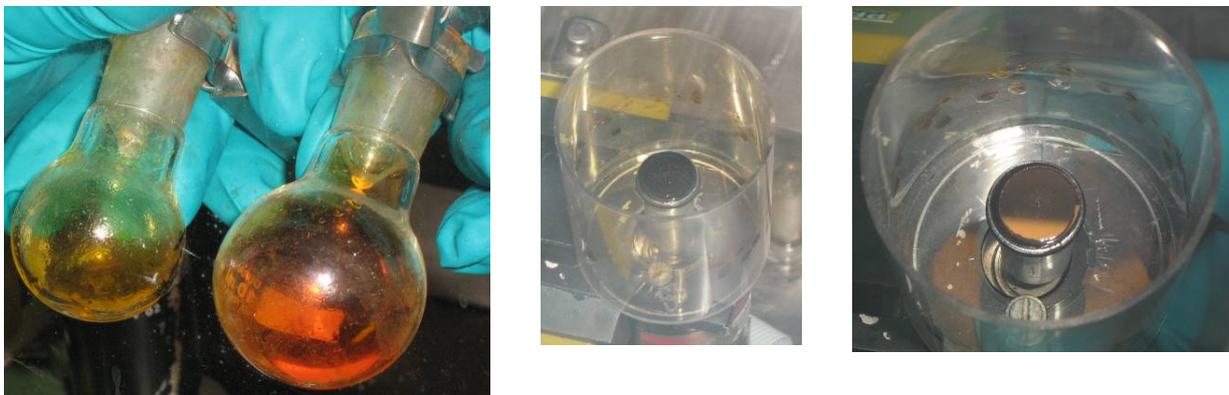


Abb. 49: Unterschiedliche Chargen von  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  (links), Spin Coater mit Silicium-Wafer (Mitte), beschichteter Silicium-Wafer (rechts)

Es konnte beobachtet werden, dass bei langsamer Beschleunigung des Spin Coaters eine körnige, goldbraune Schicht auftrat. Dieses weist auf eine relativ dicke Schicht des Precursorfilms hin. Bei sehr dicken Schichten trat eine Rissbildung (Trockenrisse) auf. Die aufgetragenen Schichten sind aufgrund der inhomogenen Bewegungen des Spin Coaters und der Viskosität des Precursors nicht gleichmäßig auf der Silicium-Oberfläche verteilt (Abb. 50).



Abb. 50: Precursor-Filme mit hoher Schichtdicke

Nach dem spin coaten mit höchster Beschleunigung und Drehzahl sind auf der Silicium-Oberfläche Interferenzfarben zu sehen, obwohl der Precursor orange-gelbfarben ist. Aufgrund der Interferenzfarben lässt sich die Schichtdicke abschätzen, wenn das Modell der Newtonschen Ringe angewendet wird [104]. Newtonsche Ringe bestehen aus Zonen unterschiedlicher Interferenzfarben, die in Form von mehreren Ringen auftreten. Sie entstehen durch Interferenz des Lichts an den Grenzflächen transparenter dünner Schichten.

Die bunt-schillernden Schichten auf den Silicium-Wafern deuten daher auf eine Schichtdicke von 500 nm oder ein Vielfaches davon hin (Abb. 51). Es konnten jedoch noch keine Schichtdickemessungen vorgenommen werden, da Messungen mit einem Ellipsometer aufgrund der Lichtempfindlichkeit des Precursors nicht durchgeführt werden können. Die Schichtdickemessungen dieser Verbindungen sind demnach mit einem hohen technologischen Aufwand verbunden.

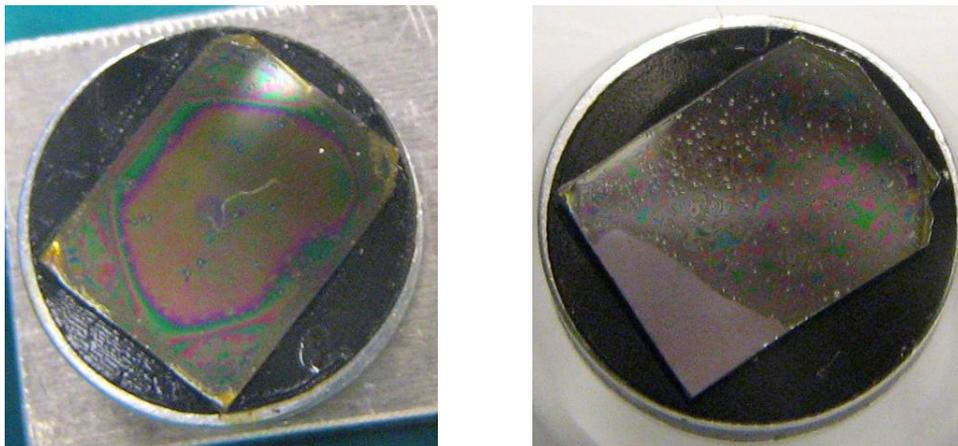


Abb. 51: Si-Oberflächen mit dünner Precursor-Schicht

Die beschichteten Silicium-Plättchen werden unter einer Glasschutzhaube (eigene Konstruktion) platziert, um die Schutzgasatmosphäre bis zur Vakuumkammer des Rasterelektronenmikroskops zu ermöglichen, wo der zweite Prozessschritt erfolgt. Die Interferenzfarben sind auch durch die Glashaube hindurch zu erkennen (Abb. 52, unten rechts).

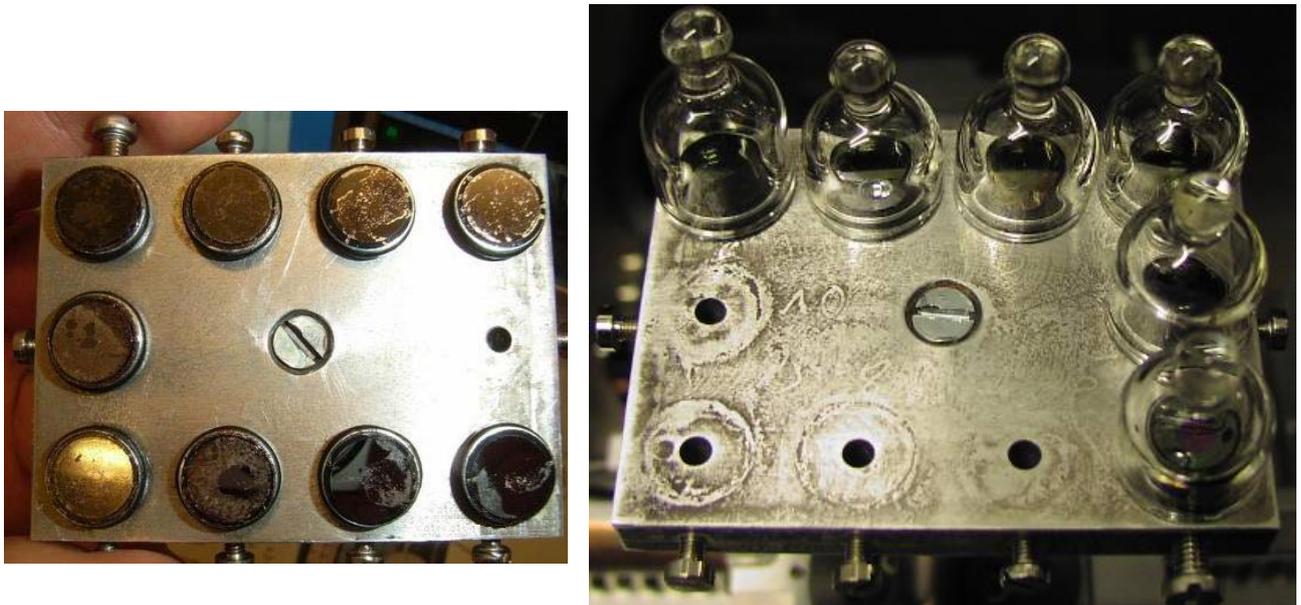


Abb. 52: Probenhalter mit beschichteten Si-Wafern (links), Si-Wafer unter Transportkuppel (rechts)

### **Prozessschritt 2: Belichtung**

Die Belichtung der Precursor-Schicht erfolgt durch den Elektronenstrahl eines Rasterelektronenmikroskops. An der Stelle, an der der Elektronenstrahl auf den dünnen Precursor-Film trifft, wird Gold abgeschieden. Durch den Strahl werden Goldstrukturen auf die Oberfläche des Silicium-Wafers geschrieben. Die erfolgte Reaktion kann im Elektronenmikroskop verfolgt werden. Die chemische Reaktion des Precursors ist von der Schreibgeschwindigkeit des Elektronenstrahls und dessen Parametern abhängig.

Die Abbildung 53 zeigt erste Erfolge des direkten Schreibens von Linien- und Punktstrukturen im Rasterelektronenmikroskop. In dem linken Bild ist das Signal der rückgestreuten Elektronen (*backscatter electrons* - BSE) zu sehen, rechts ist das Signal der Sekundärelektronen (SE) zu sehen.

Die Sekundärelektronen werden erzeugt, wenn die Elektronen des Strahls (Primärelektronen) ein weiteres Elektron aus dem Material lösen. Die Sekundärelektronen können nur aus der obersten Schicht der Probe stammen, da ihre Energie weniger als 50 eV beträgt. Dieses Signal liefert im Wesentlichen topographische Informationen.

Die rückgestreuten Elektronen haben höhere Energien als die Sekundärelektronen, da sie aus tieferen Schichten stammen. Sie geben hauptsächlich Materialkontrast. [105] Die beiden Signale deuten auf eine deutliche Veränderung in der Materialzusammensetzung als auch in der Topographie hin.

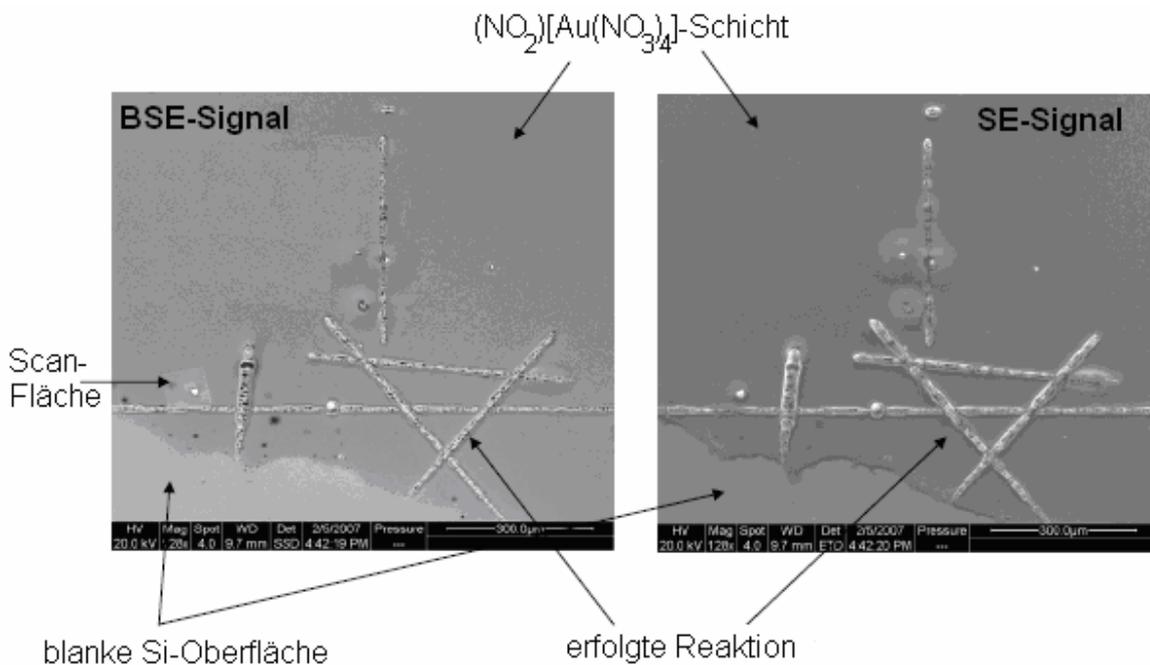


Abb. 53: REM-Bild nach der Belichtung des benetzten Substrats

Anschließend wurde eine EDX-Messung von den abgeschiedenen Strukturen gemacht. Dabei wurde deutlich, dass es sich bei den Strukturen um reines Gold handelt. Auf der abgerasterten Linie trat kein Silicium-Signal auf, wohl aber Stickstoff-, Sauerstoff- und Gold-Signale (Abb. 54).

Das an das Rasterelektronenmikroskop angeschlossene Massenspektrometer konnte Massen von 28 u ( $N_2$ ), 30 u (NO), 32 u ( $O_2$ ), 44 u ( $N_2O$ ), 46 u ( $NO_2$ ) detektieren, welche Sauerstoff und den Stickoxiden zuzuordnen sind. Die Signale ließen sich jedoch nicht aufspalten, so dass auch hierdurch keine genauen Aussagen über den Reaktionsmechanismus getroffen werden können.

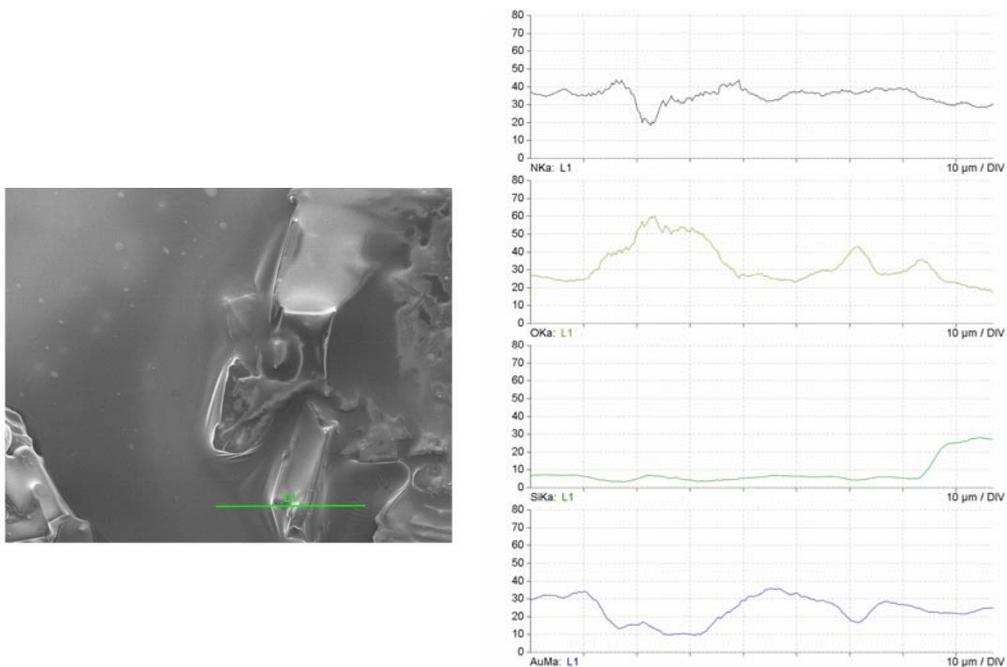


Abb. 54: EDX-Messung nach der Belichtung (Signale von oben nach unten: Stickstoff, Sauerstoff, Silicium, Gold)

Jedes mit  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  benetzte Substrat kann im Rasterelektronenmikroskop direkt strukturiert werden. Dabei konnten unterschiedliche Beobachtungen gemacht werden, die auf Unterschiede in der Konzentration des Precursors und der Schichtdicke zurückzuführen sind.

Bei einigen Proben konnten bereits nach dem Einbringen in die Vakuumkammer des Elektronenmikroskops Trockenrisse beobachtet werden. Es war dennoch möglich, Strukturen auf die abgeplatzte Oberfläche zu schreiben (Abb. 55).

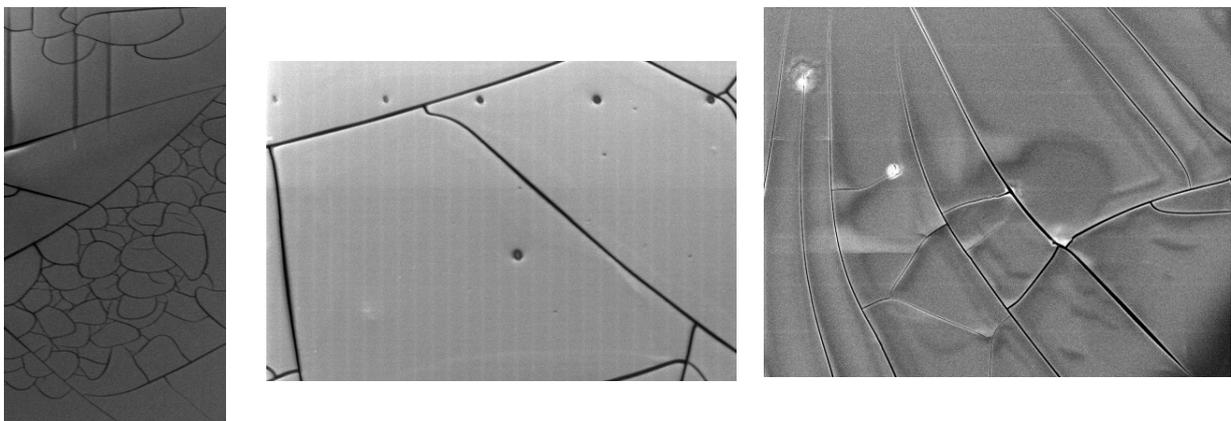


Abb. 55: Trockenrisse auf der Wafer-Oberfläche

Eine gesättigte Precursor-Lösung führt beispielsweise zu einer Kristallbildung, linienförmigen Aufwerfungen und Blasenbildungen an der Silicium-Oberfläche (Abb. 56).

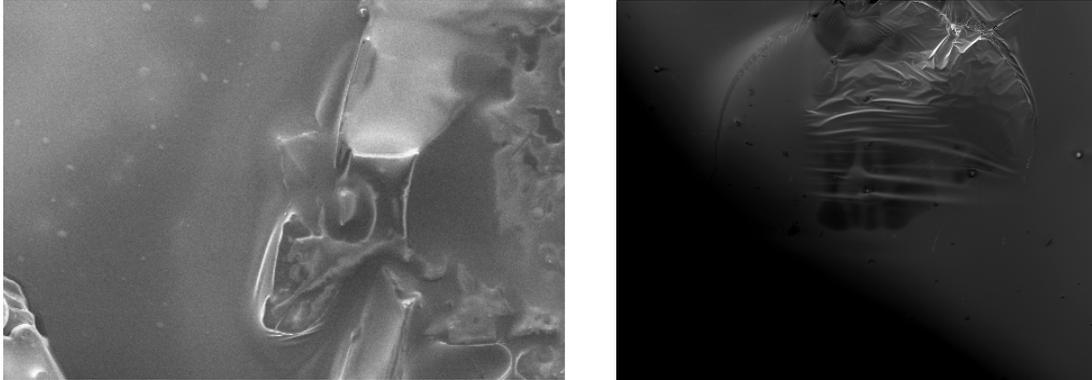


Abb. 56: REM-Bild nach Abscheidung mit gesättigter Lösung, Kristallbildung (links) und Linienaufwerfung (rechts)

Bei einer höheren Beschleunigungsspannung (ca. 20 kV) kommt es zu Abplatzungen der geschriebenen Strukturen. Die Punkt- und Linienstrukturen sind dennoch deutlich erkennbar. Bei Bestrahlung mit hohem Strom kam es zu großen Löchern auf der Oberfläche. Wafer mit dicken Precursor-Schichten weisen nach dem Lithographieprozess eine deutliche Abdunkelung an den belichteten Stellen auf (Abb. 57).

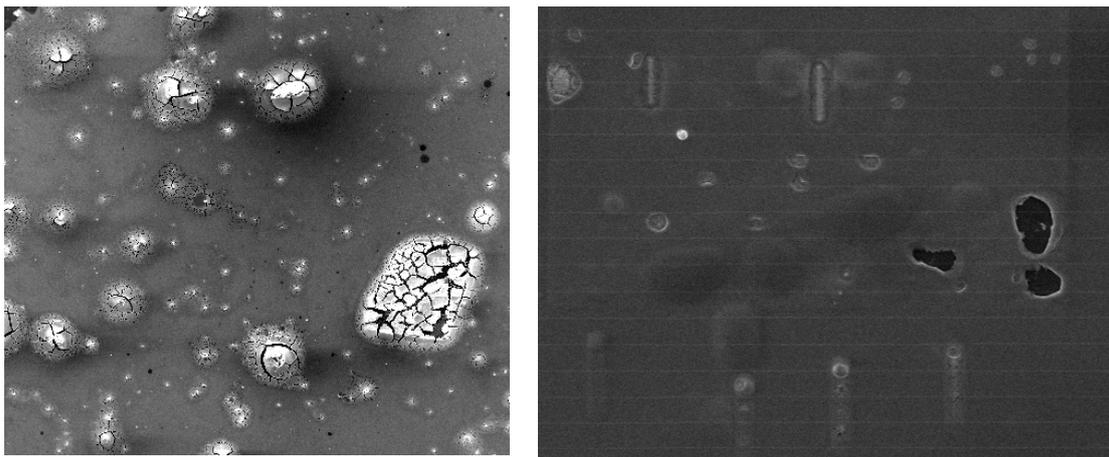


Abb. 57: Abgeplatzte Strukturen und Löcher auf der Waferoberfläche

Es konnten mit dem EBiD-Verfahren auch flächige Abscheidungen realisiert werden. Besonders interessant war hierbei, dass die flächigen Veränderungen über Nacht fast vollständig verschwunden sind (Abb. 58). Dieses ist auf restliche, nicht abgespülte Precursor-Lösung zurückzuführen, da Reste von  $N_2O_5$  eine Rückoxidation des Goldes bewirken können. Dieses Phänomen trat bei der Belichtung von sehr dünnen Schichten auf.

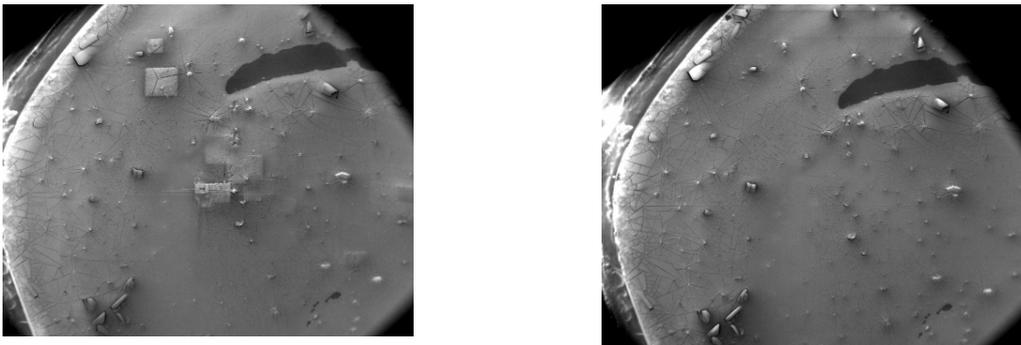


Abb. 58: Flächige Veränderungen direkt nach der Abscheidung (links) und 24 Stunden später (rechts)

Einige der abgeschiedenen Linienstrukturen blieben jedoch nach der Belichtung über einen langen Zeitraum stabil. Abbildung 59 (links) ist eine deutliche Linie zu entnehmen, die allerdings von Rissen durchzogen ist, so dass in dem Bild helle und dunkle Linien zu sehen sind. Das Sekundärelektronen-Detektor-Signal beim Linienschreiben bildet scheinbar die Reaktion ab. Dort, wo helle Linien zu sehen sind, findet wahrscheinlich keine Reaktion statt, während die dunklen Linien auf eine Reaktion hindeuten (Abb. 59, rechts). Es konnte beobachtet werden, dass eine höherer Strahlstrom sowie eine höhere Beschleunigungsspannung zu einer schnelleren Reaktion führen.

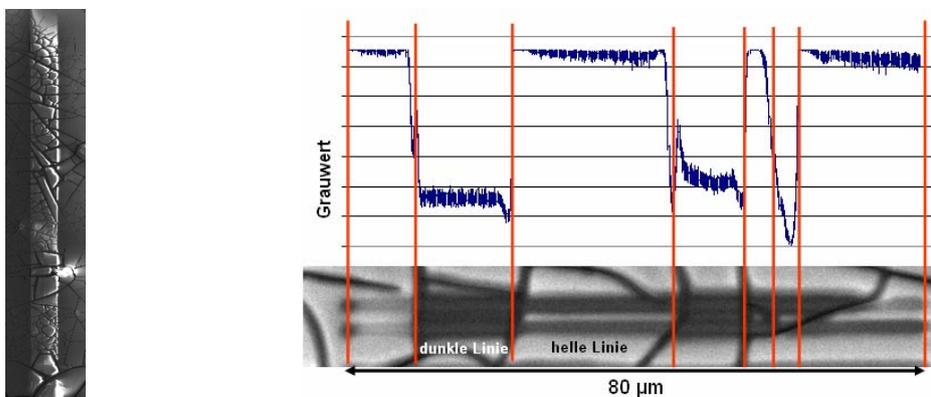


Abb. 59: Linienstruktur (links) und SE-Signal bei der Belichtung (rechts)

Wiederholungen der Versuchsreihen zeigten, dass die erzielten Ergebnisse nicht reproduziert werden konnten. Einige Lithographieprozesse führten gleich zu Beginn der Belichtung zu kreisrunden Abscheidungen auf dem Substrat (Abb. 60). Hier wird angenommen, dass nach ausreichend hoher Aktivierungsenergie durch den Elektronenstrahl eine Kettenreaktion ausgelöst wird, welche möglicherweise auf die Streuung der Elektronen zurückzuführen ist.

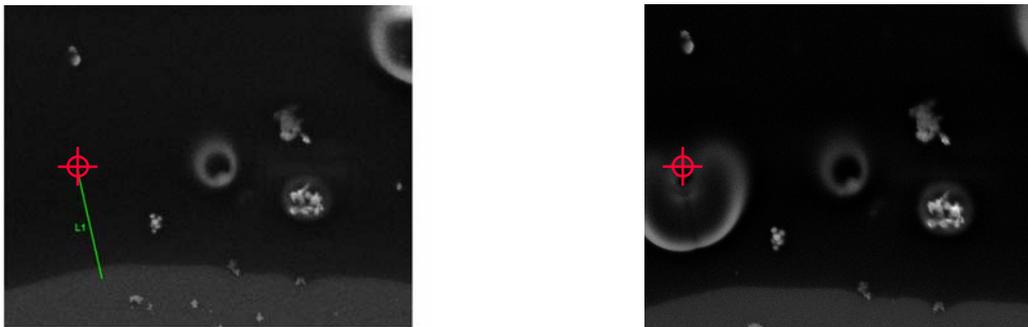


Abb. 60: REM-Bild eines potentiellen Line-Scans (links) und REM-Bild nach Start des Scan-Vorgangs

### ***Prozessschritt 3: Entwicklung***

Nach der Belichtung müssen die Substrate entwickelt werden. Dieses erfolgt durch Spülen mit geeignetem Lösungsmittel. Zunächst wurde versucht, den nicht-umgesetzten Precursor mit Wasser abzuspülen. Diese Methode führte zu unbefriedigenden Ergebnissen, da durch das Wasser eine Hydrolyse-Reaktion ausgelöst wurde, in der der Precursor vermutlich unter Bildung von  $\text{Au}(\text{OH})_3$  hydrolysierte. Daher wurde in einer weiteren Variante Salpetersäure als Lösungsmittel verwendet. Das Spülen mit  $\text{HNO}_3$  war sehr effektiv und führte zu einer fast vollständigen Ablösung des übrigen Precursors, dabei konnte die Bildung einer braunen Lösung beobachtet werden (Abb. 61).



Abb. 61: Si-Wafer nach dem Spülvorgang mit  $\text{HNO}_3$

Die geschriebenen Strukturen blieben nach der Entwicklung als strukturierte Elemente auf dem Wafer stehen und waren bereits teilweise mit dem optischen Mikroskop erkennbar. Die EDX-Messungen, die nach dem Abspülen aufgenommen wurden, ergaben, dass es sich um reine Goldstrukturen handelt. Gold erscheint auf dem EDX-Mapping als gelber Bildpunkt, Stickstoff rot und Sauerstoff grün (Abb. 62). Dabei überwiegt eindeutig das Gold-Signal.

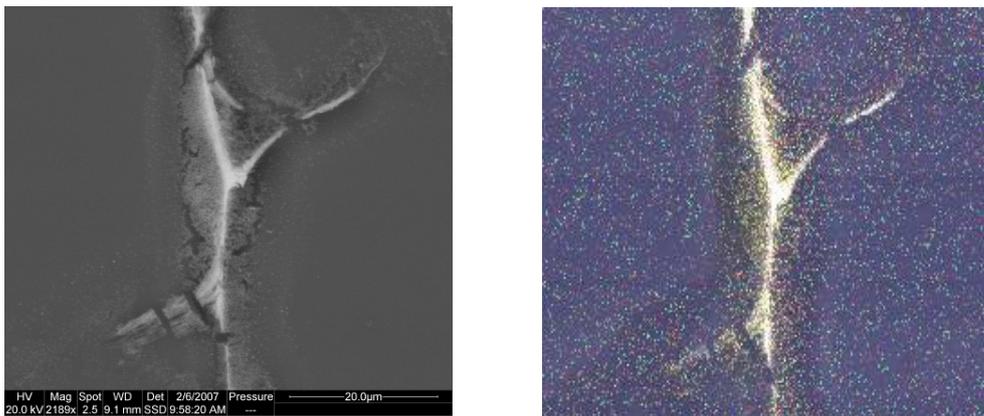


Abb. 62: Linienstrukturen nach der Entwicklung (links) und EDX-Messung (rechts)

Bei einigen Proben kam es beim Abwaschvorgang allerdings auch zu Problemen mit Rückständen auf dem Substrat. Es sind scheinbar lose Platten entstanden, was an einer hohen Schichtdicke des Precursors liegen könnte. Auf den einzelnen Platten sind die zuvor abgeschiedenen Punktstrukturen zu erkennen (Abb. 63). Außerdem ist eine große Menge an Precursor auf der Oberfläche verblieben.

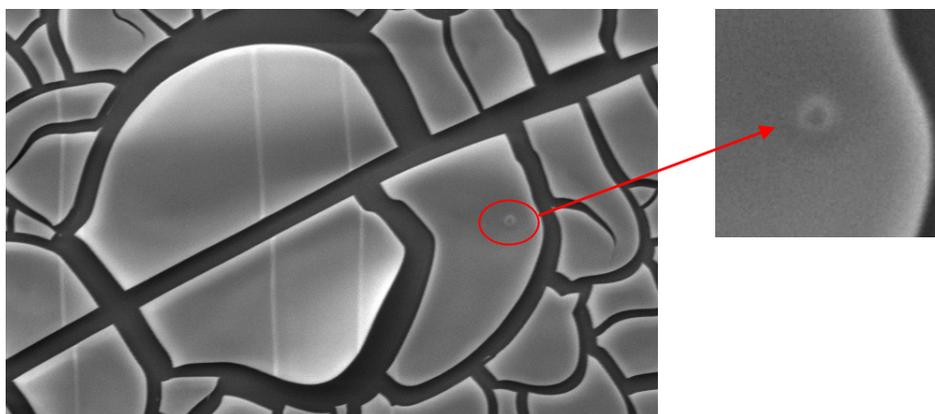


Abb. 63: Si-Wafer nach dem Abwaschen (hohe Schichtdicke)

Die geschriebenen Strukturen waren teilweise bereits mit dem optischen Mikroskop erkennbar. Die rechte Abbildung 64 zeigt neben den deutlichen Linienstrukturen vereinzelte auf der Oberfläche abgeschiedene „Pins“.

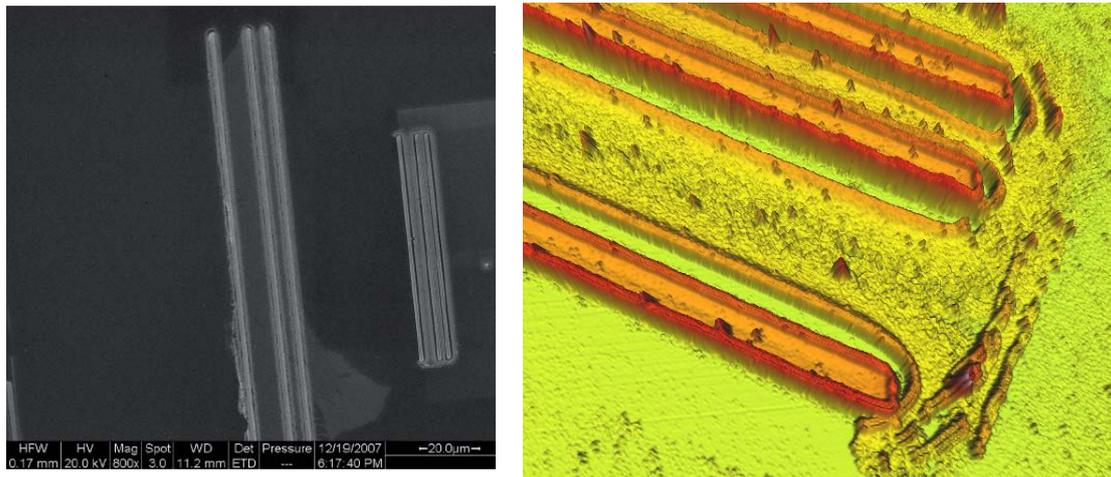


Abb. 64: Linienstrukturen nach der Entwicklung

Um diese Linienstrukturen herum sind die Reste des Precursors deutlich erkennbar, was auf einen unzureichenden Spülvorgang zurückzuführen ist. Interessant sind die weißen Ränder entlang der Linien (Abb. 64). Diese treten aufgrund des Kanteneffektes der Sekundärelektronen auf. Der Kanteneffekt ist auf die vermehrte Emission von Sekundärelektronen und rückgestreuten Elektronen zurückzuführen. Dieses ist durch die Ausdehnung und Form der Diffusionswolke bedingt, die an vorstehenden Objektstrukturen stärker angeschnitten wird als an einer ebenen Fläche. Es können mehr Elektronen aus dem Substrat emittiert werden, so dass die Struktur besonders hell erscheint. Der Kanteneffekt verstärkt den dreidimensionalen Eindruck und den Kontrast von Bildern des Rasterelektronenmikroskops [106]. Die weißen Ränder in Abbildung 65 (links) lassen auf ein großes Aspektverhältnis, das Verhältnis aus der Tiefe bzw. Höhe einer Struktur zu ihrer kleinsten lateralen Ausdehnung, schließen. In dieser EDX-Analyse (Abb. 65, rechts) erscheint Gold als gelber Bildpunkt, Sauerstoff grün und Stickstoff blau, wobei ein starkes Gold-Signal zu erkennen ist.

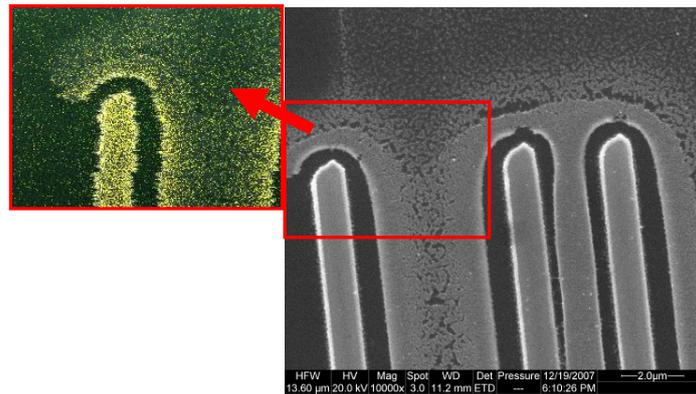


Abb. 65: Linienstrukturen nach dem Spülvorgang (rechts), EDX-Analyse (links)

Es ist bisher nicht gelungen, die nicht-abgespülten Reste um die Abscheidungen herum zuzuordnen. Außerdem konnte die Entstehung des Spaltes zwischen den geschriebenen Strukturen und den Precursor-Resten noch nicht erklärt werden. Es könnte an dem Volumenverlust des Precursor während der Reaktion liegen. Von diesen Strukturen wurde mit einem Rasterkraftmikroskop (*atomic force microscope*-AFM) ein Höhenprofil ermittelt. Daraus lässt sich entnehmen, dass die Strukturen steile Umgrenzungen haben. In der Mitte des Linienquerschnitts fällt die Höhe auf etwa 2/3 der maximalen Höhe von ca. 150 nm zurück, was den erzeugten Kanteneffekt erklärt (Abb. 66). Untersuchungen der Erzeugung überhöhter Kanten stehen noch aus.

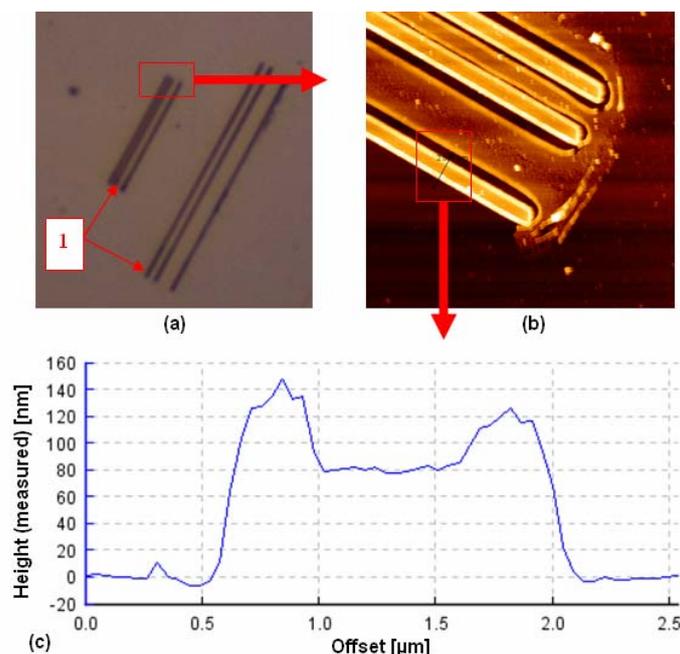


Abb. 66: (a) optische Mikroskopaufnahme der Strukturen, (b) AFM-Detailaufnahme, (c) AFM-Aufnahme

## 4 Versuche zur Übertragung des Konzeptes auf Platinmetalle

In Erweiterung unserer Arbeiten wurde versucht, auch andere komplexe Nitrate, insbesondere der Platinmetalle zu erhalten und so das Konzept des erfolgreichen kohlenstofffreien elektronenstrahlgestützten Abscheidens mittels dieser Precursor zu übertragen.

Als erstes Ergebnis wird im Folgenden  $(\text{NO})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$  im Rahmen einer strukturellen und thermoanalytischen Charakterisierung vorgestellt. Die Verbindung bietet ein hohes Potential zur Darstellung nanodimensionierter Palladiumstrukturen.

### 4.1 Dinitrosyliumtetranitratopalladat, $(\text{NO})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$

#### 4.1.1 Kristallstruktur von Dinitrosyliumtetranitratopalladat, $(\text{NO})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$

Die Reaktion von elementarem Palladium mit  $\text{N}_2\text{O}_5$  führt zu orangeroten Einkristallen von  $(\text{NO})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$  (Abb. 67).

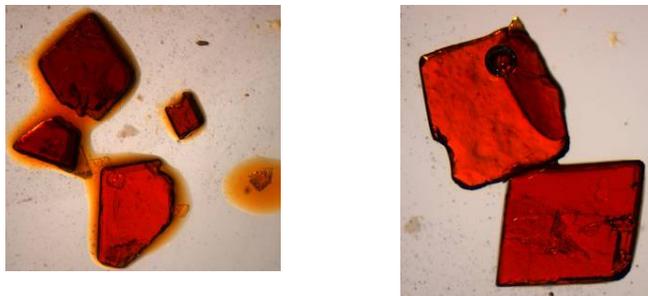


Abb. 67: Kristalle von  $(\text{NO})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$  unter dem Lichtmikroskop

Die Verbindung kristallisiert monoklin mit der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und setzt sich aus  $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ -Einheiten und linearen  $\text{NO}^+$ -Kationen zusammen. Das Palladiumatom mit der Oxidationsstufe +2 liegt auf der speziellen Wyckoff-Lage  $2c$  und ist quadratisch planar von vier Sauerstoffatomen umgeben, die zu vier einzähnig angreifenden planarsymmetrischen  $[\text{NO}_3]$ -Einheiten gehören (Abb. 68). Die Pd–O-Abstände liegen mit 200,9(1) pm und 201,1(1) pm in dem für Pd–O literaturbekannten Bereich [107]. Die O–Pd–O Winkel weichen etwas von  $90^\circ$  ab, so dass die quadratisch planare  $[\text{PdO}_4]$ -Einheit leicht verzerrt ist.

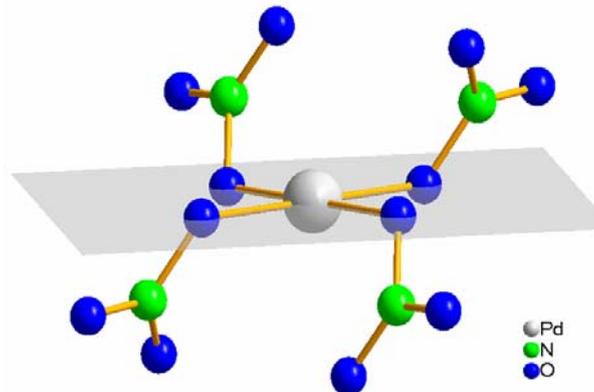


Abb. 68: Koordination der Nitratgruppen um das  $\text{Pd}^{2+}$ -Ion

Wie in den beiden vorher beschriebenen Goldverbindungen liegen in der Struktur von  $(\text{NO})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$  auch zwei kristallographisch unterscheidbare Nitratgruppen vor. Auch hier lässt sich dasselbe Motiv für die  $[\text{NO}_3]$ -Gruppen mit zwei kurzen und einer langen N–O-Bindung im Bereich von 121,5 pm bis 131,7 pm wieder finden (Abb. 69). Die O–N–O-Winkel ergeben in der Summe  $360^\circ$ .

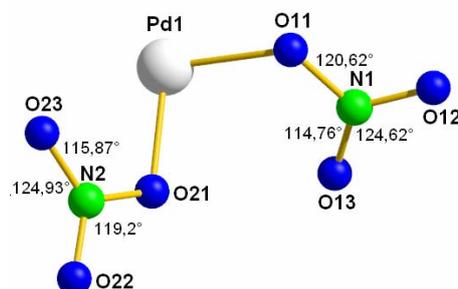


Abb. 69: Bindungswinkel in den kristallographisch unterscheidbaren  $\text{NO}_3^-$ -Ionen in der  $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ -Einheit

Der interatomare Bindungsabstand in dem Nitrosyliumion ist mit 104,9 pm sehr kurz, was an der N–O Dreifachbindung liegt. Dadurch kommt es zu einer relativ großen Elektronendichte zwischen dem Stickstoff- und dem Sauerstoffatom, die bei der Röntgenstrukturanalyse zu einem sehr kurzen Abstand führt. Das Kation ist in  $(\text{NO})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$  ausgeordnet, das Stickstoff- und Sauerstoffatom können hier trotz ähnlicher Streulängen eindeutig zugeordnet werden, da keine Fehlordnung vorliegt. Dieses ist ein signifikanter Unterschied zu der Goldverbindung  $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ . Die Abstände zu den nicht koordinierenden Sauerstoffatomen liegen im Bereich von 266 pm und 302 pm, weitere Sauerstoffatome lassen sich erst über 350 pm finden (Abb. 70).

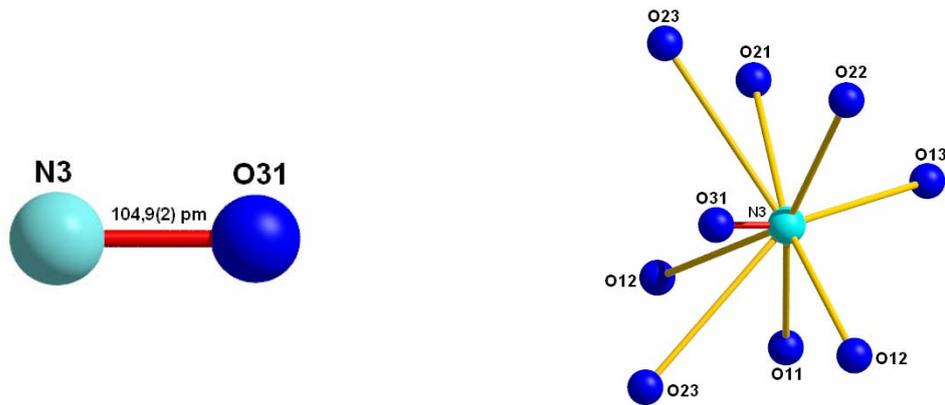


Abb. 70: Nitrosylium-Kation (links) und seine Umgebung in der Kristallstruktur von  $(\text{NO})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$  (rechts)

Die Struktur von  $(\text{NO})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$  wird durch die elektrostatische Anziehung der positiv geladenen Nitrosylium-Kationen und der negativ geladenen Tetranitratopalladat(II)-Anionen zusammengehalten (Abb. 71).

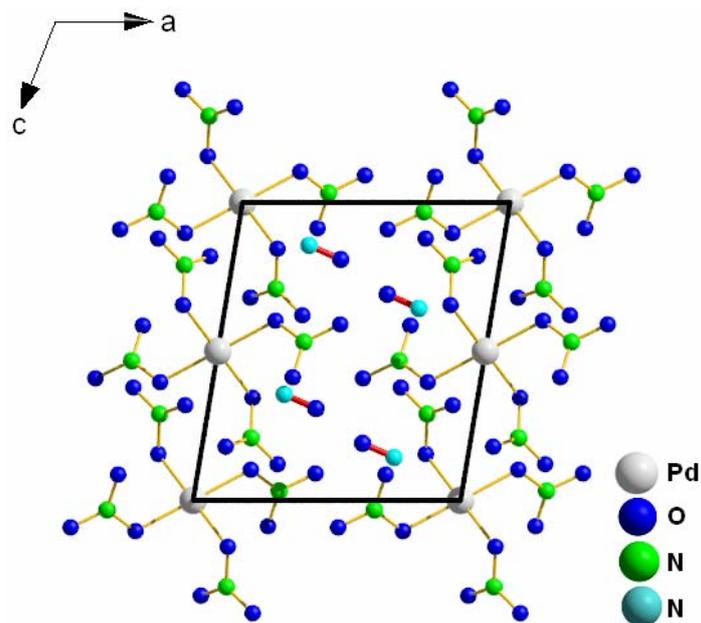


Abb. 71: Projektion der Kristallstruktur von  $(\text{NO})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$  auf (010)

#### 4.1.2 Pulverröntgenographische Untersuchungen an $(\text{NO})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$

Die hygroskopische Verbindung  $(\text{NO})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$  wird in der Handschuhbox fein zermörsert, wobei eine deutlich Aufhellung auftritt, und wird dann in ein Markröhrchen für eine Pulvermessung präpariert. Ein Vergleich des beobachteten mit dem simulierten Diffraktogramm zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Die Lage der Reflexe ist identisch, der Unterschied in der Intensität wird auf Textureffekte der Pulverprobe zurückgeführt (Abb. 72).

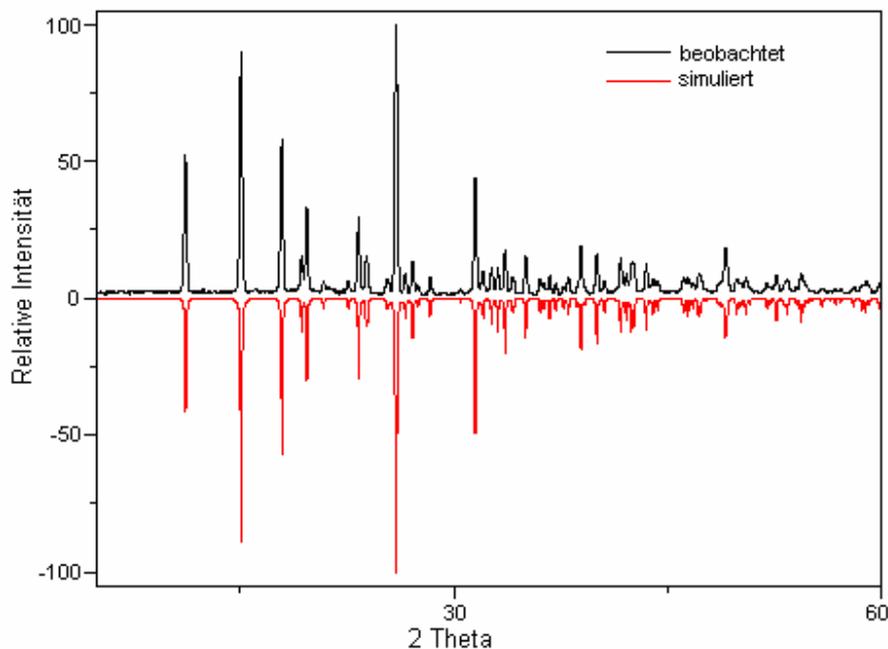


Abb. 72: Pulverdiffraktogramm von  $(\text{NO})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$  bei Raumtemperatur (schwarz: beobachtet, rot:simuliert)

In Tabelle 20 sind die Ergebnisse der Indizierung des Pulverdiffraktogramms auf Basis der Einkristalldaten aufgeführt. Mit Hilfe einer least-square Verfeinerung mit 26 Reflexen wurden folgende Gitterkonstanten und Winkel erhalten:  $a = 798,1(3)$  pm,  $b = 762,2(1)$  pm,  $c = 928,8(2)$  pm,  $\beta = 98,68^\circ(2)$ .

Tab. 20: Daten aus der Indizierung des Pulverdiffraktogramms von  $(\text{NO})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$ 

Anzahl d. Reflexe	2 $\theta$ ber.	h k l	2 $\theta$ beob.	beob.-ber.	Intensität rel. [%]	d[beob.] [Å]	d[ber.] [Å]
1	11,207	1 0 0	11,207	-0,0001	41,3	7,8891	7,889
2	15,099	0 1 1	15,1	-0,0003	89,2	5,8629	5,8627
3	17,943	-1 1 1	17,944	-0,0006	57,2	4,9396	4,9394
4	19,337	0 0 2	19,336	0,001	12,8	4,5866	4,5868
5	19,703	1 1 1	19,703	-0,0001	29,9	4,5022	4,5021
6	23,32	0 2 0	23,321	-0,0007	29,6	3,8113	3,8112
7	23,893	1 0 2	23,848	0,0451	10,4	3,7212	3,7282
		-1 1 2	23,935	-0,0412			3,7149
8	25,954	1 2 0	25,943	0,0112	100	3,4303	3,4317
		-2 1 1	25,959	-0,0049			3,4297
9	26,597	1 1 2	26,595	0,0017	7,6	3,3488	3,349
10	27,117	-1 2 1	27,116	0,0007	14,7	3,2858	3,2858
11	28,338	1 2 1	28,336	0,0018	6,6	3,1469	3,1471
12	31,496	-1 2 2	31,49	0,0062	49,3	2,8382	2,8387
		0 1 3	31,498	-0,0017			2,838
13	32,056	2 0 2	32,058	-0,002	7,4	2,7898	2,7897
14	32,646	2 2 0	32,645	0,0007	9,6	2,7408	2,7409
15	33,087	-2 2 1	33,088	-0,0007	12,3	2,7052	2,7052
16	33,6	1 2 2	33,6	-0,0001	20	2,6651	2,6651
17	35,042	1 1 3	35,042	-0,0001	14,2	2,5587	2,5587
18	36,702	0 3 1	36,671	0,0308	7,4	2,4467	2,4486
		-3 0 2	36,707	-0,0047			2,4464
19	38,916	1 3 1	38,917	-0,0013	18,8	2,3124	2,3123
20	40,022	2 2 2	40,021	0,0007	16,7	2,251	2,2511
21	41,694	3 2 0	41,695	-0,0019	12,3	2,1645	2,1645
		2 1 3	41,697	-0,0037			2,1644
22	42,46	-2 0 4	42,461	-0,0011	12	2,1272	2,1272
23	43,479	-3 1 3	43,478	0,001	11,8	2,0797	2,0797
24	49,035	-2 2 4	49,002	0,0334	14,7	1,8563	1,8575
		1 3 3	49,055	-0,0198			1,8556
25	52,604	-1 4 2	52,581	0,023	8	1,7384	1,7391
		-4 1 3	52,626	-0,0214			1,7378
26	54,321	2 3 3	54,319	0,002	8,6	1,6875	1,6875
		1 1 5	54,324	-0,0027			1,6874

#### 4.1.3 Thermischer Abbau von $(\text{NO})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$

Die thermische Analyse von  $(\text{NO})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$  wurde mit einer Heizrate von  $5\text{ °C/min}$  bis zu einer Endtemperatur von  $1050\text{ °C}$  durchgeführt. Als Endabbauprodukt wird die Bildung von elementarem Palladium vermutet, da als mögliche Abgangsstoffe nur gasförmige Produkte in Frage kommen.

Aus der TG-Kurve lässt sich ein dreistufiger Abbaumechanismus erkennen (Abb. 73). Die DTA zeigt, dass es sich hierbei um endotherme Reaktionen handeln muss. Der erste Zersetzungsschritt beginnt bei  $65,8\text{ °C}$  und endet bei  $168,3\text{ °C}$ , wobei sein Maximum bei  $149\text{ °C}$  liegt. Dieser Schritt kann mit seinem Massenverlust von  $41,9\%$  keinem eindeutigen Zwischenprodukt zugeordnet werden. Dieses ist nur bis zu einer Temperatur von  $170\text{ °C}$  stabil und zersetzt sich anschließend in einem endothermen Schritt bei einem Maximum von  $226,5\text{ °C}$  und ist mit einem Massenverlust von  $28,6\text{ °C}$  verbunden. Aus dem Massenverlust des ersten und zweiten Zersetzungsschrittes kann auf Palladium(II)-oxid als mögliches Produkt geschlossen werden. In dem letzten Abbauschritt, welcher sich von  $602,5\text{ °C}$  bis  $734\text{ °C}$  erstreckt, geht eine Masse von  $3,7\%$  verloren. Es lässt sich vermuten, dass elementares Palladium entstanden ist. Der silbrig glänzende Feststoff, der als Zersetzungsprodukt zurückgeblieben ist, wurde pulverröntgenographisch untersucht und bestätigt die Hypothese, dass bei dem thermischen Abbau von  $(\text{NO})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$  elementares Palladium entstanden ist.

Leider ist es nicht gelungen, die Zwischenprodukte zu isolieren, so dass keine genauen Aussagen über die entstandenen Intermediate getroffen werden konnten.

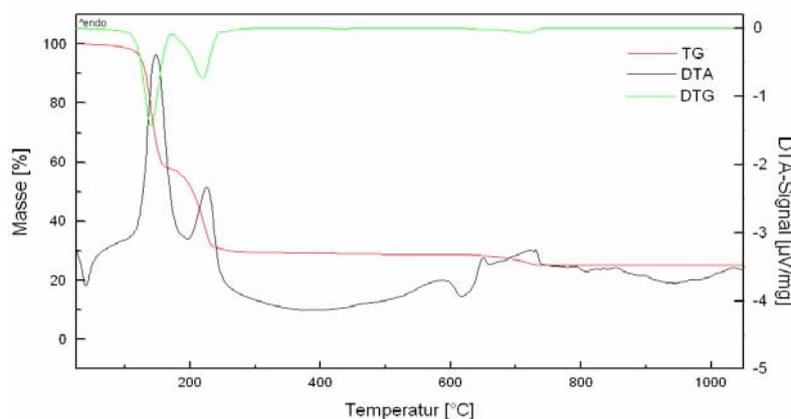


Abb. 73: Thermischer Abbau von  $(\text{NO})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$

Tab. 21: Daten zum thermischen Abbau von  $(\text{NO})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$ 

$T_{\text{Beginn}}$ [°C]	$T_{\text{Ende}}$ [°C]	$T_{\text{max}}$ [°C]	Massenverlust (beobachtet)	Mögliches Produkt	Massenverlust (berechnet)
65	168	149	41,9%		
170	298	226,5	28,6%	PdO	70,5%
602	734	650	3,7%	Pd	3,8%
<b><math>\Sigma</math></b>			74,2%	Pd	74,3%

Im Gegensatz zu dem vorher diskutierten thermischen Abbau von  $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  und  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  ist die vollständige Zersetzung von  $(\text{NO})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$  bei viel höheren Temperaturen abgeschlossen. Dieses mag an der großen Stabilität des Palladium(II)-oxids liegen; im Vergleich dazu zersetzen sich Goldoxide bereits bei Temperaturen unter 200 °C in die Elemente, Palladium(II)-oxid kann hingegen bis zu 800 °C stabil vorliegen [2].

4.1.4 Daten aus Einkristalluntersuchungen von  $(\text{NO})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$ Tab. 22:  $(\text{NO})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$ : Kristallographische Daten und ihre Bestimmung

Molmasse	414,46 g/mol
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14 )
Gitterparameter	$a = 806,93(9)$ pm $b = 747,31(5)$ pm $c = 917,0(1)$ pm $\beta = 99,37^\circ(1)$
Zellvolumen	$545,64(9)$ Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten	2
Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]	2,523
Diffraktometer	Stoe IPDS I
Strahlung	Mo-K $\alpha$ (Graphitmonochromator, $\lambda=71,07$ pm)
Temperatur	153 K
Messbereich	$3,8^\circ < 2\theta < 56,3^\circ$
Indexbereich	$-10 \leq h \leq 10$ $-8 \leq k \leq 8$ $-12 \leq l \leq 12$
Rotationsbereich, $\varphi$ -Inkrement	$0^\circ < \varphi < 300^\circ$ ; $2.0^\circ$
Anzahl der Bilder	150
Belichtungszeit	3 min
Detektorabstand	60 mm
Datenkorrektur	Polarisations- und Lorentzfaktoren
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung [44,47]
$\mu$	$18 \text{ cm}^{-1}$
gemessene Reflexe	7773
symmetrieunabhängige Reflexe	1266
davon mit $I_o > 2\sigma(I_o)$	1078
$R_{\text{int}}$ ; $R_\sigma$	0,0514; 0,0271
Strukturbestimmung	SHELXS-97 and SHELXL-97 [45,46]
Streu Faktoren	International Tables, Vol. C [88]
Goodness of fit	1,083
$R_1$ ; $wR_2$ ( $I_o > 2\sigma(I_o)$ )	0,0174; 0,0436
$R_1$ ; $wR_2$ (alle Daten)	0,0215; 0,0442
Min./Max. Restelektronendichte	-0,678 / 0,467 Å <sup>-3</sup>

Tab. 23: (NO)<sub>2</sub>[Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]: Atomlagen und äquivalenter Verschiebungsparameter

Atom	Wyckoff	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub> ·10 <sup>-1</sup> /pm <sup>2</sup>
Pd1*	2c	0	0	1/2	10,2(1)
N1	4e	0,8216(8)	0,0639(3)	0,2101(2)	15,6(3)
N2	4e	0,3158(2)	0,1521(2)	0,4683(2)	15,5(3)
N3	4e	0,2753(2)	0,9423(7)	0,1442(2)	20,4(4)
O11	4e	0,841(2)	0,1313(2)	0,3445(2)	14,9(3)
O12	4e	0,70(7)	0,1324(2)	0,1214(2)	27,2(4)
O13	4e	0,841(2)	0,942(5)	0,1803(2)	23,8(3)
O21	4e	0,1965(2)	0,0504(2)	0,3968(1)	14,8(3)
O22	4e	0,2961(2)	0,2198(2)	0,5866(2)	22,1(3)
O23	4e	0,4409(2)	0,1713(2)	0,4095(2)	24,8(4)
O31	4e	0,4012(2)	0,9284(8)	0,1916(2)	20,2(3)

\*Der Besetzungsfaktor der Lage beträgt 1/2.

$$U_{eq} = \frac{1}{3} [U_{22} + 1/\sin^2 \beta (U_{11} + U_{33} + 2U_{13} \cos \beta)]$$

Tab. 24: (NO)<sub>2</sub>[Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter

Atom	U <sub>11</sub> 10 <sup>-1</sup> /pm <sup>2</sup>	U <sub>22</sub> 10 <sup>-1</sup> /pm <sup>2</sup>	U <sub>33</sub> 10 <sup>-1</sup> /pm <sup>2</sup>	U <sub>23</sub> 10 <sup>-1</sup> /pm <sup>2</sup>	U <sub>13</sub> 10 <sup>-1</sup> /pm <sup>2</sup>	U <sub>12</sub> 10 <sup>-1</sup> /pm <sup>2</sup>
Pd1*	9,73(10)	11,1(1)	8,90(10)	-1,16(7)	-0,57(6)	0,48(7)
N1	16,2(8)	17,1(9)	12,3(7)	0(6)	-0,9(6)	-0,8(6)
N2	17,3(7)	14(10)	13,4(7)	1,3(6)	-2,8(5)	-3,6(6)
N3	25,8(9)	15,8(9)	20,3(8)	-0,1(7)	5,7(7)	0,5(7)
O11	17,2(6)	15,5(7)	10,8(5)	-1,9(5)	-0,9(4)	4,3(5)
O12	29,9(8)	31,9(10)	15,8(6)	1,3(6)	-8,2(5)	10,9(7)
O13	25,4(8)	24,9(9)	19,2(7)	-9,2(6)	-1,6(5)	7,5(6)
O21	11,8(6)	18,7(8)	13,2(6)	-3,8(5)	0,1(4)	-4,1(5)
O22	32,5(8)	18,2(9)	15(6)	-4,8(5)	2,5(5)	-7,1(6)
O23	20,7(7)	33(11)	21(6)	1(6)	4(5)	-12,8(6)
O31	24,1(8)	18,2(8)	18,2(6)	-3,3(6)	3,5(5)	1,1(6)

Tab. 25: Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (°) in  $(\text{NO})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$ 

Pd1-O11	2x	200,9(1)	O21-Pd-O21	180
-O21	2x	201,1(1)	O11-Pd-O11	180(5)
			O21-Pd-O11	2x 92,03(6)
N1-O11		131,7(2)	O11-Pd-O21	2x 87,97(6)
-O12		124,0(2)		
-O13		121,5(2)	O21-N2-O22	119,2(1)
			O21-N2-O23	115,87(1)
N2-O21		131,4(2)	O22-N2-O23	124,93(2)
-O22		123,1(2)		
-O23		122,8 (2)	O11-N3-O12	114,76(1)
			O11-N3-O13	120,62(2)
N3-O31		104,9(2)	O12-N2-O13	124,62(1)

An dem Dinitrosyliumnitratopalladat konnten bisher noch keine Oberflächenuntersuchungen vorgenommen werden. Untersuchungen zur elektronenstrahlgestützten Abscheidung von elementarem Palladium auf einen Silicium-Wafer stehen noch aus.

## IV Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit konnten neue komplexe Nitrate der Edelmetalle Gold und Palladium dargestellt und untersucht werden. Dabei konnten Erkenntnisse über die Eigenschaften der synthetisierten Verbindungen und ihr mögliches Potential als Precursormaterialien gewonnen werden. Ausgehend von diesen Erkenntnissen wurde für ausgewählte Precursor ein Prozess entwickelt, mit dem eine schnelle und maskenlose Goldstrukturierung auf Silicium-Wafern möglich ist.

Hierzu wurde  $(\text{NH}_4)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  im Rahmen eines elektronenstrahlinduzierten Abscheidungsverfahrens (EBiD) untersucht, da die bereits bekannten thermoanalytischen Untersuchungen eine geringe Zersetzungstemperatur und einen rückstandsfreien Abbau zu elementarem Gold für die Verbindung zeigten. Oberflächenanalysen und das elektronenstrahlgestützte Abscheiden auf eine definierte Oberfläche schlugen jedoch aufgrund der geringen Löslichkeit des Precursors fehl.

Daher wurde der Precursor in einer Optimierungsphase chemisch modifiziert, indem die  $\text{NH}_4^+$ -Ionen durch  $\text{NO}^+$ - und  $\text{NO}_2^+$ -Ionen ausgetauscht wurden. Dieses gelang durch die Umsetzung von elementarem Gold mit Distickstoffpentoxid, bei der die beiden Tetranitratoaurate  $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  und  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  gewonnen wurden. Beide Verbindungen kristallisieren monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$  (Abb. 74, Tab. 26,27).

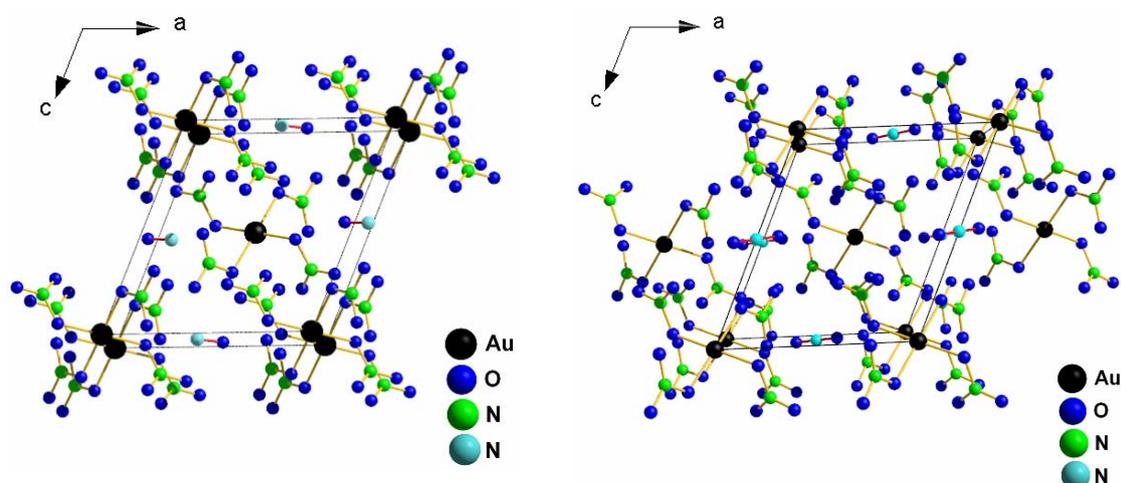


Abb. 74: Perspektivische Darstellung der Kristallstrukturen von  $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  (links) und  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  (rechts) in Richtung  $[010]$

Tab. 26: Kristallographische Daten von  $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ 

Molmasse	474,99 g/mol
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterparameter	$a = 827,0(1)$ pm $b = 726,3(2)$ pm $c = 909,2(2)$ pm $\beta = 111,91^\circ(3)$
Zellvolumen	$506,7(3)$ Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten	2
Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]	3,113
Goodness of fit	1,148
$R_1$ ; $wR_2$ (alle Daten)	0,0407; 0,0938

Tab. 27: Kristallographische Daten von  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ 

Molmasse	490,99 g/mol
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterparameter	$a = 775,1(2)$ pm $b = 810,2(2)$ pm $c = 898,7(2)$ pm $\beta = 112,67^\circ(3)$
Zellvolumen	$520,8(2)$ Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten	2
Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]	3,131
Goodness of fit	0,805
$R_1$ ; $wR_2$ (alle Daten)	0,0985; 0,0622

Das  $\text{Au}^{3+}$ -Ion ist in beiden Verbindungen quadratisch planar von vier Sauerstoffatomen umgeben, die von vier einzähnig angreifenden Nitratgruppen stammen, wie in Abbildung 75 (Mitte) zu sehen ist. Sowohl in der Nitrosyliumverbindung als auch in der Nitryliumverbindung liegen  $[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]^-$ -Einheiten als Anionen vor, so dass sich die beiden Goldnitrate nur durch das Kation,  $\text{NO}^+$  bzw.  $\text{NO}_2^+$ , unterscheiden (Abb. 75). Während das  $\text{NO}_2^+$ -Ion ausgeordnet vorliegt, sind das Stickstoff- und das Sauerstoffatom des  $\text{NO}^+$ -Ions kristallographisch nicht voneinander zu unterscheiden, was eine eindeutige Zuordnung nicht möglich macht.

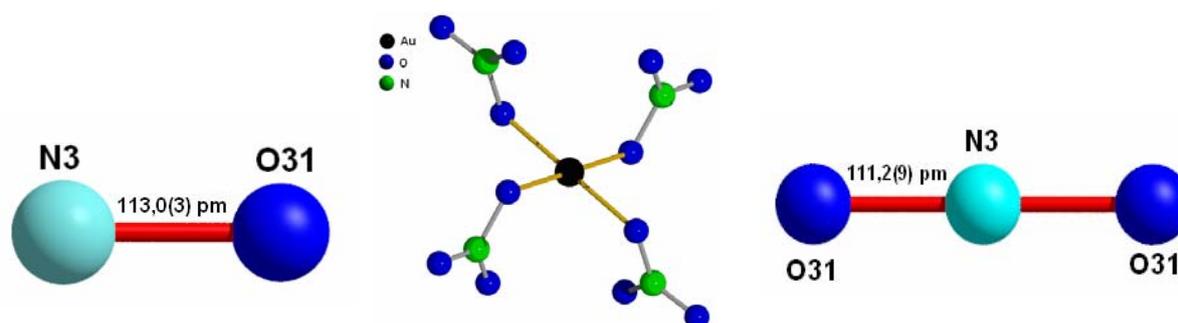


Abb. 75:  $\text{NO}^+$ -Ion in  $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  (links),  $[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]^-$ -Einheit (Mitte),  $\text{NO}_2^+$ -Ion in  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  (rechts)

DTA/TG-Untersuchungen zeigen für beide Verbindungen niedrige Zersetzungstemperaturen im Temperaturbereich bis 210 °C und als Endprodukt elementares Gold. Die thermischen Abbaureaktionen wurden außerdem in DSC- und XPS-Messungen in Kooperation mit der AG Al-Shamery analysiert. Dabei konnte beobachtet werden, dass die thermisch und elektronenstrahlinduzierte Zersetzung

völlig unterschiedlich verlaufen und äußerst komplex sind. Die thermische Zersetzung der Nitrosyliumverbindung erfolgt über einen einstufigen Abbaumechanismus, wobei nach den XPS-Ergebnissen wahrscheinlich ein oxidisches Intermediat auftritt. Die Nitryliumverbindung zersetzt sich dagegen in zwei Stufen, wobei ein stickstoffhaltiges Zwischenprodukt vermutet wird (Abb. 76).

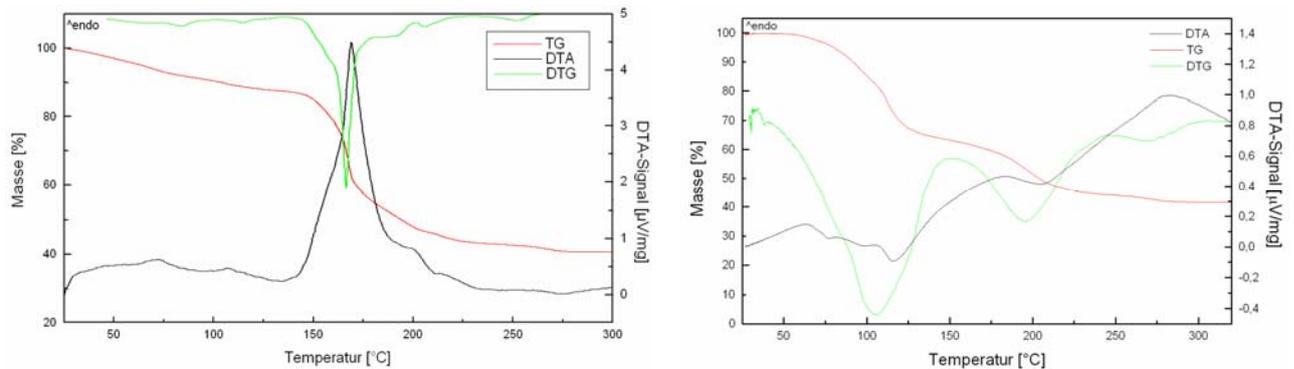


Abb. 76: DTA/TG-Diagramme des thermischen Abbaus von  $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  (links) und  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  (rechts)

Im Hinblick auf die Darstellungsbedingungen beider Verbindungen, welche sich nur geringfügig unterscheiden, ist dieses Ergebnis unerwartet. Ziel weiterer Untersuchungen ist die Aufklärung der thermischen Abbaumechanismen der Verbindungen, da diese Aufschluss für die Synthesekonzeption ähnlicher thermo- und elektrolytischer Verbindungen sein können.

$(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  konnte als Designer-Precursor in einem dreistufigen Prozess eingesetzt werden, mit dem erfolgreich in einem elektronenstrahlgestützten Abscheideverfahren eine Goldstrukturierung auf einem Silicium-Wafer möglich ist. Im ersten Prozessschritt erfolgt die Oberflächenbenetzung des Wafers durch spin coating. Für eine Rotationsbeschichtung muss das Nitrolyiumtetranitrataurat in flüssiger Form vorliegen. Der Vorteil von  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  ist, dass sich die Verbindung in Distickstoffpentoxid, welches gleichzeitig der Reaktionspartner bei der Synthese ist, löst und somit kein weiteres Lösungsmittel verwendet werden muss. Nach der Auftragung erfolgt im zweiten Prozessschritt die Belichtung mit dem Elektronenstrahl eines Rasterelektronenmikroskops. Mit dem Precursor können sowohl Linien- als auch Punkt-Strukturen auf der Silicium-Oberfläche erzeugt werden. Der dritte Schritt der Prozesskette ist die Entwicklung, bei der Reste des nicht-umgesetzten Precursors von der Oberfläche entfernt werden. Nach der Entwicklung, dem Abspülen mit  $\text{HNO}_3$ , blieben strukturierte Elemente sichtbar auf

dem Wafer stehen. Die „geschriebenen“ Strukturen wurden anschließend mit EDX-Analysen auf ihre Zusammensetzung untersucht. Es konnte bewiesen werden, dass auf der Siliciumoberfläche kohlenstofffreie Goldstrukturen abgeschieden werden konnten. Auf dem Wafer waren keine Kontaminationen zu erkennen (Abb. 77).

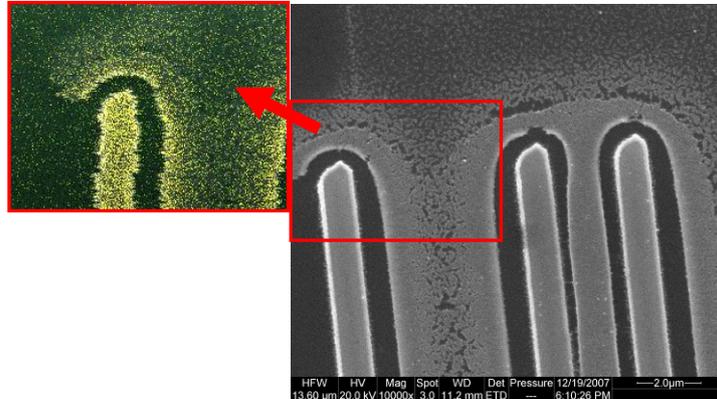
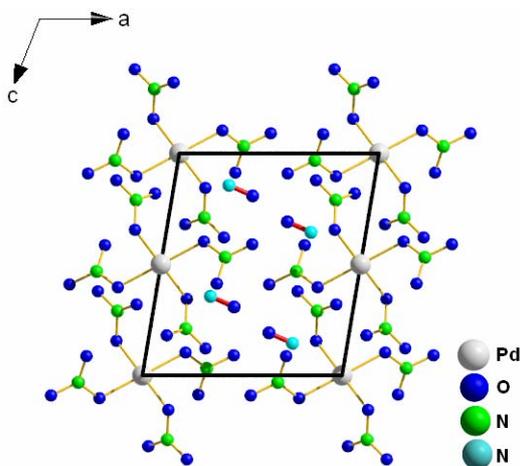


Abb. 77: Linienstrukturen nach dem Spülvorgang (rechts), EDX-Analyse (links)

Abschließend wurde im Rahmen dieser Arbeit ein weiterer Edelmetall-Precursor entwickelt, um zu untersuchen, ob eine Übertragung des Konzeptes der elektronenstrahlinduzierten Abscheidung auf andere Platinmetalle möglich ist. Dabei gelang die strukturelle und thermoanalytische Charakterisierung von  $(\text{NO})_2[\text{Pd}(\text{Au}(\text{NO}_3)_4)]$ . Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$  und setzt sich aus  $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ -Einheiten und linearen  $\text{NO}^+$ -Kationen zusammen. Das  $\text{Pd}^{2+}$ -Ion ist quadratisch planar von vier Sauerstoffatomen umgeben, welche von vier einzähnig angreifenden Nitratgruppen stammen. In der Palladiumverbindung ist das  $\text{NO}^+$ -Ion ausgeordnet.



Tab. 28: Kristallographische Daten von  $(\text{NO})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$

Molmasse	414,46 g/mol
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterparameter	$a = 806,93(9)$ pm $b = 747,31(5)$ pm $c = 917,0(1)$ pm $\beta = 99,37^\circ(3)$
Zellvolumen	$545,64(9)$ Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten	2
Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]	2,523
Goodness of fit	1,083
$R_1; wR_2$ (alle Daten)	0,0215; 0,0442

Abb. 78: Kristallstruktur von  $(\text{NO})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$  (links) und kristallographische Daten (rechts)

## V Ausblick

Mit der Synthese des Goldnitrates  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  wurde erstmals ein goldhaltiger Precursor entwickelt, aus dem thermisch, photochemisch oder durch einen Elektronenstrahl kohlenstofffreie, nanoskaligen Goldstrukturen erzeugt werden konnte. Im Verlauf der Forschungsarbeiten haben sich weitere interessante Fragestellungen und Ansatzpunkte ergeben, die Grundlagen für zukünftige Untersuchungen bilden.

Die Synthese des Precursors  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  muss weiter optimiert werden. Es muss geklärt werden, unter welchen Reaktionsbedingungen sich die Nitryliumverbindung bildet und wann die zweite in diesem System gefundene Phase,  $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ , auftritt. Es bleibt zu prüfen, ob eine Mischphasenbildung gemäß  $(\text{NO})_{1-x}(\text{NO}_2)_x[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  auftritt, und welche Abhängigkeit dabei vom Verhältnis  $\text{N}_2\text{O}_5/\text{Gold}$  besteht. Ein weiterer wichtiger präparativer Aspekt ist die Konzentration des Eduktes  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Bei der Darstellung von  $\text{N}_2\text{O}_5$  entsteht als Nebenprodukt eine gewisse Menge an  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Daher sollte gezielt mit verschiedenen Mischungen von  $\text{N}_2\text{O}_4$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  gearbeitet werden und die Abhängigkeit der gebildeten Produkte vom  $\text{N}_2\text{O}_4/\text{N}_2\text{O}_5$ -Verhältnis untersucht werden. Die Einstellung und Bestimmung der Viskosität der Precursor-Lösungen ist zudem ein entscheidender Faktor und für die Aufklärung der Bildung beider Verbindungen von großer Wichtigkeit.

Ein weiteres Ziel ist das genaue Verständnis der unterschiedlichen Abbaumechanismen von der Nitrylium- und Nitrosyliumverbindung bei thermischer, photochemischer und elektronenstrahlgestützter Zersetzung. Es ist zu klären, warum sich  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  elektronenstrahlinduziert abscheiden lässt, nicht aber  $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ . Hierzu müssen die unterschiedlichen Redox-Eigenschaften von  $\text{NO}^+$  und  $\text{NO}^{2+}$  näher in Betracht gezogen werden. Temperaturabhängige pulverdiffraktometrische Messungen könnten hier Aufklärung verschaffen. Außerdem sollte versucht werden, die auftretenden Intermediate zu isolieren und strukturell und thermisch zu analysieren. Dieses würde auch hilfreich für XPS-Messungen sein, da so Vergleichsspektren erstellt werden könnten. Bei ersten Versuchen dieser Art konnten jedoch keine Ergebnisse erzielt werden.

Die ingenieurwissenschaftlichen Untersuchungen und Anwendungen haben ebenfalls neue Fragen aufgeworfen. So konnte eine gleichmäßige Auftragung der Precursor-Lösungen mit dem spin coating-Verfahren nicht optimal realisiert werden, zumal keine definierten und homogenen Schichtdicken erzeugt und gemessen werden konnten. Daher ist es zunächst nötig, eine Technik für die Schichtdickemessungen der hygroskopischen Verbindungen zu entwickeln, um letztlich die Parameter für den Spin-Coating-Prozess zu verbessern und anzupassen. Außerdem stellt sich die Frage nach der Steuerung und Kontrolle der Reaktion, sowie dem Reaktionsmechanismus bei der elektronenstrahlinduzierten Zersetzung. Es ist zu untersuchen, welche Art von Reaktion während der Belichtung im Rasterelektronenmikroskop abläuft. Erste Vermutungen, die Elektronen des Strahls könnten als Reduktionsmittel fungieren, da sie in der Reaktion das härteste Agens darstellen, konnten in einem Versuch bestätigt werden. Während des Beschusses der Precursor-Lösung mit Elektronen, konnte keine Erwärmung auf der Silizium-Oberfläche gemessen werden. Demnach kann hier auf eine oberflächennahe und elektrische Reduktion geschlossen und somit eine Wärmereaktion ausgeschlossen werden. Die Steuerung der Reaktion und eine definierte Linienbreite bei der Abscheidung konnte zudem noch nicht umgesetzt werden. Die Reaktion setzt sich oftmals in einer schnellen Kettenreaktion in einem großen Radius fort und kann nicht kontrolliert werden. Dieses zieht weitere Untersuchungen mit Variation der Strahl- und Abscheideparameter nach sich.

Der Spülvorgang nach erfolgter Reaktion muss intensiviert werden, um weitere Untersuchungen an den „geschriebenen“ Strukturen vorzunehmen. Dieses könnte zum Beispiel mit Hilfe eines Ultraschallbads erfolgen. Die einzelnen Strukturen sollten abschließend auf ihre Haftfestigkeit überprüft werden. Eine Bestimmung der mechanischen und elektrischen Eigenschaften der Abscheidungen ist für mögliche Anwendungsgebiete unabdingbar. Die in diesem Prozess abgeschiedenen Strukturen könnten erst dann mit metallorganischen, chlorid- und kohlenstoffhaltigen Precursor verglichen werden, die bei den meisten Abscheideprozessen eingesetzt werden. Die im Rahmen dieser Arbeit erzeugten Strukturen lassen eine Verbesserung der elektrischen Eigenschaften erwarten.

Abschließend bleibt die Frage offen, ob das neuartige Verfahren zur Abscheidung von Goldstrukturen mit  $(\text{NO}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  auch generell auf Verbindungen dieser Art übertragbar ist und für eine Abscheidung von Edelmetallen geeignet ist. Ein großer Schritt in diese Richtung wurde bereits mit der Synthese, strukturellen und thermoanalytischen Charakterisierung von  $(\text{NO})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$  unternommen. Dieser Precursor muss oberflächenspektroskopischen Untersuchungen unterzogen und auf seine Tauglichkeit für die Zersetzung im Elektronenstrahl unter Bildung von reinen Palladiumstrukturen analysiert werden.

Diese Ziele sollten in zusätzlichen Analysen weiterverfolgt werden, um neue Konzepte für die Synthesen ähnlicher thermo- und elektrolabiler Precursor zu entwickeln. Das Übertragen des Konzeptes auf weitere Metalle kann für künftige Entwicklungen in der Mikroelektronik von großer Bedeutung sein.

## VI Literatur

- [1] Schatt, W., Worch, H., *Werkstoffwissenschaft*, 9. Aufl., Wiley-VCH-Verlag, **2003**.
- [2] Holleman, A.F., Wiberg, E., *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin, New York, **1995**.
- [3] Hashmi, A. S., Hutchings, G., *Angew. Chem.* **2006**, 118, 8064-8105.
- [4] Haruta, M., *Gold Bull.* **2004**, 37, 27-36.
- [5] Schmid, G., Corain B., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3081.
- [6] Hoffmann-Röder, A., Krause N., *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3, 387.
- [7] Yuan Y., Asakura, K., Kozlova, A. P., Wan, H., Tsai, K., Iwasawa Y., *Catal. Today* **1998**, 44, 333.
- [8] Mathieson, T. J., Langdon, A. G., Milestone, N. B., Nicholson, B. K., *Chem. Commun.* **1998**, 371.
- [9] Schubert, M. M., Hackenberg, S., van Veen, A. C., Muhler, M., Plzak, V., Behm, R. J., *J. Catal.* **2001**, 197, 113.
- [10] Schubert, M., Plzak, V., Garche, J., Behm, R. J., *Catal. Lett.* **2001**, 76, 143.
- [11] Lemire, C., Meyer, R., Shaikhutdinov, S., Freund, H.-J., *Angew. Chem.* **2004**, 116, 121.
- [12] Wickleder, M. S., *Einblicke – Forschungsmagazin der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg*, **2008**, Nr. 48,16-18.
- [13] Gerlach, F., Wickleder, M. S., Büchner, O., Necke, M., Al-Shamery, K., Wich, Th., Luttermann, T., *Chem. Mater.* **2008**, 20(16), 5181-5185.
- [14] Puddephatt, R. J. in *Gold, Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology*, Schmidbauer, Ed. H., Wiley-VCH-Verlag, Chichester, **1999**, 237.
- [15] Karlicek, R. F., Donnelly, V. M., Collins, G. J., *J. Appl. Phys.* **1982**, 53, 1084.
- [16] Doppelt, P., Even, R., Marchi, F. et al., *Proceedings-Electrochemical Society, 2000-13*, **2000**, 112.
- [17] Kuiken, H. K., Mikkers, F. E. P., Wierenga, P. E., *J. Electrochem. Soc.* **1983**, 130, 554.
- [18] Mitscherlich, E., *Pogg. Ann.* **1827**, 9, 623.
- [19] Lenher, V., *J. Am. Chem. Soc.* **1902**, 24, 354.

- [20] Coldwell, W. E., Eddy, L. P., *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 2247.
- [21] Jones, P.G., Schwarzmann, E., Sheldrick, G. M., Timpe, H. , *Z. Naturforsch.* **1981**, 36b, 1050.
- [22] Jones, P. G., Sheldrick, G. M., Schwarzmann, E., Vielmäder, A., *Z. Naturforsch.* **1983**, 38b, 10.
- [23] Jones, P. G., Kraushaar, M., Schwarzmann, E., Sheldrick, G. M., *Z. Naturforsch.* **1982**, 37b, 941.
- [24] Donova, I., Šiftar, J., *Thermochim. Acta* **1994**, 244, 131.
- [25] Schottländer, P., *Liebigs Ann.* **1883**, 217, 312.
- [26] Donova, I., Šiftar, J., *Glasn. Hemic. Technol. Maked.* **1996**, 244, 131.
- [27] Wickleder, M. S., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2112.
- [28] Wickleder, M. S., Büchner, O., *Z. Naturforsch.* **2001**, 56b, 2112.
- [29] Wickleder, M. S., Esser, K., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 911.
- [30] Addison, C.C., Brownlee, G. S., Logan, N., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1972**, 1440.
- [31] Garner, C. D., Wallwork, S. C., *J. Chem. Soc. A* **1970**, 3092.
- [32] Büchner, O., *Diplomarbeit*, Universität zu Köln, **2003**.
- [33] Büchner, O., *Dissertation*, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, **2005**.
- [34] Gerlach, F., Wich, Th., Al-Shamery, K., Luttermann, T., Wickleder, M. S., Necke, M., Schnars, H., Büchner, O., **2007**: Deutsche Patentanmeldung 102007018845.7-45, "*Elektronengestütztes additives Strukturierungsverfahren zur direkten Abscheidung von Metallen*".
- [35] [http://www.gloveboxes.com/images/dwg\\_3.gif](http://www.gloveboxes.com/images/dwg_3.gif), Zugriff: 25.03.**2009**.
- [36] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 3. Aufl. B. G. Teubner, Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden, **2002**.
- [37] H. Krischner, *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*, 3. Aufl. Vieweg Verlag, Braunschweig, Wiesbaden, **1987**.
- [38] A. R. West, *Grundlagen der Festkörperchemie*, 1. Aufl. VCH Verlag, Weinheim, New York, Cambridge, Basel, **1992**.
- [39] Skoog, A. D., Leary, J. J., Hoffstetter-Kuhn, S., Brendel, D., *Instrumentelle Analytik*, Springer Verlag, **1996**, 619.

- [40] E. Hering, R. Martin, M. Stohrer, *Physik für Ingenieure*, 8. Aufl., Springer Verlag, Berlin, **2002**.
- [41] Atkins, P. W., *Kurzlehrbuch Physikalische Chemie*, korrigierter Nachdruck der 1. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, **1996**.
- [42] Praktikumsskript: *Spektroskopie und Strukturaufklärung molekularer Verbindungen*, Universität Oldenburg, AG Al-Shamery, **2008**.
- [43] De Jong, A. M., Niemantsverdriet, J. W., *Surf. Sci.* 233, **1990**, 355.
- [44] Stoe & Cie: *X-RED 1.22 - Programm zur Datenreduktion einschließlich Absorptionskorrektur*, Darmstadt, **2001**.
- [45] G.M. Sheldrick: *SHELXS-97 - Program for the Solution of Crystal Structures*, Göttingen, **1997**.
- [46] G.M. Sheldrick: *SHELXL-97 - Program for the Refinement of Crystal Structures*, Göttingen, **1997**.
- [47] Stoe & Cie: *X-SHAPE 1.06 - Programm zur Optimierung der Gestalt von Einkristallen*, Darmstadt, **1999**.
- [48] Crystal Impact: *Diamond 3.1 - Visuelles Informationssystem für Kristallstrukturen*, Bonn, **1999**.
- [49] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. A* **1990**, A46, C34; A. L. Spek: *Platon – A multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, Utrecht, Niederlande, **2005**.
- [50] Stoe & Cie: *WIN X POW 1.07, Programm zur Bearbeitung von Röntgenpulverdaten*, Darmstadt, **2000**.
- [51] Mettler-Toledo GmbH: *STAR<sup>e</sup> Software 8.1, Software zur Steuerung von DTA/TGA-Geräten und Auswertung von Messdaten*, Schwerzenbach, **2004**.
- [52] *Origin*, Version 4.0, Microcal Software Inc., Northampton, USA, **1995**.
- [53] C-Design 3.0f, FoBasoft GmbH, *Chemisches Zeichenprogramm*, Penzberg, **2000**.
- [54] Chemdraw Ultra 10.0, CambridgeSoft Corporation, *Chemical Structure Drawing Standard*, Cambridge, USA, **2006**.
- [55] *Netzsch Instrumental Software* Version 3.5.
- [56] *Software „Spectra 8.0-A-1“*, R. Unwin, Scientific Instruments Consultants.
- [57] Furniss, B.S., Hannaford, A.J., Smith, P. W., Tatchell, A.R., *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5<sup>th</sup> ed., Longman, London, **1989**, 452.

- [58] Brauer, G, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. II, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1978**.
- [59] Russ, F., Pokorny, E., *Monatsh. Chem.* **1913**, 34, 1027-1061.
- [60] Saint-Claire Deville, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1849**, 28, 527.
- [61] Odet, M., Vignon, L., *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci* **1869**, 69, 1142.
- [62] Weber, R., *J. Prakt. Chem.* **1872**, 6, 342.
- [63] Helbig, D., *Atti. Accad. Naz. Lincel, Cl. Sci. Fis., Mat. Nat., Rend* **1902**, 2, 311.
- [64] Berl, E., Saenger, H. H., *Monatsh. Chem.* **1929**, 53-54, 1036.
- [65] Daniels, F., Bright, A. C., *J. Am. Chem. Soc.* **1920**, 42, 1131.
- [66] Berthelot, M., *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1874**, 21, 53.
- [67] Gruenhut, N. S., Goldfrank, M., Cushing, M. L., Caesar, G. V., *Inorg. Synth.* **1950**, 3, 78.
- [68] Yost, D. M., Russell, H., *Systematic Inorganic Chemistry*, Prentice-Hall, New York, **1944**.
- [69] Grison, E., Eriks, K. und de Vries, J. L., *Acta Crystallogr.* **1950**, 3, 290-294.
- [70] Simon, A., Horakh, J., Obermeyer A., Borrmann, H., *Angew. Chem.* **1992**, 104, 325-327.
- [71] Wilson, W. W., Christe, K., O., *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1631.
- [72] Truter, M. R., Cruickshank, D. W., Jeffrey, G. A., *Acta Crystallogr.* **1960**, 13, 855.
- [73] Kwick, A., McMullan, R. K., Newton, M. D., *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 3754-3761.
- [74] Weishaupt, M., Strähle, J., *Z. Naturforsch.* **1976**, 31b, 554.
- [75] Guntz, A., Martin, F., *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1909**, 5, 1004.
- [76] Guntz, A., Martin, F., *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1910**, 7, 313.
- [77] Misciattelli, P., *Gazz. Chim. Ital.* **1930**, 60, 882.
- [78] Field B. O., Hardy, C. J., *J. Chem. Soc.* **1964**, 4428-4434.
- [79] Addison, C. C., *Chem. Rev.* **1980**, 80, 21-39.
- [80] Schmeisser, M., *Angew. Chem.* **1955**, 67, 493.

- [81] Blackwell, L., King, J., Morris, A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 961, 644.
- [82] Toogood, G. E., Chieh, C., *Can. J. Chem.*, **1975**, 53,831.
- [83] Kaiser, V., Ebinal, S., Menzel, F., Stumpp, E., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1997**, 623, 449–455.
- [84] Colombo, D. G., Young, V. G., Gladfelter, W. L., *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4621.
- [85] Tikhomirov, G., Morozow, I., Znamenkov, K., Kemnitz, E., Troyanov, S., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 269–273.
- [86] Tikhomirov, G., Morozow, I., Znamenkov, K., Kemnitz, E., Troyanov, S., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 872–876.
- [87] Morozov, I. V., Fedorova, A. A., Palamarchuk, D. V., Troyanov, S. I., *Russ. Chem. Bull.* **2005**, 54, 93-98.
- [88] Wilson, A. J. C. (Ed.), *International Tables of X-Ray Crystallography*, Vol. C Kluver Academic Press, Dordrecht, Holland, **1992**.
- [89] Necke, M., *Dissertation*, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, geplante Dissertation, **2009**.
- [90] Bulushev, D. A., Yuranov, I., Suvorova, E. I., Buffat, P. A., Kiwi-Miniker, L., *J. Catal.* **2004**, 224, 8,.
- [91] Christ, V. B., *Handbook of Monochromatic XPS-Spectra – Volume Two: Commercially Pure Binary Oxides*, XPS International LLC, Mountain View, CA, **2005**.
- [92] Mescheder, U., *Mikrosystemtechnik – Konzepte und Anwendungen*, Teubner Verlag, 2. Auflage, **2004**.
- [93] Albers, J., *Kontamination in der Mikrostrukturierung*, Hanser Verlag, **2005**.
- [94] Haight, J., Aylett, M. R., *Laser Microfabrication – Thin Film Processes and Lithography*, Eds. Ehrlich, D. J., Tsao, J. Y., Academic Press, San Diego, **1989**, 453.
- [95] Baum, T.H., Jones, C. R., *Appl. Phys. Lett.* **1985**, 47, 538.
- [96] Baum, T.H., Jones, C. R., *J. Vac. Sci. Technol. B4*, **1986**, 1213.
- [97] Aylett, M. R., Haigh, J., *Extended Abstracts of Materials Research Soc. Symposium*, Boston, **1985**.
- [98] Bunkin, F. V., Grandberg, K. I., Luk'yanchuk, B. S., Perevalova, E.G., Shafeev, G. A., *Sov. J. Quantum Electronics* **1986**, 16, 868.

- 
- [99] Silvis-Cividijan, N., *Electron Beam Induced Nanometer Scale Deposition*, Delft University Press, **2002**, Delft, Niederlande.
- [100] Hoyle, P. C., Ogasawara, M., Cleaver, J. R. A., Ahmed, H., *Appl. Phys. Lett.* **1993**, 63, 3043.
- [101] Folch, A., Tejada, J., Peters, C. H., Wrighton, M. S., *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 66, 2080.
- [102] <http://www.amir.uni-oldenburg.de/37089.html>, Zugriff: 28.04.2009.
- [103] Wich, T., *Dissertation*, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, **2008**.
- [104] Bergmann, L., Schaefer, C., *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Bd. 3, *Optik*, 10. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2004**.
- [105] Vernon-Parry, K. D., *Scanning electron microscopy: an introduction*, *Analysis* 13(4), **2000**, 40-44.
- [106] Niederauer, K., Schäfer, W., *Phys. Unserer Zeit* **1985**, 16(6), 180-190.
- [107] Waser, J., Levy, H. A., Peterson, S. W., *Acta Crystallogr.* **1953**, 6, 661.

## VII Danksagung

**An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mich während meiner Promotion in jeglicher Hinsicht unterstützt haben.**

Zunächst danke ich meinem Doktorvater *Prof. Dr. Mathias Wickleder* für die Bereitstellung dieses interessanten Themas und die hervorragende Betreuung und Unterstützung jeglicher Art während der gesamten Promotionszeit.

*Frau Prof. Dr. Katharina Al-Shamery* danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Für die Messungen am Einkristalldiffraktometer danke ich *Herrn Wolfgang Saak*, *Herrn Detlev Haase* und *Ulf Betke*.

Ich danke dem gesamten *Arbeitskreis Wickleder* für die gute Zusammenarbeit und die netten Gespräche zwischendurch. Auch den ehemaligen Mitgliedern *Dr. Annika Arndt*, *Dr. Makram Ben Hamida* und *Dr. Oliver Büchner* danke ich für die freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis und das sehr nette Arbeitsklima.

Ich danke allen – auch ehemaligen – Mitgliedern der *Arbeitsgruppe Beckhaus* und *Müller* für die gute Zusammenarbeit und netten Unterhaltungen.

*Mandus Necke*, *Tim Luttermann* und *Dr. Thomas Wich* danke ich für die vielen fachlichen Gespräche und die produktive Zusammenarbeit in dem gemeinsamen DFG-Projekt.

*Mareike Ahlers* danke ich für ihre quirlige Art und *Ulf Betke* für seine unglaubliche Auffassungsgabe, beiden danke ich besonders für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Ein spezieller Dank gilt *Nadine Dehnert* für das Durchleben der gemeinsamen „kristallfreien“ Zeit und die netten Gespräche.

*Svetlana Schander* danke ich für die schöne gemeinsame Arbeitszeit und die hilfreichen Gespräche.

*Lars Brandt* danke ich für die gemeinsame Promotionszeit und die tolle Freundschaft.

Ich danke „*dem Bachelor*“ für die Unterstützung bei der Synthese des Dinitrosyliumnitratopalladats.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danke ich für die finanzielle Förderung des Gemeinschaftsprojektes „*Robotergestützte Gold-Nanostrukturierung*“.

Dem *Deutschen Akademischen Austausch Dienst* danke ich für die finanzielle Unterstützung durch ein Auslandsstipendium in Australien.

Ich danke der *Junk group* für die unvergessliche (Arbeits-) Zeit in Australien!

Mein größter Dank jedoch gilt *meiner Familie*, ohne deren Unterstützung während des gesamten Studiums diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Meinen Eltern *Angelika* und *Wolfgang* danke ich für die fortwährenden aufmunternden Worte in allen Lebenslagen und ihre liebevolle Unterstützung.

*Yasmin* danke ich für das Korrekturlesen der Arbeit und dafür, dass sie meine große Schwester ist. *Jan* danke ich für die lange Freundschaft und die gemeinsame Leidenschaft für den Fußball.

Letztlich möchte ich mich noch bei meinem Freund *Henry* bedanken für die geduldigen Erklärungen ingenieurwissenschaftlicher Fragestellungen und die Unterstützung während der gesamten Zeit.

## Erklärung

---

Hiermit versichere ich, dass die von mir vorgelegte Dissertation selbständig verfasst, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit, einschließlich Tabellen, Daten und Abbildungen, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht wurden. Aus dieser Dissertation sind die auf den folgenden Seiten genannten Veröffentlichungen hervorgegangen. Die Dissertation hat weder zu Teilen noch in Gänze einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorgelegen.

## Erklärung

---

Aus der vorliegenden Dissertation sind die folgenden Veröffentlichungen hervorgegangen:

### **Patente:**

F. Gerlach, Th. Wich, K. Al-Shamery, T. Luttermann, M. S. Wickleder, M. Necke, H. Schnars, O. Büchner, **2007**: "Elektronengestütztes additives Strukturierungsverfahren zur direkten Abscheidung von Metallen", Deutsche Patentanmeldung 102007018845.7-45,  
"Deposition of a metal-containing substance on a substrate", Internationale Patentanmeldung PCT/EP2008/053809.

### **Publikationen:**

F. Gerlach, O. Büchner, M. S. Wickleder: Tetranitratoaurate  $M[Au(NO_3)_4]$  ( $M = K, Ag, NO_2, Rb, NH_4, Cs$ ), *Z. Kristallogr.* **2006**, *Suppl.* 24, 154.

F. Gerlach, M. S. Wickleder, O. Büchner, M. Necke, K. Al-Shamery, Th. Wich, T. Luttermann: Synthesis, characterization and electron beam assisted decomposition of  $(NO_2)[Au(NO_3)_4]$ , *Chem. Mater.* **2008**, 20(16), 5181-5185.

F. Gerlach, M. Necke, K. Al-Shamery, M. S. Wickleder:  $(NO)[Au(NO_3)_4]$ : Synthesis, Crystal Structure, and Thermal Behaviour of a new Gold Precursor, *Inorg. Chem.*, *eingereicht*.

### **Tagungsbeiträge:**

F. Gerlach, O. Büchner, M. S. Wickleder: Tetranitratoaurate  $M[Au(NO_3)_4]$  ( $M = K, Ag, NO_2, Rb, NH_4, Cs$ ), *Gemeinsame Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie und der Deutschen Gesellschaft für Kristallwachstum und Kristallzüchtung*, Freiburg, 03.-06.04.2006.

## Erklärung

---

F. Gerlach, M. S. Wickleder, I. Parchmann: Integration authentischer Forschungsperspektiven in den Chemieunterricht, *23. Fortbildungs- und Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe Chemieunterricht*, Rostock, 07.09.-09.09.2006.

F. Gerlach, M. S. Wickleder: Goldverbindungen mit komplexen Oxo-Anionen als Precursor zur Abscheidung von Goldpartikeln, *9. Norddeutsches Doktorandentreffen der anorganisch-chemischen Institute, Warnemünde*, 05.10.-06.10.2006.

F. Gerlach, M. S. Wickleder: Goldverbindungen mit komplexen Oxo-Anionen als Precursor zur Abscheidung von Goldpartikeln, *13. Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe Festkörperchemie und Materialwissenschaft*, Aachen, 20.9.-22.09.2006.

F. Gerlach, M. S. Wickleder, Th. Wich, T. Luttermann, S. Fatikow, M. Necke, H. Schnars, K. Al-Shamery: Robot-based nanostructuring of gold-deposits, *1. Tagung Centre of Interface Science*, Oldenburg, 17.11.2006.

F. Gerlach, M. S. Wickleder: Tetraammoniumnitrataurat – Ein Precursor zur Abscheidung von Goldpartikeln, *Gemeinsame Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie und der Deutschen Gesellschaft für Kristallwachstum und Kristallzüchtung*, Bremen, 05.-09.03.2007.

F. Gerlach, M. S. Wickleder, M. Necke, K. Al-Shamery, Th. Wich, T. Luttermann: Electron beam assisted decomposition of gold precursors, *11<sup>th</sup> European Conference on Solid State Chemistry*, Caen, FR, 11.09.-13.09.2007.

F. Gerlach, M. S. Wickleder: Complex gold nitrates as precursors for gold structures on surfaces, *AGICHEM 2008, 7th International Conference on Inorganic Chemistry*, Cardiff, UK, 09.-11.04.2008.

F. Gerlach, M. S. Wickleder:  $(\text{NO})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  als Precursor zur Strukturierung von Gold, *Gemeinsame Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie und der Deutschen Gesellschaft für Kristallwachstum und Kristallzüchtung*, Erlangen, 03.-06.04.2008.

## Lebenslauf

### Persönliche Daten

Name: Frauke Gerlach  
Geburtsdatum: 30.12.1981  
Geburtsort: Leer  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Konfession: evangelisch-lutherisch  
Familienstand: ledig

### Schulbildung

08/88 – 06/92 Plytenbergschule Leer, Grundschule  
08/92 – 07/94 Osterstegschule Leer, Orientierungsstufe  
09/94 – 06/01 Ubbo-Emmius-Gymnasium, Leer  
18.06.2001 Abitur

### Hochschule

10/01 – 07/06 Carl von Ossietzky Universität Oldenburg,  
Lehramt Sekundarstufe II, Chemie und Englisch  
06.07.2006 1. Staatsexamen  
08/06 – 06/09 Promotion im Fach Chemie an der Carl von  
Ossietzky Universität Oldenburg  
09/08 – 11/08 Forschungsaufenthalt an der Monash University  
Melbourne, Australien  
26.06.2009 Abschluss der Promotion, Disputation

### Tätigkeiten neben dem Studium

seit 08/06 Wissenschaftliche Assistentin am Institut für  
Reine und Angewandte Chemie der Carl von  
Ossietzky Universität Oldenburg (AG Wickleder)  
02/09 Dozentin für das Lehrerfortbildungszentrum Chemie  
Oldenburg und Bremen; Niedersächsisches  
Landesamt für Lehrerbildung und Schulentwicklung

## Lebenslauf

---

### **Ehrenamtliche Tätigkeiten**

seit 02/06

Ordentliches Mitglied im Institutsrat der Carl von  
Ossietzky Universität Oldenburg

seit 06/97

Mitarbeit in der ev.-luth. Kirchengemeinde Leer  
Mitglied des Gemeindebeirates  
Betreuung von Kinder- und Jugendfreizeiten  
Gestaltung und Organisation des Kindergottes-  
dienstes

### **Stipendium**

09/08 – 11/08

Stipendium für Doktoranden, Deutscher  
Akademischer Austausch Dienst